



HAL
open science

Nouveaux polymères π -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

Quentin Bricaud

► **To cite this version:**

Quentin Bricaud. Nouveaux polymères π -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire. Chimie. Université d'Angers, 2008. Français. NNT: . tel-00451124v2

HAL Id: tel-00451124

<https://theses.hal.science/tel-00451124v2>

Submitted on 2 Mar 2010

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.

Nouveaux polymères π -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

Thèse de Doctorat
Spécialité : Chimie Organique

Ecole Doctorale Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

présentée et soutenue publiquement
le 22 octobre 2008
à Angers

par **Quentin BRICAUD**

devant le jury ci-dessous :

A.-J. ATTIAS	Professeur, Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
D. FICHOU	Directeur de Recherche CNRS, CEA Saclay	Rapporteur
L. FONTAINE	Professeur, Université du Maine	Examineur
J. RONCALI	Directeur de Recherche CNRS, Université d'Angers	Directeur de Thèse
A. CRAVINO	Chargé de Recherche CNRS, Université d'Angers	Membre Invité
P. LERICHE	Maître de conférences, Université d'Angers	Membre Invité

Je tiens à remercier le Docteur Patrick Batail, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire d'Angers (CIMA) qu'il dirige.

Ce travail a été réalisé sous la direction du Docteur Jean Roncali, Directeur de Recherche au CNRS, responsable du groupe Systèmes Conjugués Linéaires (SCL), que je remercie pour m'avoir confié ce travail de thèse et m'avoir guidé tout au long de sa réalisation.

Je veux exprimer ma gratitude au Professeur Laurent Fontaine de l'Université du Maine, pour avoir accepté de participer au jury de thèse (et de le présider), ainsi qu'au Docteur Denis Fichou, Directeur de Recherche au CEA Saclay et au Professeur André-Jean Attias de l'Université Pierre et Marie Curie pour avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens à remercier le Docteur Philippe Leriche, Maître de Conférences à l'Université d'Angers, pour son encadrement, et pour les discussions intéressantes que l'on a eu quand j'étais confronté à des difficultés de synthèse.

Je ne veux pas non plus oublier de remercier le Docteur Antonio Cravino, Chargé de Recherche au CNRS, ainsi qu'Olivier Alévêque, Ingénieur d'Etudes au CNRS, pour m'avoir formé à la réalisation et la caractérisation des composants. Travailler avec eux a toujours été un réel plaisir et une expérience enrichissante.

Je tiens à remercier à nouveau, le Professeur Laurent Fontaine, ainsi que Mlle Sandie Piogé de l'Université du Maine, pour l'aide à la caractérisation des polymères par chromatographie d'exclusion stérique. Je remercie aussi le Professeur Anne Bouteville et M. Jérôme Garnier de l'ENSAM d'Angers, pour l'assistance lors des mesures d'épaisseur des dispositifs.

Merci également au Professeur Pierre Frère, Professeur à l'Université d'Angers, et au Docteur Philippe Blanchard, Directeur de Recherche au CNRS, pour tous les conseils qu'ils ont pu me prodiguer tout au long de ces années de thèse.

Je n'oublie pas non plus les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce sujet, qu'elles se voient ici remercier.

Un merci plus particulier à Jean-Yves Balandier, devenu belge malgré lui (il faut dire que le Délirium a grandement aidé... Surtout ne baisse pas le coude et ressers toi à notre santé !), à Noémie Hergué (soutien officiel, sauf en dernière année malheureusement, et animatrice vedette de « Radio Ragots »), à Bertrand Chesneau (attention, te presse pas trop !) et à Lionel Sanguinet (arrête la chimie si tu travailles comme tu bricoles, il y a trop de risques).

Félicitations à eux pour avoir supporté mes (trop ?) nombreux coups de gueule et ma franchise, mais que voulez-vous, on n'a rien sans rien !

Je remercie ceux avec qui j'ai passé beaucoup de temps au labo : Sandrine Karpe (merci à elle pour sa très grande gentillesse), Charlotte Mallet (qui, pour échapper à ma soutenance, a préféré partir en Ecosse, soit disant pour parfaire son anglais) et Emilie Ripaud (la plus grande fan française de Rafael Nadal), « *Coooooin !!* » à elles-deux, Laurent Pouchain, avec qui j'ai partagé le bureau pendant deux ans, et pour finir une mention spéciale à David Canevet, le Gentleman du Déménagement, pour sa relecture attentive et efficace.

Sans oublier tous les autres...

Je tiens à associer à ces remerciements, la Région des Pays de la Loire pour avoir financé ce sujet de thèse.

Enfin, je ne peux pas oublier de remercier chaleureusement ma famille pour m'avoir soutenu tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que mes amis pour tous les bons (et trop courts !) moments passés dans le Sud-Ouest à se ressourcer (ou pas !).

À mon grand-père Maurice.

Introduction	1
Chapitre 1 – Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques	4
1. Généralités sur l'énergie solaire	5
2. Principes de la conversion photovoltaïque	6
2.1. Cellules photovoltaïques inorganiques	7
2.2. Cellules photovoltaïques organiques	9
3. Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques.....	11
4. Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque.....	12
5. Structures des cellules photovoltaïques organiques de type hétérojonction.....	13
5.1. Cellules bicouches	13
5.2. Cellules Grätzel.....	15
5.3. Les cellules de type réseaux interpénétrés	16
6. Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque	17
6.1. Matériaux Accepteurs	18
6.2. Matériaux Donneurs	19
6.2.1. Petites molécules.....	19
6.2.1.1 Phthalocyanines.....	20
6.2.1.2. Pentacène.....	20
6.2.1.3. Oligothiophènes	22
6.2.1.4. Triphénylamines	23
6.2.2. Polymères π -conjugués.....	24
6.2.2.1. Poly(<i>p</i> -phénylènevinylène) (PPV).....	25
6.2.2.2. Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV).....	25
6.2.2.3. Polythiophènes (PT).....	26
6.2.2.4. Polymères faible gap	28
7. Problématique et enjeux du travail	34
Références bibliographiques	35
Chapitre 2 – Synthèse et propriétés de polymères à base de 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophène	40
1. Introduction.....	41

2. Synthèse	42
2.1. Synthèse des terthiophènes	42
2.2. Polymérisation	43
3. Caractérisations et propriétés des polymères synthétisés	45
3.1. Analyse RMN	45
3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	46
3.3. Analyse de masse par spectrométrie Maldi-TOF.....	48
3.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	49
3.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	50
3.6. Voltampérométrie cyclique	50
4. Elaboration de dispositifs électroniques.....	52
4.1. Transistors organiques à effet de champ (OFET).....	52
4.2. Cellules photovoltaïques	56
4.2.1. Cellules de type réseaux interpénétrés	57
4.2.2. Cellules bicouches.....	63
5. Conclusion.....	64
Références bibliographiques	66

Chapitre 3 – Polythiophènes régio-réguliers substitués par des chaînes oligo(oxyéthylène)

1. Introduction.....	68
2. Polythiophènes régio-réguliers	69
3. Synthèse des polymères POHT et PDHT.....	72
4. Caractérisations et propriétés des polymères	75
4.1. Analyse RMN	75
4.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	79
4.3. Spectrométrie de masse Maldi-TOF.....	81
4.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).....	83
4.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	84
4.6. Voltampérométrie cyclique	85
5. Elaboration de cellules photovoltaïques hétérojonctions dérivées de polythiophènes substitués par des chaînes oligo(oxyéthylène).....	86
5.1. Cellules de type réseaux interpénétrés.....	86
5.2. Cellules hétérojonctions bicouches.....	91
6. Conclusion.....	94
Références bibliographiques	96

Chapitre 4 – Polymères faible gap Donneur/Accepteur contenant le motif cyanovinylène	98
1. Introduction.....	99
2. Synthèse des polymères D/A	105
3. Caractérisations et propriétés des polymères	107
3.1. Analyse de masse par spectrométrie Maldi-TOF.....	107
3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	108
3.3. Voltampérométrie cyclique	111
4. Elaboration de cellules photovoltaïques	113
5. Stabilité à l'air	115
6. Conclusion	116
Références bibliographiques	118
Conclusion	120
Annexe expérimentale.....	123

Introduction

Face à l'augmentation des besoins énergétiques mondiaux, à l'épuisement prévisible des ressources d'énergies fossiles et à la dégradation globale de l'environnement, le développement de sources d'énergie respectueuses de l'environnement est nécessaire.

Une des solutions consiste à développer des sources d'énergie renouvelable bon marché. Parmi elles, l'énergie photovoltaïque qui consiste en la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique est une des plus prometteuses et fait l'objet d'intenses recherches. Contrairement à d'autres énergies renouvelables (issues du vent, de la biomasse, de l'eau...), l'énergie solaire est disponible partout sur le globe avec plus ou moins d'intensité.

A l'heure actuelle, la quasi-totalité des cellules photovoltaïques commerciales utilisent le silicium cristallin comme matériau actif. Les rendements de ce type de cellules sont compris en moyenne entre 10 et 20% selon la nature du silicium utilisé. Toutefois le silicium mono- et polycristallin présente plusieurs inconvénients liés à un coût de production élevé, à une disponibilité parfois limitée et au caractère rigide et cassant du matériau.

Dans ce contexte, la recherche sur les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques connaît un développement considérable. A l'inverse des cellules à base de silicium, les cellules solaires organiques (CSO) peuvent être fabriquées sur des substrats flexibles de grandes dimensions (films polymères, textiles) par des techniques peu coûteuses (encres ou peintures). A l'heure actuelle, les rendements de conversion les plus élevés (de l'ordre de 5%) ont été obtenus à partir de cellules de type réseaux interpénétrés (« *bulk heterojunction* ») fabriquées à partir de poly(3-hexylthiophène) régio-régulier (P3HT) et de dérivés du fullerène C₆₀.

Le P3HT pose cependant un certain nombre de problèmes liés au coût de sa synthèse et de sa purification et au contrôle de sa structure. De plus, les meilleurs rendements de conversion obtenus (~5%) sont proches de la limite physique imposée par les propriétés électroniques intrinsèques du P3HT (environ 6%). Il apparaît donc nécessaire de développer des nouveaux matériaux présentant une stabilité et des propriétés électroniques optimisées (potentiel d'oxydation élevé, forte mobilité des charges, coefficient d'absorption élevé et couverture optimale du spectre d'irradiance solaire).

Ce travail de thèse porte sur la synthèse de nouveaux polymères conjugués semi-conducteurs et sur la caractérisation de leurs performances en tant que matériaux actifs dans des dispositifs photovoltaïques.

Après une première partie consacrée à un bilan sur l'état actuel du développement des cellules solaires organiques (principe de fonctionnement, différentes architectures, matériaux actifs employés...), le second chapitre portera sur la synthèse et l'utilisation d'une série de poly(3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophènes), polymères intrinsèquement régio-réguliers, présentant l'avantage d'une synthèse facile à mettre en œuvre.

Le troisième chapitre traitera de la synthèse et de l'utilisation de polymères régio-réguliers analogues des poly(3-alkylthiophènes) dont les chaînes alkyles ont été remplacées par des chaînes comportant des fonctions éther susceptibles de contribuer à améliorer l'auto-organisation du polymère à l'état solide.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre sera consacré à la synthèse de polymères Donneur/Accepteur (D/A), obtenus par condensation basique de Knoevenagel, méthode simple qui présente l'avantage de ne faire intervenir aucun dérivé métallique, et qui s'inscrit donc dans une approche de chimie propre, soucieuse de l'environnement. De plus, les polymères D/A ont généralement des largeurs de bande interdite réduites, ce qui se traduit par une extension du spectre d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et donc une meilleure adéquation avec le spectre d'émission solaire.

Chapitre 1
Généralités sur les cellules photovoltaïques organiques

1. Généralités sur l'énergie solaire

L'énergie solaire reçue à la surface de la Terre est de l'ordre de $1,75 \cdot 10^{14}$ kJ par seconde soit l'équivalent de $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par an. Cette énergie correspondait à 10000 fois la consommation énergétique mondiale en 2000. L'irradiance solaire, c'est-à-dire le flux énergétique incident (par unité de surface), à la surface de la Terre varie entre 0 et 1000 W.m^{-2} . Cette valeur dépend entre autre de la position géographique, de l'altitude et des conditions climatiques. En dehors de l'atmosphère, l'irradiance est de l'ordre de 1400 W.m^{-2} . L'affaiblissement du flux incident au passage de l'atmosphère est provoqué par la diffusion, la réflexion et l'absorption par les particules présentes dans l'atmosphère (ozone, oxygène, eau...). Pour traduire cet affaiblissement, un coefficient spécifique, nommé « nombre de masse » AM (ou Air Mass) a été introduit.

On définit par la condition AM0, l'intensité lumineuse au dessus de l'atmosphère pour une incidence normale (où la puissance est de l'ordre de 1400 W.m^{-2}). AM1 correspond aussi à une incidence normale mais lorsque la lumière atteint la surface terrestre. AM1.5 correspond aux conditions dans lesquelles la lumière arrive à la surface de la Terre avec un angle incident de $48,2^\circ$ par rapport au zénith (Fig. 1.1). Excepté AM0, on définit donc les conditions de masse d'air en fonction de l'angle incident θ des rayons lumineux par rapport au zénith, par la relation $AM(x) = 1 / \cos\theta$.

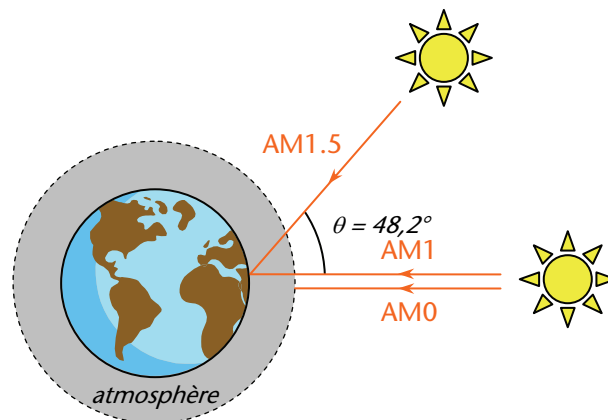


Fig. 1.1 Schéma de principe de la norme « Air Mass »

La figure 1.2 montre le spectre d'émission solaire dans les conditions AM0 et AM1.5. On peut remarquer une diminution assez sensible de l'irradiance aux alentours de 500 nm et

dans l'ultraviolet liée à l'ozone. Les bandes au-delà de 500 nm sont attribuables pour la plupart à l'effet de l'eau présente dans l'atmosphère.

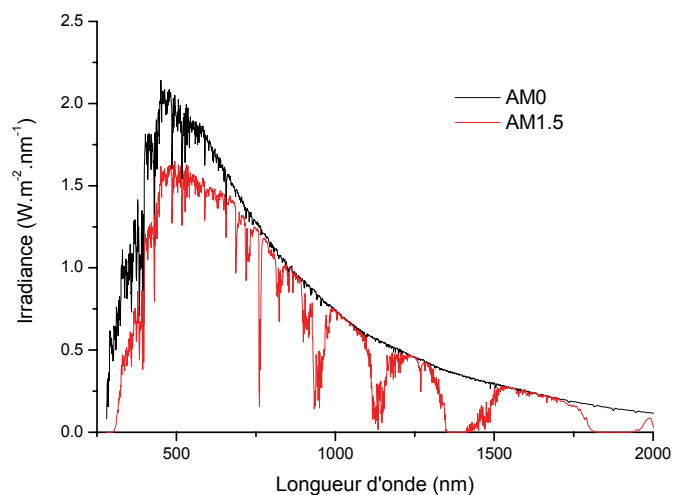


Fig. 1.2 Spectres d'émission solaire sous AM0 (en noir) et AM1.5 (en rouge)

En France, l'énergie lumineuse reçue chaque année correspond à 200 fois la consommation énergétique annuelle du pays (source INES). Sur cette base et face aux besoins énergétiques croissants, le développement de la conversion photovoltaïque, c'est-à-dire la transformation directe de l'énergie solaire en électricité, semble une solution d'avenir.

Pour donner un ordre d'idée, la couverture de 7,6% de la surface du Sahara par des panneaux photovoltaïques (PV), ayant un rendement de 10%, permettrait de fournir la moitié des besoins mondiaux en énergie en 2030 (consommation extrapolée à 2.10^{16} kJ) (d'après une conférence de N. S. Sariciftci).

2. Principes de la conversion photovoltaïque

L'effet photovoltaïque, qui consiste en la production d'énergie électrique à partir d'énergie lumineuse a été découvert en 1839 par Antoine Becquerel. Le premier dispositif photovoltaïque date de 1883,¹ mais c'est en 1954 qu'a réellement débuté l'évolution de la conversion photovoltaïque avec le développement par les Laboratoires Bell d'une cellule solaire « réellement efficace » à base de silicium.²

2.1. Cellules photovoltaïques inorganiques

A l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photoconversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient de distinguer plusieurs types de cellules inorganiques :

- Les cellules à base de silicium

On distingue au sein même de cette famille, plusieurs types de cellules utilisant des « qualités » de silicium différentes. Les cellules à base de silicium monocristallin présentent des rendements de photoconversion importants (de l'ordre de 25 %) mais ont pour inconvénient un coût élevé à cause du procédé de fabrication et de purification du silicium utilisé. Le silicium à l'état brut est fondu pour donner des lingots (généralement obtenus par tirage selon le procédé Czochralski ou par fusion de zone) qui sont découpés avec une scie à fil pour donner des disques (ou wafers), base des cellules.

Les cellules à base de silicium polycristallin offrent des rendements inférieurs à la technologie précédente (de l'ordre de 20%) mais présentent un coût de fabrication moindre, ce qui grâce à ce bon rapport qualité/prix, en font les cellules les plus utilisées.

Le silicium amorphe (hydrogéné) est aussi utilisé, mais les cellules à base de ce matériau présentent des rendements plus faibles qu'avec le silicium mono ou polycristallin. Son coût de fabrication plus faible en fait un candidat intéressant pour des applications peu voraces en énergie (montre, calculatrice, chargeur de batterie...) mais aussi pour des applications de puissance (modules installés sur les toitures). Enfin, il existe des cellules utilisant le silicium en ruban (silicium fondu sur un ruban souple). Cette technologie évite la perte de silicium que l'on rencontre dans le cas de la découpe des lingots de silicium monocristallin.

- Les cellules à base d'arséniure de gallium (GaAs)

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules de « type III-V » dont le composant principal est l'arséniure de gallium (sous sa forme mono ou polycristalline). Ces cellules offrent de hauts rendements de photoconversion (de l'ordre de 18 à 25%). De l'autre côté, les cellules multijonctions (de type GaInP/GaAs/Ge) qui constituent les cellules les plus efficaces. Ces dispositifs à multijonctions développent des rendements de l'ordre de 32% mais présentent un coût très élevé qui limite leur utilisation à certains domaines comme l'aéronautique. La société

Spectrolab a obtenu fin 2006, une efficacité de 40,7% pour un dispositif multijonctions (avec concentrateur) à base d'arséniure de gallium.

- Les cellules CIS ou CIGS

Les premières sont composées de diséléniure de cuivre et d'indium (CuInSe_2) et les deuxièmes font intervenir en plus du gallium. Ces matériaux sont stables sous rayonnement et ont de très bonnes propriétés d'absorption. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication.

- Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)

L'avantage de ces cellules réside dans la forte absorption du tellure de cadmium, cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie. Les meilleures cellules à base de CdTe présentent des rendements de photoconversion de l'ordre de 17%.

Depuis 1993, Green publie régulièrement un récapitulatif des meilleurs efficacités confirmées des cellules photovoltaïques. Le tableau 1.1 reprend une partie des résultats obtenus jusqu'à maintenant pour les cellules photovoltaïques inorganiques.³

Tableau 1.1 Efficacités confirmées de cellules photovoltaïques inorganiques (illumination 1000 W.m^{-2} sous AM1.5)

Composition des cellules photovoltaïques	Efficacité (%)
<i>Silicium monocristallin</i>	24.7 ± 0.5
<i>Silicium polycristallin</i>	20.3 ± 0.5
<i>Silicium amorphe</i>	9.5 ± 0.3
<i>GaAs monocristallin</i>	25.1 ± 0.8
<i>GaAs polycristallin</i>	18.2 ± 0.5
<i>GaInP/GaAs/Ge</i>	32.0 ± 1.5
<i>CIGS</i>	18.8 ± 0.6
<i>CdTe</i>	16.5 ± 0.5

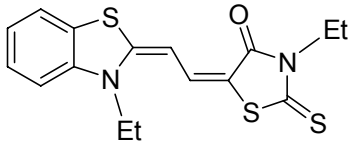
2.2. Cellules photovoltaïques organiques

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable. A ce jour, les meilleurs rendements sont de l'ordre de 5% et sont obtenus pour des cellules utilisant un polymère donneur, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et un matériau accepteur, le (1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6,6) C_{60} (PCBM), analogue soluble du fullerène. Les rendements observés sont très inférieurs à ceux obtenus avec des cellules à base de silicium. Cependant l'utilisation de matériaux organiques permet d'envisager la réalisation de cellules solaires de grandes dimensions sur des substrats flexibles, par des procédés à faible coût (utilisant les matériaux organiques sous forme d'encre ou de peinture par exemple).

Les années 1970 constituent une période de progression importante du développement des cellules solaires organiques, avec une augmentation des rendements de photoconversion relativement conséquente au cours des ans. A titre d'exemple, en 1974, Morel *et al.* réalisent une cellule de type Schottky Aluminium/Phthalocyanine de Magnésium/Argent, qui présente un rendement inférieur à 10^{-3} %.⁴ En 1978, ils remplacent la phthalocyanine par une merocyanine, et obtiennent une cellule offrant un rendement de l'ordre de 0,7%.⁵

Suite à ces travaux, Chamberlain étudie aussi les cellules Schottky à base de merocyanine, en faisant varier la nature des merocyanines utilisées.⁶ Il s'intéresse également aux effets de dopage et montre qu'il est nécessaire d'exposer les cellules à l'air pour observer un effet photovoltaïque. Il montre encore qu'un dopage des cellules avec de l'iode entraîne un accroissement important de l'efficacité de photoconversion.⁷

Tableau 1.2 Rendement d'une cellule Schottky à base de merocyanine en fonction de la nature du dopage (éclairage 11,4 mW.cm⁻² ; AM2)

Dopage	Efficacité (%)	Cellule Al/merocyanine/Au 
<i>Sans</i>	$< 10^{-8}$	
<i>Oxygène (0.5 atm / 10 min)</i>	0.0027	
<i>Vapeur d'eau</i>	0.0150	
<i>Iode</i>	0.0420	

En 1984, Garnier *et al.* réalisent les premières cellules à base de polythiophène. Ces cellules de type Schottky utilisent du poly(3-méthylthiophène) généré de façon électrochimique, et incorporé entre une électrode d'or et une électrode d'aluminium. Sous irradiation de 1 mW.cm^{-2} , les cellules donnent un rendement de l'ordre de 0,01%.^{8,9}

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types (Fig. 1.3) :

- Les cellules de type Schottky (a)

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe à l'interface entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

- Les cellules hétérojonctions de type bicouche (b)

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont mis en contact, formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

- Les cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés (c)

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés.

- Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells) communément appelées cellules Grätzel (d)

Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO_2 , semi-conducteur de type n, recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière, est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox).

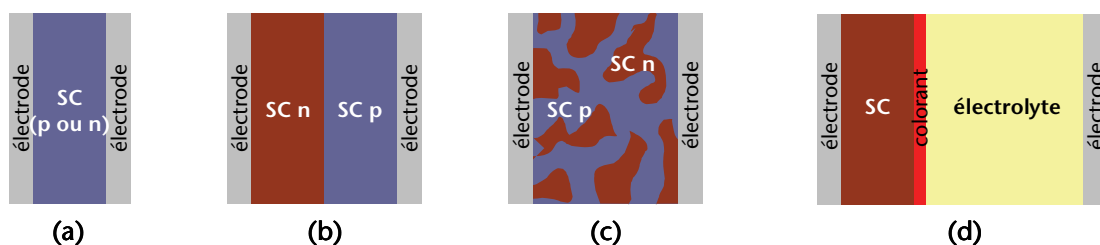


Fig. 1.3 Structures schématiques des différents types de cellules photovoltaïques organiques

Les cellules hétérojonctions seront vues plus en détail par la suite.

3. Processus physiques de la conversion photovoltaïque dans les cellules solaires organiques

Nous détaillerons ici le processus de la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique dans le cas des cellules organiques de type hétérojonction. Elle fait intervenir plusieurs étapes (Fig. 1.4) :

- *l'absorption de photon et la génération d'exciton ❶ :*

Les photons incidents sont absorbés par les matériaux de la couche active. Pour avoir une efficacité maximum, il faut que le matériau actif ait un spectre d'absorption qui couvre au mieux le spectre d'irradiation solaire. L'absorption de photons par le matériau provoque l'excitation des molécules (avec le passage d'un électron de l'état fondamental à l'état excité). Dans cet état excité, la molécule peut se désexciter de manière radiative (fluorescence $S_1 \rightarrow S_0$ ou phosphorescence $T_1 \rightarrow S_0$) ou non radiative. Si tel n'est pas le cas, le photon absorbé donne lieu à un exciton, qui peut conduire à une paire électron-trou.

- *la diffusion de l'exciton ❷ :*

L'exciton créé diffuse dans le matériau. Pour pouvoir conduire ensuite à la génération d'électricité, cet exciton va devoir se dissocier à une interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. Sinon, il va se désexciter de manière radiative ou non radiative. La durée de vie d'un exciton est limitée et varie d'un matériau à l'autre. Sa longueur de diffusion varie de 5 à 20 nm en fonction de la nature du matériau et de la présence ou non de pièges dans le matériau.

- *la dissociation de l'exciton ❸ :*

La dissociation des excitons en charges libres nécessite un champ électrique fort. Un tel champ peut être obtenu en appliquant une tension externe ou grâce à la différence de potentiel rencontrée à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux énergétiques différents, induisant un champ électrique local. Si l'exciton atteint cette interface, sa dissociation peut alors être observée.

- *le transport de charges et leur collecte ❹ :*

Les charges libres créées migrent à travers les matériaux actifs. Lors du transport, les charges peuvent se recombiner. Les charges ayant atteint les électrodes y sont collectées, générant ainsi un courant électrique. La mobilité des porteurs de charge doit être importante pour avoir une bonne efficacité de cellule. Dans le cas des polymères conjugués, la mobilité des porteurs de charge est assez faible ce qui nécessite d'utiliser des dispositifs de faible

épaisseur. L'efficacité de la collecte de charges dépend, entre autres, de la nature de l'électrode utilisée (adéquation entre les niveaux d'énergie du métal et du semi-conducteur).

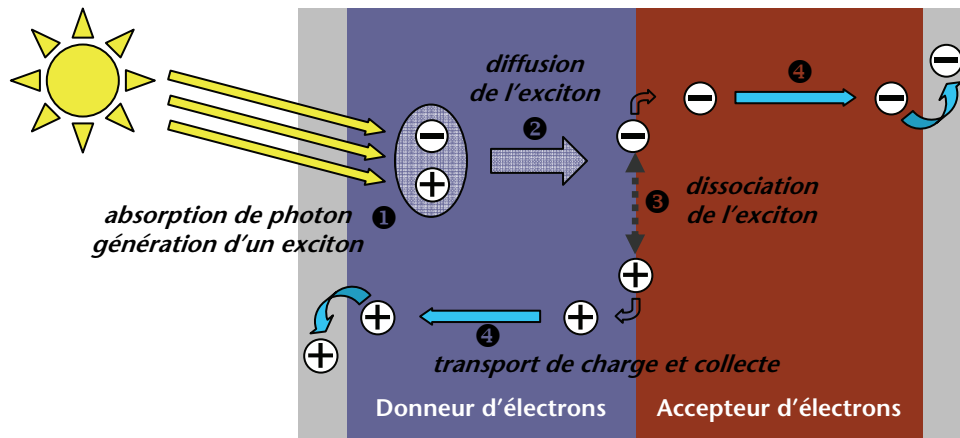


Fig. 1.4 Schéma du fonctionnement général d'une CSO

4. Caractéristiques physiques d'une cellule photovoltaïque

Pour chaque dispositif photovoltaïque, les caractéristiques densité de courant-tension $J = f(V)$ sont enregistrées dans l'obscurité et sous éclairage.

- *Effet de rectification dans l'obscurité :*

Dans l'obscurité, la cellule se comporte comme une diode. Initialement, il n'y a pas de courant et à partir d'une certaine tension appliquée, le courant augmente sensiblement. La caractéristique $J = f(V)$ dans l'obscurité présente donc un effet rectifiant non symétrique.

- *Sous éclairage :*

Quand la cellule est éclairée, des photons sont absorbés dans le matériau actif et le processus de conversion photovoltaïque a lieu. La cellule délivre alors un courant. Les courbes densité de courant en fonction de la tension $J = f(V)$ permettent de déterminer les paramètres suivants :

- V_{oc} : tension en circuit ouvert à courant nul
- J_{sc} : densité de courant de court-circuit à tension nulle

- V_{\max} et J_{\max} : la tension et le courant correspondant à la puissance maximum susceptible d'être fournie par la cellule : $P_{\max} = V_{\max} \times J_{\max}$
- FF : le facteur de remplissage (ou facteur de forme) correspondant au rapport des aires des deux rectangles représentés sur la figure 1.5 et qui permet d'évaluer la qualité de la caractéristique $J = f(V)$
- η : rendement de conversion photovoltaïque qui s'exprime par le rapport entre la puissance délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_i)

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

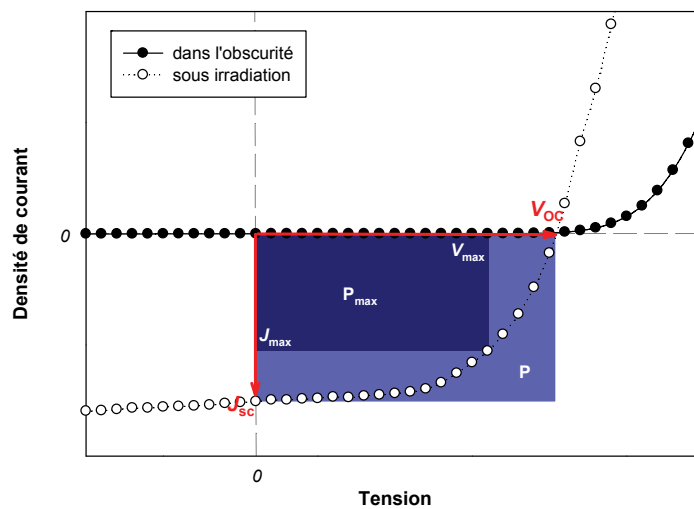


Fig. 1.5 Caractéristiques $J = f(V)$ et paramètres photovoltaïques

5. Structures des cellules photovoltaïques organiques de type hétérojonction

Il existe plusieurs structures de cellules de type hétérojonction : les cellules bicouches, les cellules Grätzel et les cellules de type réseaux interpénétrés.

5.1. Cellules bicouches

Dans ce type de cellule, le matériau donneur d'électrons et le matériau accepteur sont organisés en couches distinctes (Fig. 1.6). De nombreux composés organiques peuvent être utilisés, aussi bien pour le matériau donneur que pour le matériau accepteur. Cependant, ce système a pour inconvénient de présenter une surface de contact restreinte

entre le donneur et l'accepteur, ce qui implique que le nombre d'excitons dissociés sera limité. Lors de l'absorption de photon, l'exciton formé doit migrer jusqu'à cette interface (pour pouvoir se dissocier et générer des charges). Or, la longueur de diffusion de l'exciton est généralement de l'ordre de 5 à 20 nm, ainsi seuls les excitons créés à cette distance de l'interface vont pouvoir se dissocier, ce qui limite les rendements de photoconversion.

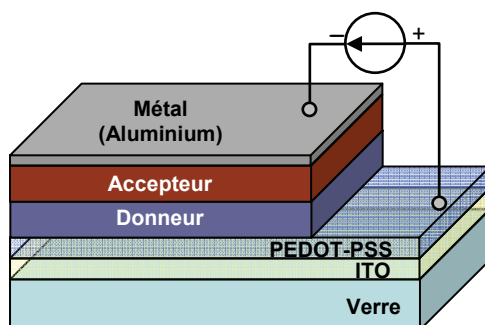
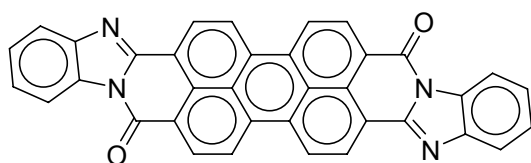
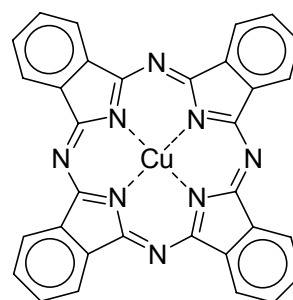


Fig. 1.6 Schéma d'une CSO de type bicouche

En 1986, Tang réalise la première cellule photovoltaïque bicouche tout organique à haut rendement de photoconversion.¹⁰ Cette cellule utilisant le 3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole PTCBI (comme accepteur d'électrons) et une phthalocyanine de cuivre CuPc (comme donneur d'électrons) a donné presque 0,95% de rendement (illumination $75\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, AM2). Chacun de ces deux composés présente un système d'électrons π -conjugués nécessaire à la création et au transport de charges.



3,4,9,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole



phthalocyanine de cuivre

En 2001, Peumans et Forrest réalisent une cellule bicouche composée aussi de phthalocyanine de cuivre, mais dans laquelle le pérylène est remplacée par du C_{60} . Ils obtiennent un rendement de 3,6% (illumination $150\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour une cellule de 1mm^2 .¹¹

5.2. Cellules Grätzel

Les cellules Grätzel, du nom de leur concepteur,¹² (ou cellules sensibilisées par un colorant) ont un fonctionnement différent de celui décrit précédemment. Les fonctions d'absorption des photons et du transfert de charges y sont différenciées ; la partie qui permet d'absorber la lumière est un colorant (appelé sensibilisateur S) situé à l'interface entre un semi-conducteur (SC) de type n (dioxyde de titane TiO_2) et un électrolyte (système redox, généralement I^-/I). Lors de l'absorption d'un photon, le sensibilisateur passe de son état fondamental à l'état excité ($S_0 \rightarrow S^*$) et est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du SC de type n. L'électron injecté traverse la couche de SC pour rejoindre le circuit externe et générer le courant. Le sensibilisateur (alors sous la forme S^+) retourne à son état fondamental par l'échange trou/électron avec le système redox qui s'oxyde. Le système redox donne alors sa charge à la contre-électrode, ce qui lui permet de revenir aussi à son état fondamental.

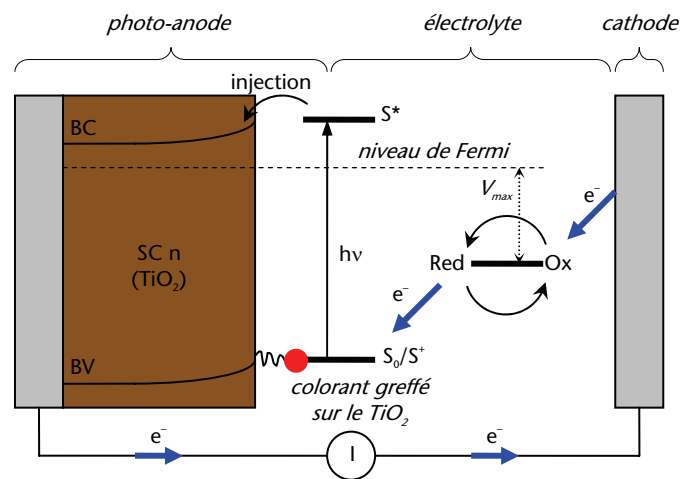


Fig. 1.7 Schéma de principe d'une cellule Grätzel

Actuellement, des rendements supérieurs à 11% (dans les conditions standards d'illumination AM1.5) ont été obtenus à partir de cellules utilisant des complexes de ruthénium comme colorant.¹³ A cause du coût élevé des complexes de ruthénium mais aussi de leur toxicité, certains groupes travaillent au développement des cellules à colorant organique sans métaux.^{14,15} Ces cellules développent des rendements de 5 à 8%.

5.3. Les cellules de type réseaux interpénétrés

Comme son nom l'indique, une cellule de type réseaux interpénétrés est une cellule dans laquelle le donneur et l'accepteur sont mélangés intimement (Fig. 1.8). La surface de contact entre le donneur et l'accepteur est ainsi plus étendue. De ce fait, la quasi-totalité des excitons sont à une distance telle de l'interface qu'ils vont pouvoir se dissocier. Cela a pour effet d'augmenter considérablement l'efficacité des cellules photovoltaïques. Ce type de structure permet cependant une recombinaison des charges plus importante à cause de l'interface accrue entre le donneur et l'accepteur et ce problème reste encore en suspens.

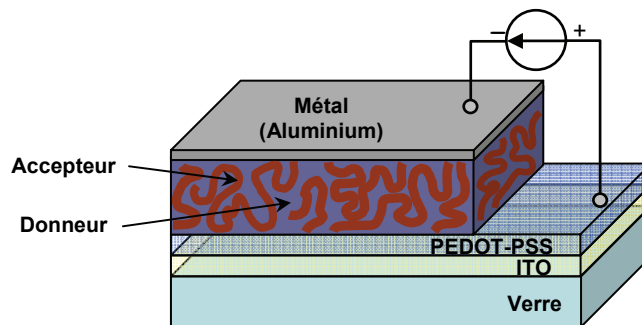


Fig. 1.8 Schéma d'une CSO de type réseaux interpénétrés

En 1992, le groupe d'Heeger a montré un transfert d'électrons photoinduit entre le poly(p -phénylènevinylène) (PPV) et le fullerène (C_{60}).¹⁶ Ce processus, schématisé sur la figure 1.9, est la base des cellules solaires de type réseaux interpénétrés.

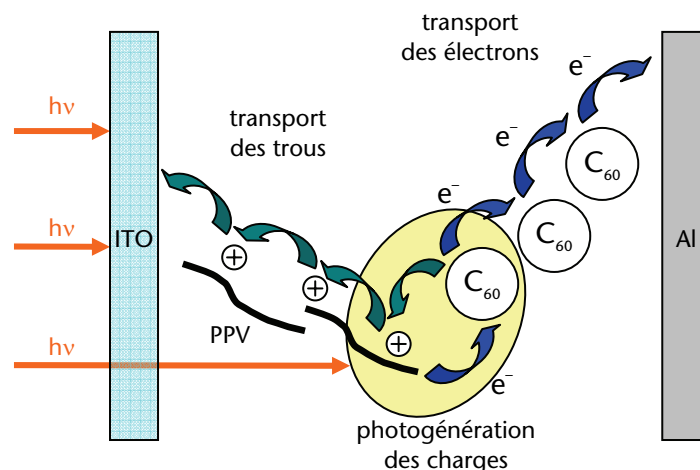


Fig. 1.9 Photogénération des charges dans une CSO de type réseaux interpénétrés

Dans le cas des CSO, les meilleurs rendements de photoconversion sont sans conteste obtenus avec des cellules de type réseaux interpénétrés ; ce type de structure peut faire

intervenir des mélanges « petite molécule/petite molécule », « petite molécule/polymère » ou « polymère/polymère ». Les cellules de type réseaux interpénétrés « petite molécule/petite molécule » sont encore peu répandues et continuent à poser des problèmes en raison de la trop forte cristallinité des matériaux employés. En effet, les matériaux ont tendance à se déposer en îlots distincts et la mobilité des charges s'en trouve réduite.

Les structures bicouches et réseaux interpénétrés présentent des inconvénients majeurs : dans le cas des cellules bicouches, tous les excitons créés ne se dissocient pas (chemin à parcourir pour arriver au site de dissociation plus important que la longueur de diffusion) et dans le cas des cellules de type réseaux interpénétrés, les charges libres formées après dissociation des excitons peuvent se recombiner facilement (possibilité de rencontrer une charge opposée lors de la migration jusqu'à l'électrode de collecte). Ces aspects impliquent donc une efficacité de photoconversion réduite. Il en ressort que pour une cellule de type hétérojonction, la structure idéale correspondrait à celle présentée sur la figure 1.10. En effet, chaque exciton formé est à une distance de l'interface donneur/accepteur inférieure à sa longueur de diffusion et peut donc après migration à cette interface se dissocier.

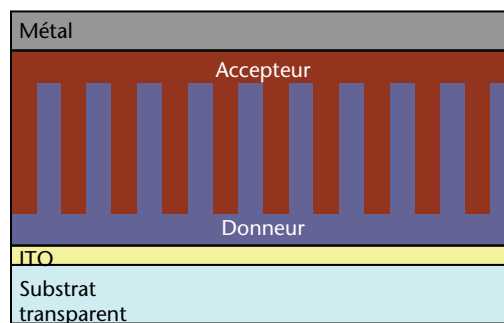


Fig. 1.10 Schéma d'une CSO « idéale »

6. Matériaux organiques actifs pour la conversion photovoltaïque

Il existe de nombreux matériaux semi-conducteurs organiques utilisés pour des applications photovoltaïques. Il convient cependant de distinguer deux types de matériaux : les matériaux donneurs d'électrons (type p) et les matériaux accepteurs d'électrons (type n).

6.1. Matériaux Accepteurs

Un des accepteurs d'électrons les plus employés aujourd'hui est le fullerène C_{60} . Il a l'avantage de présenter des mobilités élevées ($1\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),¹⁷ mais l'inconvénient d'être assez peu soluble ce qui limite son utilisation. Pour permettre d'utiliser des techniques de dépôt en solution, des dérivés plus solubles, comme par exemple le PCBM (ou 1-(3-méthoxycarbonyl)propyl-1-phényl[6,6] C_{61}), ont été développés.¹⁸

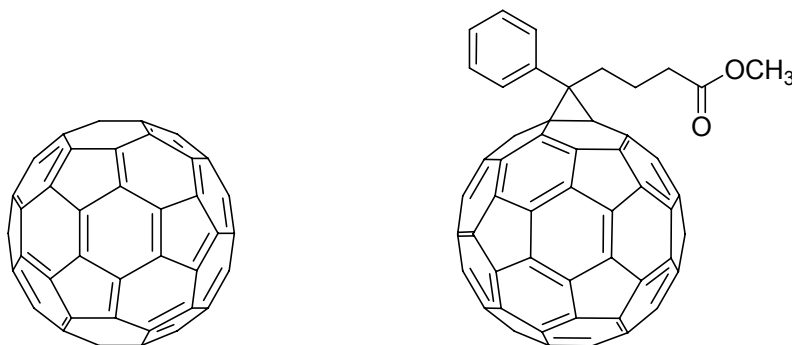


Schéma 1.1 Structures du fullerène C_{60} (à gauche) et du [60]PCBM (à droite)

Des dérivés du fullerène C_{70} sont aussi employés. Leur incorporation dans des cellules photovoltaïques conduit généralement à des rendements plus importants qu'avec leurs analogues C_{60} . A titre d'exemple, on peut citer en 2003, le travail de Janssen, dans lequel le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV) est utilisé en association avec un [60]PCBM ou un [70]PCBM dans des cellules de type réseaux interpénétrés. Les densités de courant de court-circuit obtenues sont 50% plus élevées dans le cas des cellules incorporant du [70]PCBM que dans le cas des cellules incorporant du [60]PCBM, ce qui conduit à des efficacités plus importantes.¹⁹ Une autre étude, de Mühlbacher,²⁰ utilisant un polymère faible gap montre que les densités de courant de court-circuit obtenues (et les efficacités de cellules) sont aussi plus faibles dans le cas des dispositifs à base de [60]PCBM que dans ceux à base [70]PCBM. L'explication principale à l'augmentation des performances repose sur l'absorption plus étendue dans le domaine du visible du dérivé C_{70} comparé au dérivé C_{60} .

D'autres accepteurs comme les dérivés du pérylène, en particulier le pérylène diimide (PDI) (avec R = chaînes alkyles linéaires ou ramifiées) et le pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique dianhydride (PTCDA) sont également très utilisés. Par exemple, en 1995, Wöhrle réalise une étude sur des cellules bicouches à base de phthalocyanine (comme

matériau donneur) et de dérivés du pérylène, en particulier un PDI avec $R = CH_3$ et le PTCBI (pérylène employé par Tang dans sa cellule bicouche à haut rendement de conversion).²¹ Il étudie les rendements de conversion en fonction de différents paramètres comme, par exemple, la nature du pérylène employé. Il obtient pour des cellules de type bicouche à base de phthalocyanine de cuivre, des rendements de 0,33% en association avec le PDI, et de 0,14% en association avec le PTCBI.

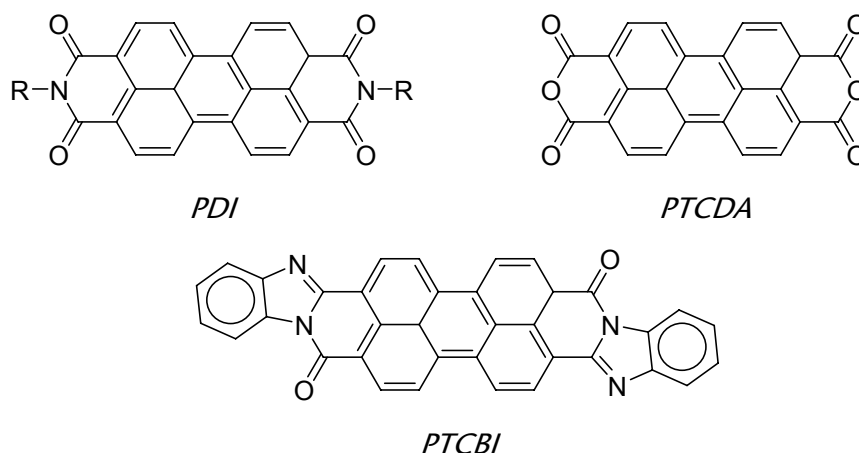


Schéma 1.2 Structures de pérylènes utilisés en tant que matériaux accepteurs

Des polymères peuvent également servir de matériaux de type n dans des cellules photovoltaïques. En 2004, Jenekhe a publié une étude faisant intervenir plusieurs polymères et notamment le BBL (poly(benzimidazobenzophénantroline)).²² Ainsi une cellule bicouche à base de BBL et de poly(*p*-phénylènevinylène) a donné un rendement de conversion de 1,4% (illumination 80 mW.cm^{-2}).

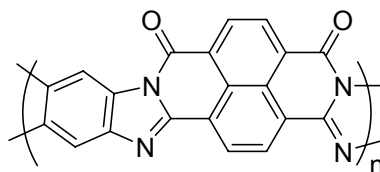


Schéma 1.3 Structure chimique du BBL

6.2. Matériaux Donneurs

6.2.1. Petites molécules

Dans le cas des « petites » molécules conjuguées, de fortes interactions

intermoléculaires facilitent la délocalisation des électrons, ce qui est fortement désirable pour un transport de charge efficace.

6.2.1.1 Phthalocyanines

Une des « petites » molécules les plus employées en tant que matériau donneur est la phthalocyanine de cuivre. Les phthalocyanines ont l'avantage de posséder une bonne stabilité et des hautes mobilités de charges. Leur utilisation comme matériau actif dans des dispositifs photovoltaïques a été très étudiée depuis les années 1980.²³ Les premiers dispositifs incorporant des phthalocyanines étaient de type Schottky. Ainsi, Loutfy a étudié le comportement de cellules Schottky incorporant des phthalocyanines sans métal (H_2Pc) et a montré qu'elles présentaient un fort effet photovoltaïque.^{24,25}

La cellule de Tang (fournissant presque 1% de rendement de conversion) reposait sur une structure bicouche à base de CuPc et de PTCBI ; en 2003, Peumans et Forrest coévaporent le CuPc et le PTCBI pour réaliser une cellule de type réseaux interpénétrés. Le rendement de la cellule obtenue est alors de 1,5%.²⁶

Les cellules à base de phthalocyanine de cuivre présentent des tensions de circuit ouvert V_{oc} généralement inférieures à 0,6V, ce qui limite l'efficacité des dispositifs. Pour faire face à cet inconvénient, d'autres types d'analogues phthalocyanine, à base de bore notamment, ont été développés et évalués en tant que donneur dans des cellules photovoltaïques.²⁷ Les dispositifs ainsi réalisés montrent des tensions de circuit ouvert de l'ordre de 1V.

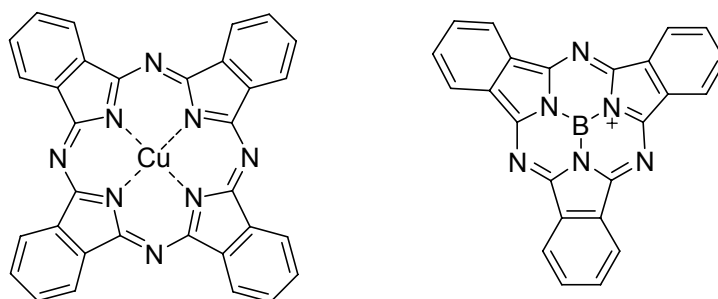


Schéma 1.4 Structure d'une phthalocyanine de cuivre CuPc (à gauche) et d'une subphthalocyanine de bore (à droite)

6.2.1.2. Pentacène

Le pentacène présente une mobilité de charges relativement haute (supérieure à $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$),²⁸ et de ce fait, constitue un semi-conducteur p intéressant comme matériau

actif dans des cellules photovoltaïques.

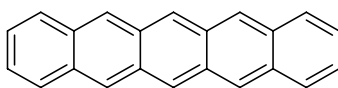


Schéma 1.5 Structure chimique du pentacène

Le pentacène a d'abord été utilisé dans des cellules de type Schottky.^{29,30} En 2004, l'équipe de Kippelen reporte l'utilisation du pentacène dans des cellules bicouches en association avec du C₆₀. Les rendements de conversion obtenus sont assez élevés puisqu'ils sont de l'ordre de 2,7% sous illumination de 100 mW.cm⁻².³¹ Dans le même temps, dans l'équipe de Malliaras, l'effet du traitement thermique sur le rendement de conversion de cellules bicouches pentacène/C₆₀ est étudié.³² Ainsi le rendement passe de 0,45% à 1,07% après recuit des cellules à 200°C.

En 2006, Pandey réalise une cellule toujours à base de pentacène mais en utilisant cette fois un dérivé pérylène diimide comme accepteur.³³ La cellule n'est pas de type bicouche mais de type réseaux interpénétrés, puisque les matériaux sont coévaporés. Elle présente un rendement de conversion de l'ordre de 0,5% sous illumination de 100 mW.cm⁻².

Il convient de noter que récemment des dérivés solubles du pentacène (notamment le bis(triisopropylsilylethynyl)pentacène, TIPS-pentacène) ont été synthétisés et incorporés dans des cellules de type bicouche en combinaison avec du C₆₀.³⁴ Les rendements de photoconversion obtenus sont assez faibles (~0,5%). Grâce à la solubilité de ces dérivés, des cellules de type réseaux interpénétrés ont été réalisées, mais les dispositifs réalisés n'ont pas donné d'effet photovoltaïque. Il semblerait que des adduits PCBM:dérivé-pentacène se soient formés et que les niveaux énergétiques de ces derniers empêchent la dissociation des excitons.

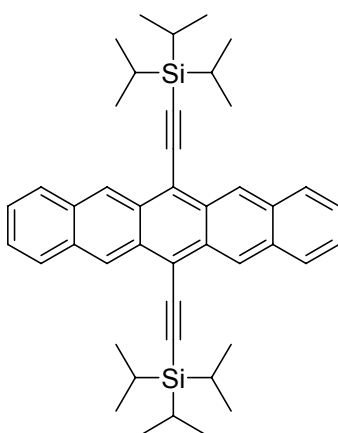


Schéma 1.6 Structure du bis(triisopropylsilylethynyl)pentacène (TIPS-pentacène)

6.2.1.3. Oligothiophènes

En 1995, Shirota incorpore des oligothiophènes (septithiophène 7T et octithiophène 8T) dans des cellules photovoltaïques de type bicouche en combinaison avec un dérivé du pérylène.³⁵ Les dispositifs réalisés fournissent des rendements de photoconversion de l'ordre de 0,2% et 0,6% respectivement pour les cellules à base de 7T et de 8T. En 1997, Veenstra *et al.* reportent l'utilisation du sextithiophène 6T dans des cellules de type réseaux interpénétrés en combinaison avec le C₆₀ (les deux matériaux étant coévaporés).³⁶

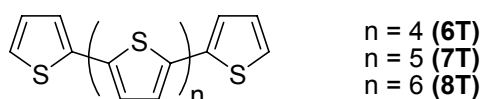


Schéma 1.7 Structures chimiques d'oligothiophènes linéaires

En 2000, Fichou *et al.* réalisent une étude sur les propriétés photovoltaïques de cellules (Schottky et bicouches) à base d'octithiophène en fonction de l'orientation de ce dernier.³⁷ L'étude révèle qu'une orientation parallèle des molécules d'octithiophène entre-elles, et horizontale par rapport au substrat de dépôt résulte dans une augmentation sensible du rendement de photoconversion.

En 2003, des travaux menés au laboratoire font intervenir un oligothiophène en forme d'étoile (oligothiophène bidimensionnel 2D) ainsi qu'une référence oligothiophène linéaire comme matériaux actifs donneurs dans des cellules de type bicouche.³⁸ Ces travaux montrent que les cellules à base de cet oligothiophène 2D présentent des rendements de photoconversion environ 20 fois supérieurs à ceux obtenus avec l'analogue linéaire.

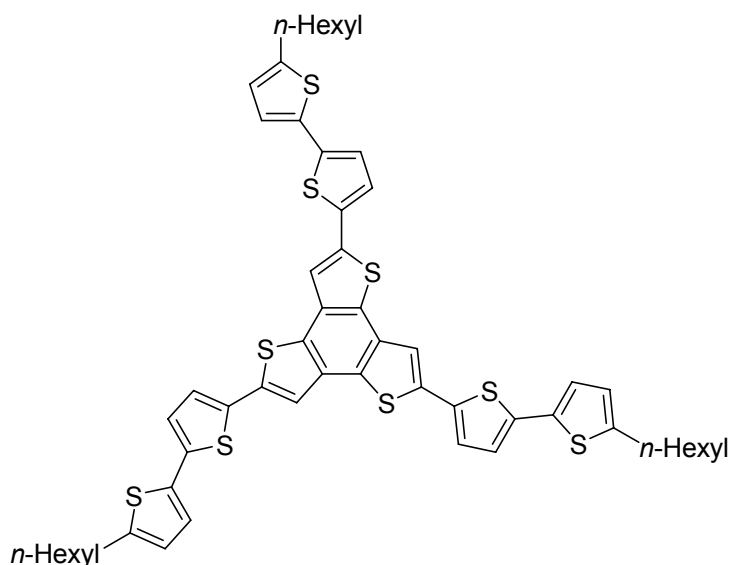


Schéma 1.8 Structure de l'oligothiophène 2D

D'autres oligothiophènes non linéaires ont aussi été utilisés comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques. A titre d'exemple, Zhu reporte l'utilisation d'oligothiophènes « en forme de croix » dans des cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés, les meilleurs rendements de conversion étant de 0,8%.³⁹ En 2007, au sein du laboratoire, l'évaluation d'oligothiophènes tridimensionnels (3D) en tant que matériaux donneurs dans des cellules de types réseaux interpénétrés a donné des rendements de conversion de 0,2%.⁴⁰

6.2.1.4. Triphénylaminés

A l'instar des oligothiophènes 3D évoqués précédemment, d'autres molécules 3D à base de triphénylaminés (TPA) ont été développées au laboratoire. Le but était d'obtenir des semi-conducteurs présentant des propriétés optiques et de transport de charges isotropes. Les TPA initialement développées entre autres par Shirota,^{41,42} présentant une absorption limitée, des branches à base d'oligothiophènes ou d'oligothiénylènevinylènes ont été greffées. Ces molécules ont notamment servi à la réalisation de cellules solaires.^{43,44} Des cellules bicouches à base des deux TPA représentées sur le schéma 1.9, en combinaison avec du C₆₀ ont fourni des rendements de 0,46% et 1,85%, respectivement avec l'analogue incorporant les thiénylènevinylènes et l'analogue incorporant les thiophènes dicyanovinyle. L'insertion de groupements accepteurs en périphérie du système entraîne une augmentation de la tension de circuit ouvert des dispositifs.

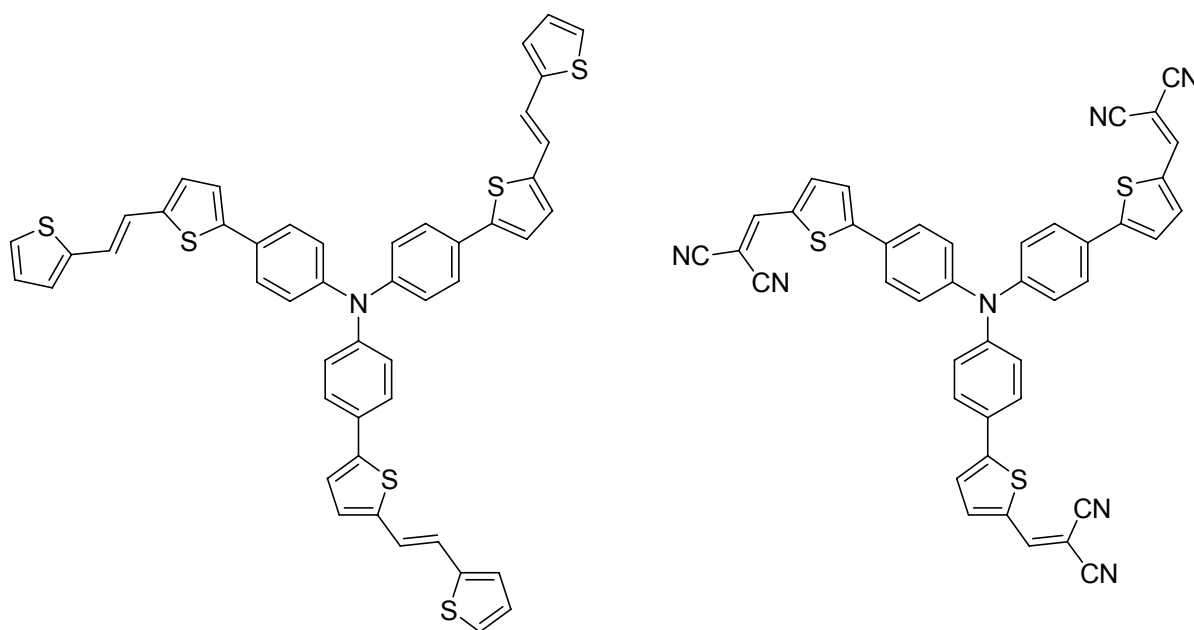
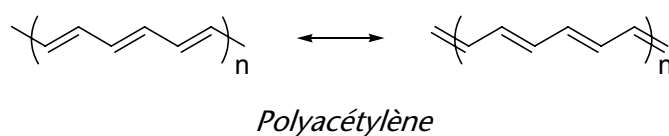


Schéma 1.9 Structures de triphénylaminés développées au laboratoire

6.2.2. Polymères π -conjugués

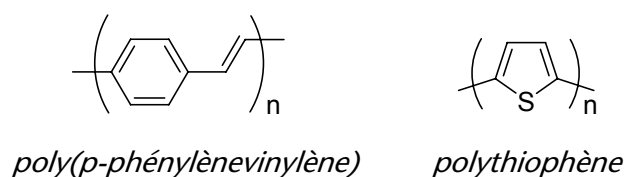
Ce type de système a connu un développement considérable depuis la découverte en 1977 de la conductivité de type métallique du polyacétylène à l'état dopé, par Heeger, Shirakawa et MacDiarmid, découverte qui leur a valu le Prix Nobel de Chimie en 2000.⁴⁵⁻⁴⁹ Constitué d'une alternance de liaisons simples et doubles, le polyacétylène correspond au système conjugué linéaire le plus simple. C'est justement ce système π -conjugué délocalisé qui confère au polymère ses propriétés électroniques particulières.



La découverte des propriétés conductrices des polymères à l'état dopé a été à la base de nombreuses recherches en vue d'applications dans des domaines tels que la protection antistatique,⁵⁰ la furtivité ou le blindage électrochimique.

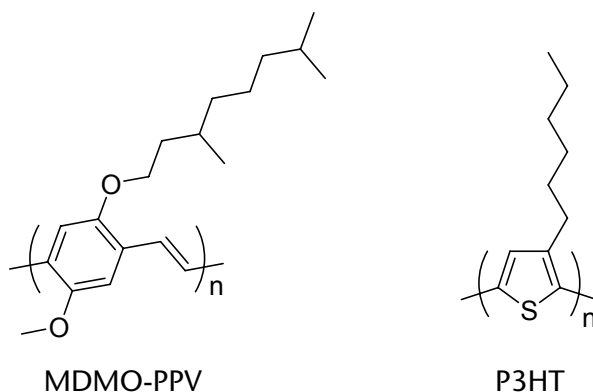
En 1990, Friend *et al.* ont démontré les propriétés électroluminescentes du poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) à l'état neutre.⁵¹ Cette découverte marque un tournant dans la recherche sur les systèmes conjugués linéaires. Ce ne sont plus seulement les propriétés conductrices des polymères à l'état dopé mais aussi les propriétés semi-conductrices des polymères sous leur forme neutre qui sont aujourd'hui étudiées et mises en œuvre.

D'autres polymères à base de systèmes aromatiques comme les polythiophènes sont aussi très utilisés comme semi-conducteurs organiques.



Les propriétés semi-conductrices de ces polymères à l'état neutre en font des matériaux essentiels pour l'électronique plastique. Ils se retrouvent ainsi utilisés dans les transistors à effet de champ, les diodes électroluminescentes ou dans les cellules photovoltaïques.

Parmi les polymères donneurs les plus fréquemment utilisés comme matériau actif dans les cellules photovoltaïques, il convient de distinguer les dérivés du poly(*p*-phénylènevinylène), en particulier, le poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV) ou encore les dérivés du polythiophène comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT).



6.2.2.1. Poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV)

Les propriétés photovoltaïques du PPV ont d’abord été étudiées dans des cellules de type Schottky. Malgré des tensions de circuit ouvert supérieures à 1 V, les courants de court-circuit très peu importants sous irradiation monochromatique conduisent à des rendements de photoconversion faibles.⁵²⁻⁵⁴

Dans le milieu des années 1990, Halls et Friend réalisent des cellules bicouches à base de PPV en combinaison avec du C₆₀⁵⁵ ou du pérylène⁵⁶ comme accepteur. Les rendements obtenus sont faibles, mais le travail mené permet d’estimer la longueur de diffusion de l’exciton de l’ordre de 90 Å.

6.2.2.2. Poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)]-1,4-phénylènevinylène (MDMO-PPV)

Le MDMO-PPV a fréquemment été utilisé dans des cellules solaires organiques. Il présente grâce à ses chaînes substituantes une meilleure solubilité que le PPV.

En 1992, Sariciftci démontre le transfert de charge photoinduit entre le MDMO-PPV et le fullerène.¹⁶ Le phénomène a depuis été étudié plus en détail, et des travaux de 2001 ont permis de déterminer la cinétique de ce processus.⁵⁷ La même année, Sariciftci *et al.* réalisent une cellule de type réseaux interpénétrés MDMO-PPV:PCBM à haut rendement de conversion de 2,5%.⁵⁸

Depuis, de nombreux travaux utilisant le MDMO-PPV ont été réalisés. On peut notamment citer des études montrant l'influence de la voie de synthèse du polymère sur le rendement de photoconversion⁵⁹ ou encore l'influence du solvant de préparation des cellules.⁶⁰ Ainsi, pour des cellules de type réseaux interpénétrés MDMO-PPV:PCBM, préparées à partir de solutions dans le chlorobenzène, le rendement de photoconversion est de 3% alors qu'il n'est plus que de l'ordre de 2,3% pour des cellules préparées à partir de solutions dans l'orthodichlorobenzène.

6.2.2.3. Polythiophènes (PT)

Les polymères à base de thiophène sont parmi les polymères les plus étudiés et les plus utilisés comme matériaux π -conjugués.

La synthèse chimique du polythiophène a été reportée pour la première fois au début des années 80 par les groupes de Yamamoto⁶¹ et Lin⁶² (Fig. 1.11).

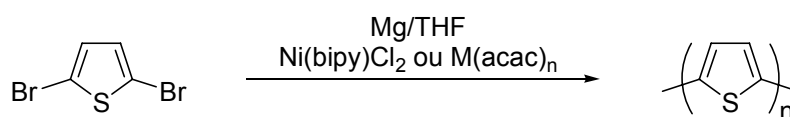


Fig. 1.11 Synthèse chimique du polythiophène par couplage

L'inconvénient majeur de ce polymère est sa faible solubilité. Pour faire face à ce problème, des chaînes alkyles ont été introduites en position 3 du cycle. Ces chaînes apportent de la solubilité ce qui permet d'augmenter la longueur de chaîne du polymère. Les premiers polyalkylthiophènes solubles reportés datent de 1985. On peut citer entre autres les travaux de Elsenbaumer,^{63,64} de Kaeriyama,^{65,66} de Lemaire et Roncali.^{67,68} En 1986, Sugimoto réalise la synthèse du polyhexylthiophène par oxydation chimique du 3-hexylthiophène en présence de chlorure ferrique.⁶⁹

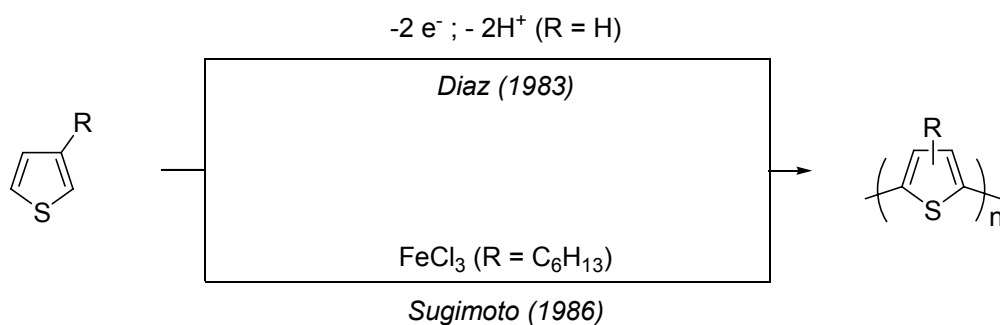
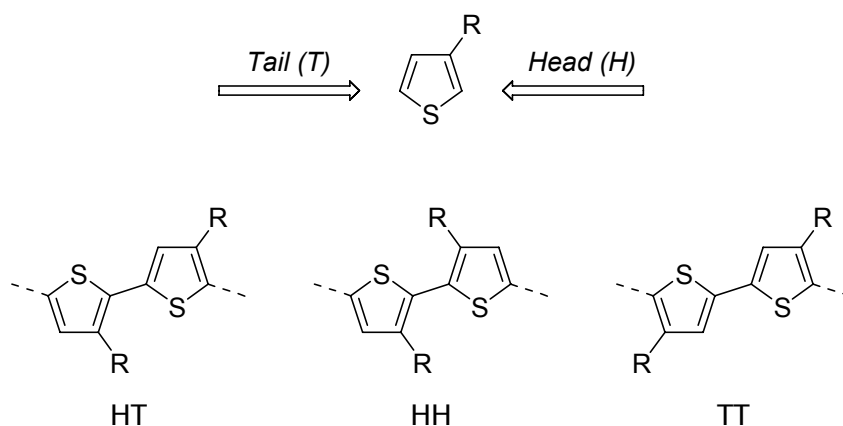


Fig. 1.12 Voies d'accès au polythiophène non régio-régulier

Les méthodes d'électropolymérisation ou de couplage oxydatif conduisent à des polymères régio-aléatoires, c'est-à-dire que l'alternance des chaînes alkyles n'est pas régulière. En effet, les 3-alkylthiophènes sont des entités dissymétriques. Ainsi, lors de leur polymérisation, si l'on considère un dimère, on peut distinguer trois types de couplage ; le couplage tête-à-queue HT (Head-to-Tail, couplage 2,5'), le couplage tête-à-tête HH (Head-to-Head, couplage 2,2') ou le couplage queue-à-queue TT (Tail-to-Tail, couplage 5,5').



Les couplages 2,2' et 5,5' correspondent à des défauts dans la chaîne de polymère. En effet, ces couplages provoquent une diminution de la conjugaison (gène stérique entre les chaînes alkyles induisant une torsion entre les cycles aromatiques) et ne permettent pas une organisation idéale à l'état solide.

Afin d'optimiser la mobilité des charges et l'absorption de lumière, il convient d'avoir un polymère aussi conjugué que possible, c'est-à-dire dans le cas du poly(3-alkylthiophène), avec le moins de gènes stériques possibles entre les chaînes solubilisantes. Pour ce faire, il faut générer un polymère régio-régulier.

Dans ce contexte, plusieurs voies de synthèse de polyalkylthiophènes hautement régio-réguliers ont été développées (Fig. 1.13).⁷⁰⁻⁷⁴

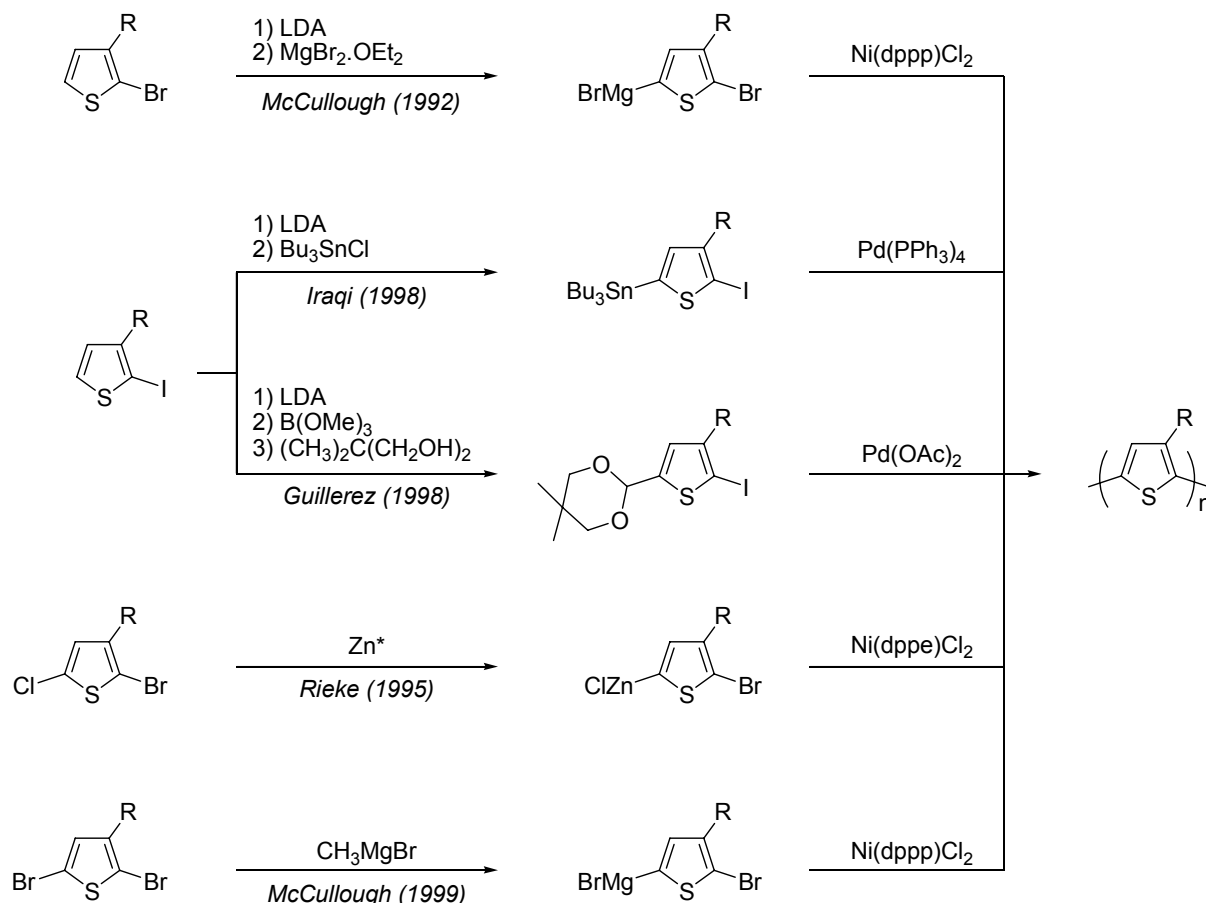


Fig. 1.13 Voies d'accès aux poly(3-alkylthiophènes) régio-réguliers

L'utilisation des poly(3-alkylthiophènes) et notamment du P3HT, comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques constitue un sujet de recherche très développé depuis une dizaine d'années. De nombreux travaux d'optimisation ont conduit aux meilleurs rendements de conversion obtenus jusqu'à présent pour des cellules solaires organiques, rendements de l'ordre de 5% pour des cellules à base de P3HT régio-régulier.^{75,76}

6.2.2.4. Polymères faible gap

Les cellules de type réseaux interpénétrés à base de MDMO-PPV et de P3HT (et de PCBM comme accepteur) arrivent aux limites de leur optimisation et ne peuvent pas donner des rendements de photoconversion vraiment supérieurs à ceux obtenus actuellement.

Pour passer outre ce problème dû aux propriétés intrinsèques des polymères utilisés, il convient de développer de nouveaux matériaux. Un des aspects à prendre en compte pour obtenir des rendements de photoconversion élevés est la capacité du matériau à absorber un

maximum d'énergie solaire. Or la majorité des polymères utilisés jusqu'alors dans les cellules photovoltaïques absorbent peu dans le visible (Fig. 1.14).

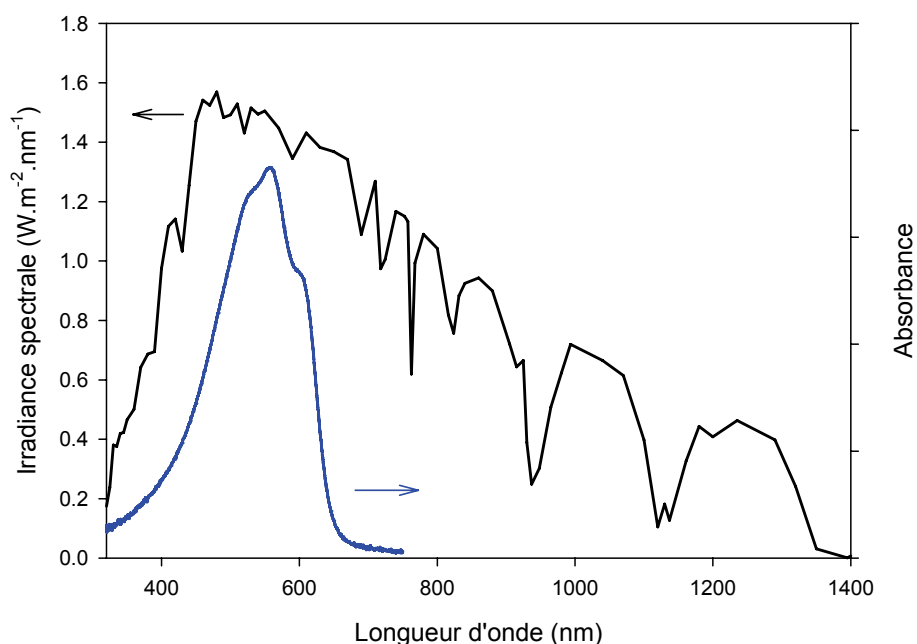


Fig. 1.14 Spectre d'absorption du P3HT à l'état solide (en bleu) et spectre d'irradiance solaire

Le flux de photons arrivant à la surface de la Terre est maximal à la longueur d'onde de 700 nm ($1,77 \text{ eV}$)⁷⁷ et ces polymères, typiquement les poly(*p*-phenylènevinylènes) et les poly(3-alkylthiophènes), présentent des gaps optiques supérieurs à $1,9 \text{ eV}$ (par exemple, pour le MDMO-PPV, $E_g = 2,2 \text{ eV}$ et pour le P3HT, $E_g = 1,9 \text{ eV}$) et absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 650 nm.^{58,78-81} Heeger a récemment calculé que le P3HT n'est capable d'absorber que 46% des photons émis,⁸² sur une gamme de 350 à 650 nm. La limitation de l'absorption est due principalement à la largeur limitée de la gamme d'absorption des polymères. Le développement de matériaux ayant une gamme d'absorption plus étendue (vers le rouge) est une solution à ce problème et il a été montré qu'un matériau absorbant jusqu'à 1100 nm ($1,1 \text{ eV}$) absorberait 77% des photons émis.⁸³

Pour couvrir au mieux le spectre d'irradiation solaire (sur un domaine plus important) et collecter davantage les photons émis, il convient de développer des polymères faible gap. Cette solution constitue d'ailleurs un des nouveaux axes de recherche sur les matériaux donneurs et des exemples récents présentent l'utilisation de polymères à faible gap dans des cellules photovoltaïques.^{84,85} Des rendements assez élevés ont déjà été obtenus, comme par exemple, un rendement de photoconversion de 3,5% pour des cellules de type réseaux interpénétrés à base de PCBM et de copolymère polythiophène-benzothiadiazole.⁸²

Cependant, le problème est plus complexe ; même en ayant un faible gap, le matériau donneur doit remplir certaines conditions, notamment concernant la position absolue de ses bandes de valence (BV) et de conduction (BC) (mais aussi de son coefficient d'absorption, ou bien encore de la mobilité des charges). On se doit donc de considérer les niveaux énergétiques du donneur mais aussi de l'accepteur si on envisage de les utiliser comme matériaux actifs dans des cellules photovoltaïques. En effet, pour avoir un rendement de photoconversion important, il faut entre autres, une tension de circuit-ouvert V_{oc} élevée. Or celle-ci dépend de la différence de niveaux entre la BV du matériau donneur et la BC du matériau accepteur, ainsi plus cette différence est grande, plus la V_{oc} est importante.⁸⁶⁻⁸⁸

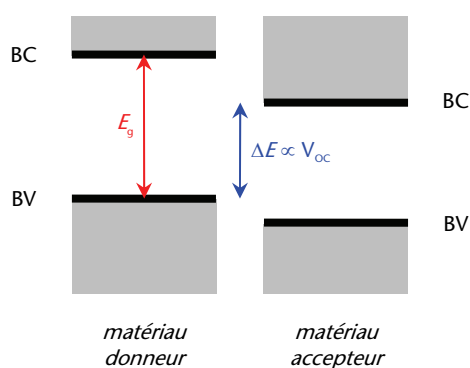


Fig. 1.15 Représentation schématique des bandes de valence (BV) et de conduction (BC) du donneur et de l'accepteur

Dans cette optique, il apparaît nécessaire de pouvoir contrôler les niveaux de la BV et de la BC et donc le gap des polymères π -conjugués. Ce gap dépend de paramètres structuraux et électroniques ; Roncali a mis en évidence cinq facteurs majeurs qui interviennent sur la valeur de ce gap^{89,90} :

- le degré d'alternance des simples et doubles liaisons (E_{BLA})
- l'énergie de résonance du cycle aromatique (E_{Res})
- les effets électroniques des substituants (E_{Sub})
- la planéité du système conjugué (E_0)
- les interactions interchaînes en phase solide (E_{Int})

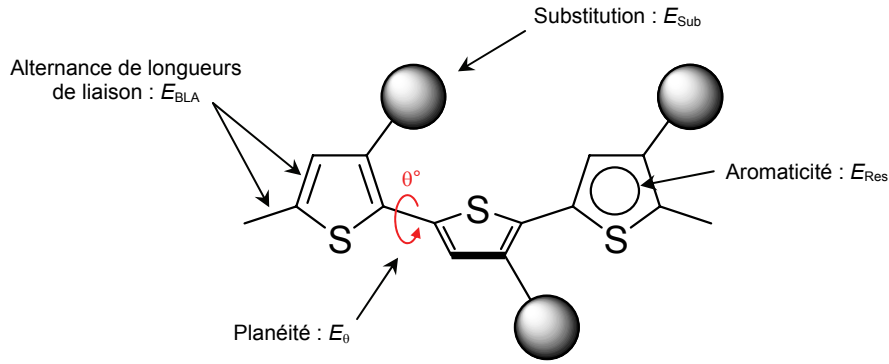


Fig. 1.16 Facteurs structuraux influençant la largeur du gap dans les systèmes polyaromatiques

Le gap E_g correspond à la somme de ces cinq contributions :

$$E_g = E_{BLA} + E_{Res} + E_{Sub} + E_0 + E_{Int}$$

Ainsi, en influant sur ces différents facteurs, il est possible d'obtenir des polymères conjugués ayant des gaps E_g de l'ordre de 1,70 - 1,75eV.

Un des moyens pour obtenir un polymère faible gap repose sur un concept introduit en 1991 par Lambert et Ferraris,^{91,92} clairement expliqué un an plus tard par Havinga,⁹³ et qui consiste à alterner tout le long de la chaîne, des motifs riches en électrons (donneurs D) et des motifs pauvres en électrons (accepteurs A). En effet, l'alternance régulière au sein d'un polymère, d'un groupe Donneur et d'un groupe Accepteur induit un rapprochement des niveaux des bandes de valence (BV) et de conduction (BC), conduisant à la réduction du gap du matériau.

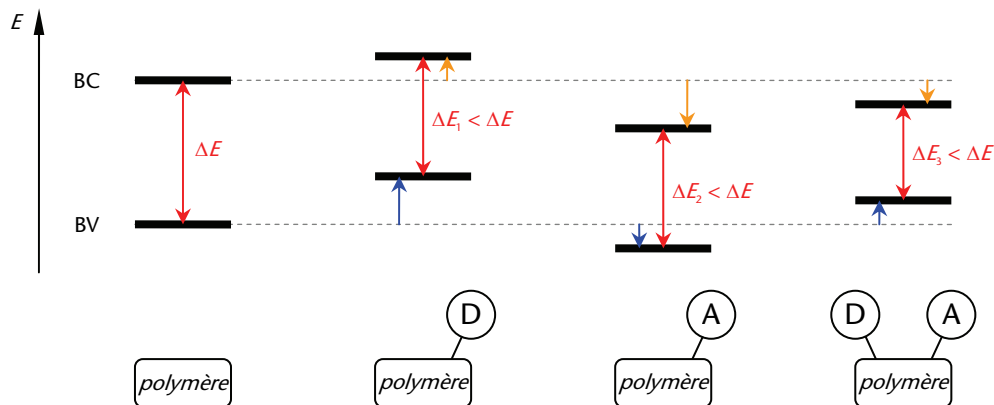


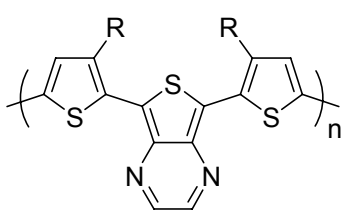
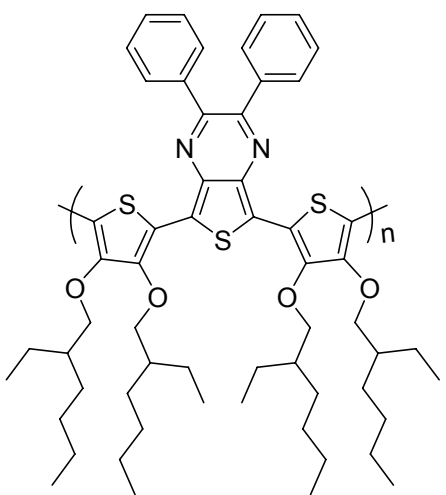
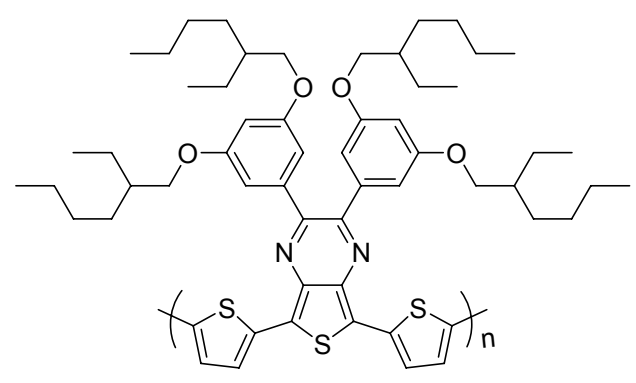
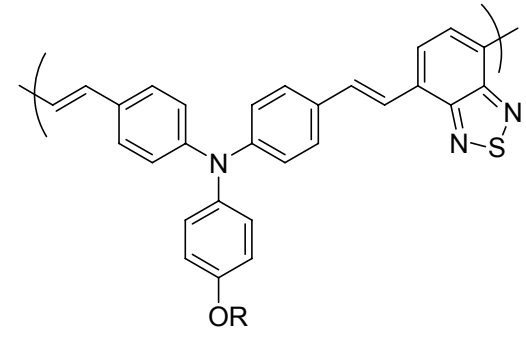
Fig. 1.17 Effets sur les niveaux énergétiques de l'introduction de groupes donneur et accepteur d'électrons

Sur cette base, de nombreux polymères faible gap ont été synthétisés, mais peu encore ont été utilisés comme matériaux donneurs dans des dispositifs photovoltaïques, cependant la recherche sur les systèmes faible gap connaît un essor important à l'heure actuelle. Le tableau 1.3 reprend la structure de quelques polymères faible gap évalués en tant que matériau actif pour les cellules solaires.

Tableau 1.3 Exemples de rendements de cellules photovoltaïques à base de polymères faible gap

	Structure	η	Réf.
(1)		0,34%	85
(2)		3,5%	82
(3)		2,2%	94
(4)		J_{sc} 0,73mA.cm ⁻² V_{oc} 0,28V FF 27,6%	95

Tableau 1.3 (suite) Exemples de rendements de cellules photovoltaïques à base de polymères faible gap

	Structure	η	Réf.
(5)		0,09%	96
(6)		0,29%	97
(7)		1,1%	97
(8)		0,52%	98

7. Problématique et enjeux du travail

Les cellules solaires qui fournissent aujourd'hui les rendements de photoconversion élevés sont à base de polymères régio-réguliers (cas du P3HT) ou faible gap (formés de blocs Donneurs et Accepteurs), utilisés comme matériau donneur en association avec des dérivés du fullerène comme accepteur.

Dans ce contexte, nous avons souhaité élaborer des cellules solaires à partir de matériaux polymères intrinsèquement régio-réguliers ou à petit gap présentant des alternatives aux matériaux actuellement développés. En effet, si l'on considère le cas du P3HT comme matériau donneur, il convient de souligner les problèmes inhérents à son utilisation dans des cellules solaires :

- Le premier réside dans la difficulté de synthèse du P3HT. L'obtention d'un polymère régio-régulier à partir d'un motif dissymétrique n'est pas aisée. Une solution envisageable consiste à synthétiser un polymère intrinsèquement régio-régulier, à partir d'un monomère possédant un axe de symétrie. De ce fait, nous nous sommes intéressés à la polymérisation de motifs 3,3'-dialkyl-2,2':5'2''-terthiophène ; ce travail est l'objet du chapitre 2.
- Le deuxième problème est la nécessité d'appliquer un post-traitement thermique aux cellules solaires pour obtenir des rendements élevés. Ce procédé permet une meilleure structuration du polymère au sein du film photoactif, ce qui augmente la mobilité des charges. La substitution du P3HT par un polymère présentant un effet de structuration avant tout traitement thermique sera étudiée et présentée dans le chapitre 3.
- Le dernier point repose sur l'efficacité limitée de la cellule induite par la gamme d'absorption limitée du P3HT. L'intégration d'un spectre d'action d'une cellule de type réseaux interpénétrés P3HT:PCBM donne un rendement théorique maximum de l'ordre de 6%. Il est donc nécessaire de développer des polymères faible gap qui permettent de mieux absorber l'irradiation solaire. Dans le dernier chapitre, la synthèse et l'utilisation de polymères faible gap (obtenus par condensation de Knoevenagel, présentant l'avantage de ne pas utiliser de catalyseurs métalliques) seront développées.

Références bibliographiques

- (1) Fritts, C. E. *Proc. Am. Assoc. Adv. Sci.* **1883**, *33*, 97.
- (2) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, *25*, 676-677.
- (3) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2008**, *16*, 61-67.
- (4) Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Rowe Jr, C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45*, 230-236.
- (5) Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32*, 495-497.
- (6) Chamberlain, G. A.; Cooney, P. J.; Dennison, S. *Nature* **1981**, *289*, 45-47.
- (7) Chamberlain, G. A. *Solar Cells* **1983**, *8*, 47-83.
- (8) Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* **1984**, *111*, 93-103.
- (9) Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* **1984**, *122*, 9-17.
- (10) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183-185.
- (11) Peumans, P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126-128.
- (12) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737-740.
- (13) Nazeeruddin, M. K.; De Angelis, F.; Fantacci, S.; Selloni, A.; Viscardi, G.; Liska, P.; Ito, S.; Takeru, B.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835-16847.
- (14) Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218-12219.
- (15) Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chem. Commun.* **2006**, 2245-2247.
- (16) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474-1476.
- (17) Singh, T. B.; Marjanovic, N.; Matt, G. J.; Günes, S.; Sariciftci, N. S.; Ramil, A. M.; Andreev, A.; Sitter, H.; Schwödiauer, R.; Bauer, S. *Organic Electronics* **2005**, *6*, 105-110.
- (18) Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; Lepeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
- (19) Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; Van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3371-3375.
- (20) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2884-2889.
- (21) Wöhrle, D.; Kreienhoop, L.; Schnurpfeil, G.; Elbe, J.; Tennigkeit, B.; Hiller, S.; Schlettwein, D. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1819-1829.
- (22) Alam, M. M.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647-4656.

- (23) Martin, M.; André, J. J.; Simon, J. *Nouv. J. Chim* **1981**, *5*, 485.
- (24) Loutfy, R. O.; Sharp, J. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1211-1217.
- (25) Loutfy, R. O.; Sharp, J. H.; Hsiao, C. K.; Ho, R. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 5218-5230.
- (26) Peumans, P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. *Nature* **2003**, *425*, 158-162.
- (27) Mutolo, K. L.; Mayo, E. I.; Rand, B. P.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108-8109.
- (28) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99-117.
- (29) Puigdollers, J.; Voz, C.; Orpella, A.; Martin, I.; Vetter, M.; Alcubilla, R. *Thin Solid Films* **2003**, *427*, 367-370.
- (30) Lee, J.; Hwang, D. K.; Park, C. H.; Kim, S. S.; Im, S. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 12-15.
- (31) Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427-5429.
- (32) Mayer, A. C.; Lloyd, M. T.; Herman, D. J.; Kasen, T. G.; Malliaras, G. G. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 6272-6274.
- (33) Pandey, A. K.; Unni, K. N. N.; Nunzi, J.-M. *Thin Solid Films* **2006**, *511-512*, 529-532.
- (34) Lloyd, M. T.; Mayer, A. C.; Tayi, A. S.; Bowen, A. M.; Kasen, T. G.; Herman, D. J.; Mourey, D. A.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G. *Organic Electronics* **2006**, *7*, 243-248.
- (35) Noma, N.; Tsuzuki, T.; Shirota, Y. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 647-648.
- (36) Veenstra, S. C.; Malliaras, G. G.; Brouwer, H. J.; Esselink, F. J.; Krasnikov, V. V.; Van Hutten, P. F.; Wildeman, J.; Jonkman, H. T.; Sawatzky, G. A.; Hadziioannou, G. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 971-972.
- (37) Videlot, C.; El Kassmi, A.; Fichou, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *63*, 69-82.
- (38) De Bettignies, R.; Nicolas, Y.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Nunzi, J.-M.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1939-1943.
- (39) Sun, X.; Zhou, Y.; Wu, W.; Liu, Y.; Tian, W.; Yu, G.; Qiu, W.; Chen, S.; Zhu, D. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7702-7707.
- (40) Karpe, S.; Cravino, A.; Frère, P.; Allain, M.; Mabon, G.; Roncali, J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1163-1171.
- (41) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1-25.
- (42) Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75-93.
- (43) Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévèque, O.; Frère, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459-3466.
- (44) Cravino, A.; Leriche, P.; Alévèque, O.; Roquet, S.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033-3037.
- (45) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.

- (46) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098-1101.
- (47) Shirakawa, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2575-2580.
- (48) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581-2590.
- (49) Heeger, A. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591-2611.
- (50) Jonas, F.; Morrison, J. T. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1397-1398.
- (51) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
- (52) Karg, S.; Riess, W.; Dyakonov, V.; Schwoerer, M. *Synth. Met.* **1993**, *54*, 427-433.
- (53) Antoniadis, H.; Hsieh, B. R.; Abkowitz, M. A.; Jenekhe, S. A.; Stolka, M. *Synth. Met.* **1994**, *62*, 265-271.
- (54) Marks, R. N.; Halls, J. J. M.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, 1379-1394.
- (55) Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120-3122.
- (56) Halls, J. J. M.; Friend, R. H. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1307-1308.
- (57) Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 232-236.
- (58) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841-843.
- (59) Munters, T.; Martens, T.; Goris, L.; Vrindts, V.; Manca, J.; Lutsen, L.; De Ceuninck, W.; Vanderzande, D.; De Schepper, L.; Gelan, J.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. J. *Thin Solid Films* **2002**, *403-404*, 247-251.
- (60) Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Chem. Commun.* **2003**, *9*, 2116-2118.
- (61) Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1980**, *18*, 9-12.
- (62) Lin, J. W. P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1980**, *18*, 2869-2873.
- (63) Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L. In *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, *53*, 79-83.
- (64) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.* **1986**, *15*, 169-174.
- (65) Sato, M. A.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 713-714.
- (66) Sato, M. A.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 873-874.
- (67) Roncali, J.; Garreau, R.; Yassar, A.; Marque, P.; Garnier, F.; Lemaire, M. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6706-6714.
- (68) Roncali, J.; Lemaire, M.; Garreau, R.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 139-144.

- (69) Sugimoto, R.-i.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chem. Express* **1986**, *1*, 635-638.
- (70) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70-72.
- (71) Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244.
- (72) Iraqi, A.; Barker, G. W. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 25-29.
- (73) Guillerez, S.; Bidan, G. *Synth. Met.* **1998**, *93*, 123-126.
- (74) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250-253.
- (75) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (76) Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506 (1-3).
- (77) Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4533-4542.
- (78) Brabec, C. J.; Padinger, F.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 861-864.
- (79) Inganäs, O.; Roman, L. S.; Zhang, F.; Johansson, D. M.; Andersson, M. R.; Hummelen, J. C. *Synth. Met.* **2001**, *121*, 1525-1528.
- (80) Padinger, F.; Brabec, C. J.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Opto-electronics Review* **2000**, *8*, 280-283.
- (81) Chen, L.; Godovsky, D.; Inganäs, O.; Hummelen, J. C.; Janssens, R. A. J.; Svensson, M.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1367-1370.
- (82) Soci, C.; Hwang, I. W.; Moses, D.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. J.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 632-636.
- (83) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324-1338.
- (84) Winder, C.; Sariciftci, N. S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077-1086.
- (85) Dhanabalan, A.; Van Duren, J. K. J.; Van Hal, P. A.; Van Dongen, J. L. J.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 255-262.
- (86) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
- (87) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispiens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374-380.
- (88) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609-1611.
- (89) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205.
- (90) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761-1775.
- (91) Lambert, T. L.; Ferraris, J. P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 752-754.
- (92) Ferraris, J. P.; Lambert, T. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1268-1270.
- (93) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, *29*, 119-126.

- (94) Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 988-991.
- (95) Colladet, K.; Nicolas, M.; Goris, L.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *Thin Solid Films* **2004**, *451-452*, 7-11.
- (96) Campos, L. M.; Tontcheva, A.; Günes, S.; Sonmez, G.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Wudl, F. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4031-4033.
- (97) Wienk, M. M.; Turbiez, M. G. R.; Struijk, M. P.; Fonrodona, M.; Janssen, R. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 153511.
- (98) Huo, L.; He, C.; Han, M.; Zhou, E.; Li, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3861-3871.

Chapitre 2

Synthèse et propriétés de polymères à base de 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophène

1. Introduction

Le poly(3-hexylthiophène) régio-régulier (P3HT) figure parmi les matériaux semi-conducteurs organiques les plus étudiés en vue d'applications dans le domaine des transistors à effet de champ et des cellules photovoltaïques de type hétérojonction en volume (*bulk heterojunction BH*). Le P3HT associe en effet une bonne solubilité qui permet sa mise en forme à partir de solutions ainsi qu'une mobilité de trous élevée ($0,1 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).^{1,2}

Au cours des deux dernières années, différents groupes ont décrit des cellules BH à base de P3HT et de PCBM avec des rendements de photoconversion de l'ordre de 5%.³

La forte mobilité des trous dans le P3HT est liée en partie à la régio-régularité du polymère. En effet, des gênes stériques moindres que dans les systèmes régio-aléatoires, favorisent la cristallinité du polymère et ainsi la mobilité des porteurs de charge.

Pour obtenir des systèmes hautement régio-réguliers, deux grandes voies de synthèse basées sur la polymérisation d'entités dissymétriques à l'aide de catalyseurs ont été développées respectivement par McCullough^{4,5} et Rieke.^{6,7} Ces synthèses sont délicates à mettre en œuvre et restent assez coûteuses du fait de l'emploi d'un catalyseur.

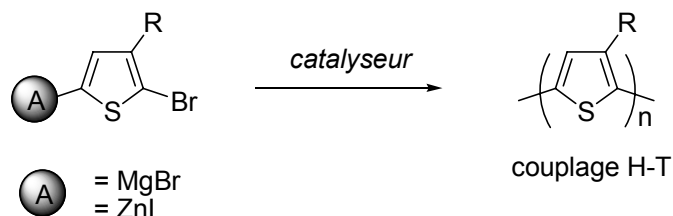


Schéma 2.1 Voies d'accès aux poly(3-alkylthiophènes) (P3AT) régio-réguliers

Par contre, si l'on considère un motif symétrique bithiophène ou terthiophène, sa polymérisation conduit nécessairement à un polymère régio-régulier par nature.^{8,9}

On peut alors utiliser une polymérisation oxydative plus simple à mettre en œuvre et moins coûteuse.

Dans ce chapitre, la synthèse de poly-3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophènes par oxydation chimique à l'aide de chlorure ferrique est présentée. Leurs propriétés spectroscopiques et électrochimiques sont également exposées. Les mesures obtenues à

partir de transistors à effet de champ et de cellules solaires fabriqués à partir de ces systèmes sont présentées et comparées à celles enregistrées à partir de composants fabriqués à base de P3HT commercial.

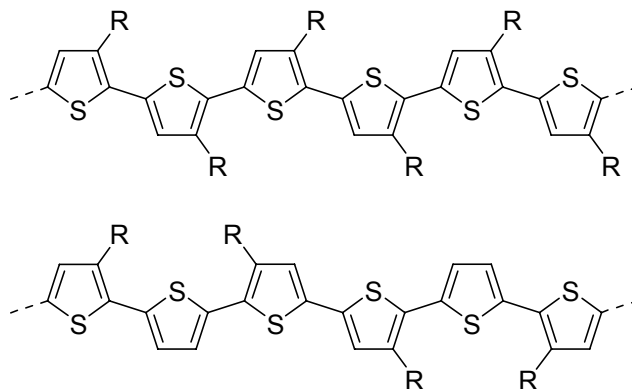


Schéma 2.2 P3AT régio-régulier (en haut), poly(dialkylterthiophène) intrinsèquement régio-régulier (en bas)

2. Synthèse

2.1. Synthèse des terthiophènes

Les 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophènes ont déjà été décrits dans la littérature et peuvent être obtenus par couplage de Suzuki¹⁰ ou de Kumada.¹¹

Cette dernière méthode est la plus utilisée et consiste en un couplage entre le 2,5-dibromothiophène et le magnésien dérivé du 2-bromo-3-alkylthiophène (Schéma 2.3).

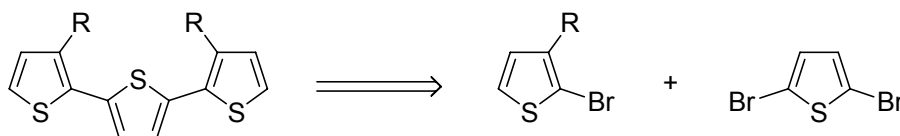


Schéma 2.3

Le couplage du 3-bromothiophène et du bromure d'alkylmagnésium (hexyl, heptyl ou octyl) conduit au 3-alkylthiophène.^{12,13} Ce dernier est bromé par la *N*-bromosuccinimide pour donner le 2-bromo-3-alkylthiophène. Chaque étape offre un rendement de l'ordre de 90% (Schéma 2.4).

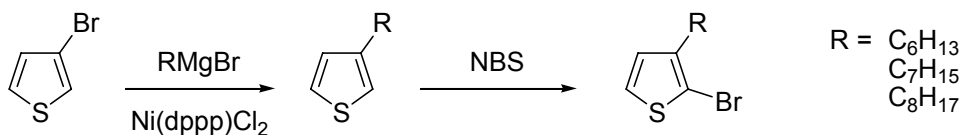


Schéma 2.4

Afin d'obtenir le terthiophène disubstitué, il faut ensuite générer le réactif de Grignard à partir du 2-bromo-3-alkylthiophène puis opérer le couplage de Kumada. Plus la chaîne alkyle est longue, plus l'obtention du réactif de Grignard est difficile. L'utilisation d'une proportion stœchiométrique de 1,2-dibromoéthane¹⁴ permet de passer outre cette difficulté, puisque dans un premier temps MgBr₂, espèce très réactive, est généré in situ, puis ce dernier réagit avec le 2-bromo-3-alkylthiophène selon un échange halogène/magnésien pour donner le réactif de Grignard attendu.

L'organomagnésien est ensuite ajouté à un mélange de 2,5-dibromothiophène et de catalyseur au nickel (chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane)nickel (II), Ni(dppp)Cl₂) en solution dans l'éther diéthylique pour conduire au 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophène avec des rendements de l'ordre de 70% (Schéma 2.5).

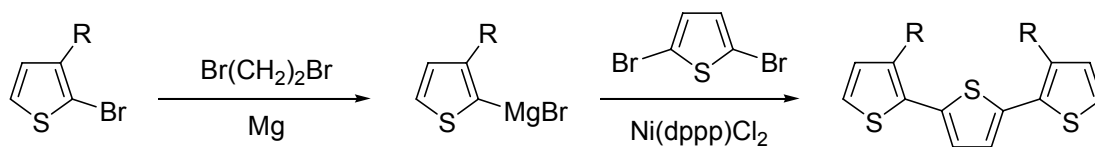


Schéma 2.5

2.2. Polymérisation

Le polymère est obtenu par oxydation chimique du dialkylterthiophène à l'aide de chlorure ferrique. Ce type de polymères a déjà été décrit et les conditions opératoires « classiques » utilisent le chloroforme sec comme solvant.¹⁵ Récemment Ong *et al.*¹⁶ ont décrit le même type de synthèse en utilisant du chlorobenzène à la place du chloroforme ce qui permet en théorie d'obtenir des polymères de masses molaires plus élevées et une répartition des masses mieux définie. Les deux méthodes ont été testées et la première, plus facile à mettre en œuvre, a été utilisée dans ce travail.

Le 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophène est mis en présence de FeCl₃ anhydre (Schéma 2.6).

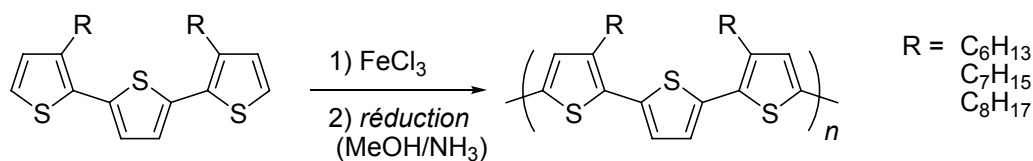
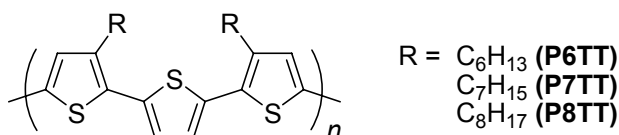


Schéma 2.6

Après 18 heures de réaction, le polymère à l'état oxydé est précipité dans le méthanol. Après réduction dans un mélange méthanol/ammoniaque (5:1), filtration et lavage au méthanol, le polymère neutre est récupéré sous forme de poudre. Dans le but de réduire la polymolécularité, ce dernier est alors fractionné par extraction au Soxhlet en utilisant successivement : acétone, hexane, dichlorométhane et chloroforme.^{10,17} Les chaînes les plus courtes sont extraites à l'acétone et les plus longues au chloroforme.

Dans la suite de l'exposé, on notera P6TT, P7TT et P8TT, respectivement le poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène), le poly(3,3''-diheptyl-2,2':5',2''-terthiophène) et le poly(3,3''-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophène).



Le tableau 2.1 reprend les rendements d'extraction obtenus pour chacun des polymères en fonction du solvant utilisé.

Tableau 2.1 Rendements de polymérisation (%) et pourcentages de chaque fraction isolée

	P6TT	P7TT	P8TT
<i>Rendement total de polymérisation</i>	98	84	97
<i>Acétone</i>	39	25	16
<i>Hexane</i>	12	22	19
<i>Dichlorométhane</i>	27	31	33
<i>Chloroforme</i>	22	22	32

3. Caractérisations et propriétés des polymères synthétisés

3.1. Analyse RMN

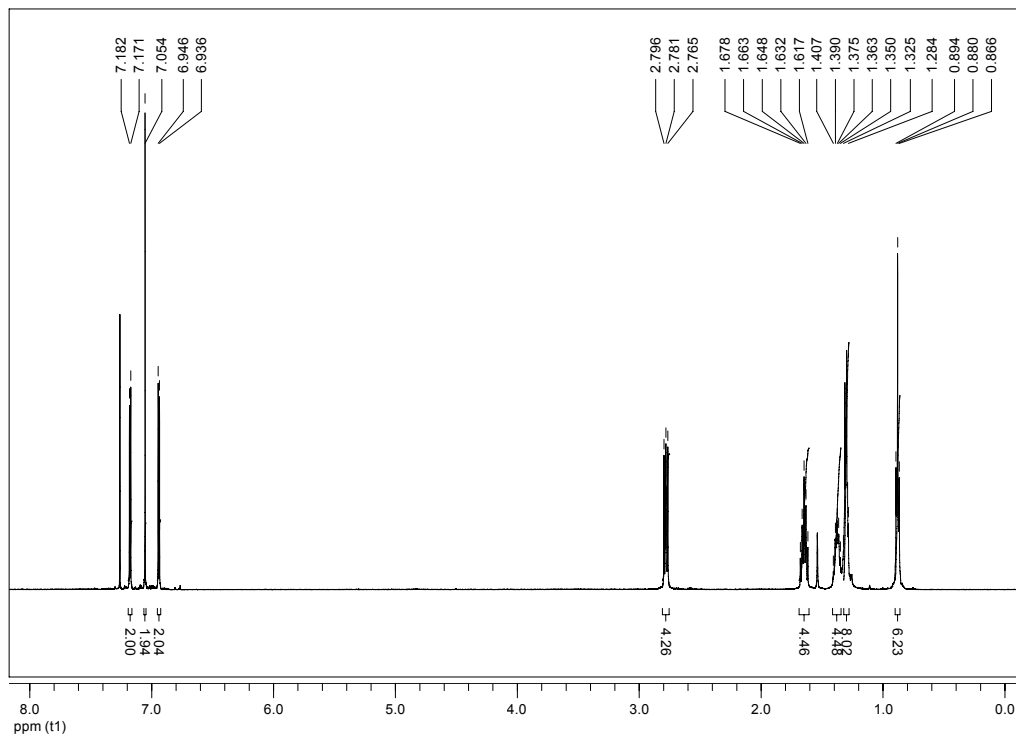


Fig. 2.1 Spectre RMN ^1H du 3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène dans CDCl_3

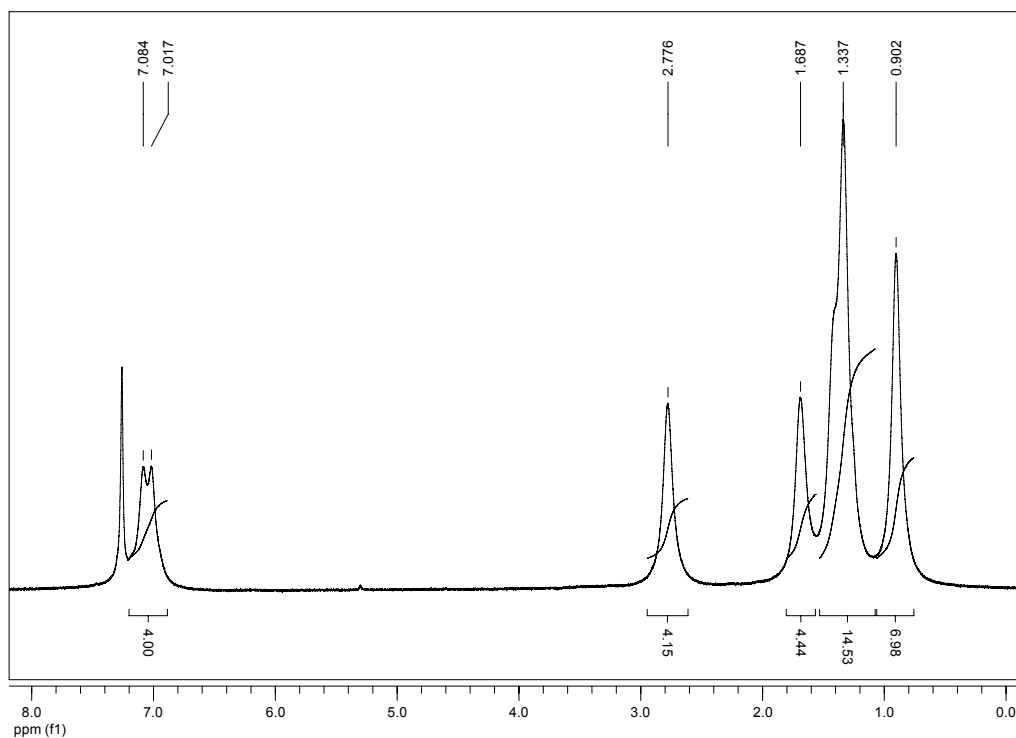


Fig. 2.2 Spectre RMN ^1H du poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène) dans CDCl_3

La figure 2.1 représente le spectre RMN ^1H du 3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène et la figure 2.2, celui du polymère. Ce dernier est très comparable à celui du monomère ; il présente des signaux élargis et une disparition du signal vers 7,2 ppm imputable aux protons α du terthiophène.

3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les tableaux 2.2 et 2.3 regroupent les maxima d'absorption des différentes fractions de polymères en solution et à l'état solide. Les figures 2.3 et 2.4 représentent les spectres d'absorption UV-visible des différentes fractions de P6TT en solution dans le chloroforme puis à l'état de film.

Tableau 2.2 Maxima d'absorption (nm) des différentes fractions des polymères en solution dans le chloroforme (*les chiffres en italiques correspondent à des données de la littérature*)

	P6TT	P7TT	P8TT	P3HT commercial
<i>Acétone</i>	438	440	437 441 ¹⁰	
<i>Hexane</i>	452 455 ¹¹	456	448 449 ¹⁰	451
<i>Dichlorométhane</i>	458	461	461 463 ¹⁰	
<i>Chloroforme</i>	464	466	462 466 ¹⁰	

On observe pour les trois polymères, un déplacement bathochrome des maxima d'absorption selon la séquence acétone – hexane – dichlorométhane – chloroforme (tableaux 2.2 et 2.3) en accord avec la longueur de conjugaison croissante des polymères. On note par ailleurs que la longueur de la chaîne alkyle a peu d'influence sur les maxima d'absorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature.^{10,11}

Tableau 2.3 Maxima d'absorption (nm) des différentes fractions des polymères à l'état solide (déposés sur verre)

	P6TT	P7TT	P8TT	P3HT commercial
<i>Acétone</i>	495, 520, 561	495	496, 522, 563	
<i>Hexane</i>	507	512, 540, 580	493	530, 557, 600
<i>Dichlorométhane</i>	534	513, 543, 584	510, 541, 584	
<i>Chloroforme</i>	510, 547, 586	515, 547, 589	512, 542, 589	

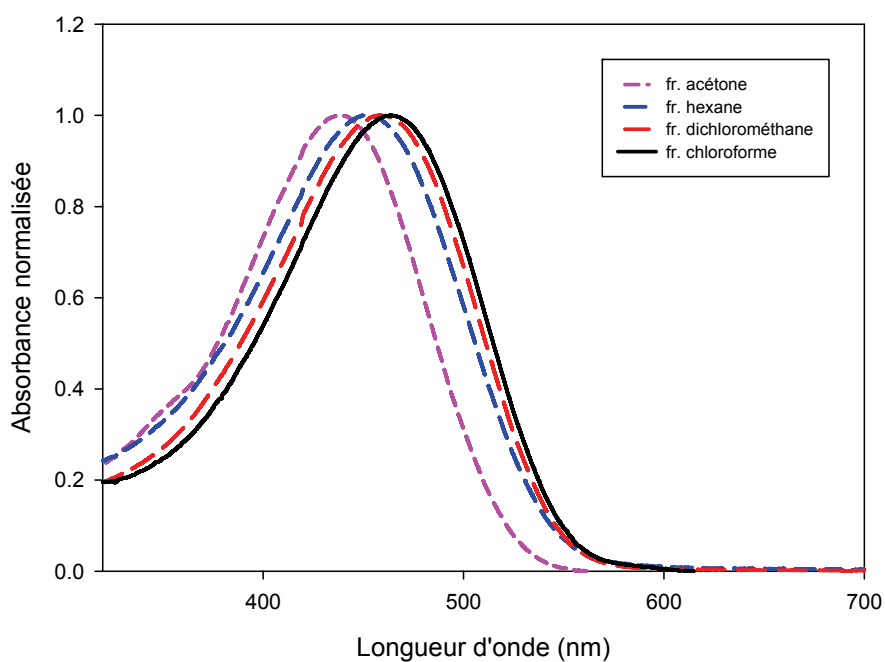


Fig. 2.3 Spectres d'absorption UV-visible des différentes fractions de P6TT en solution dans le chloroforme

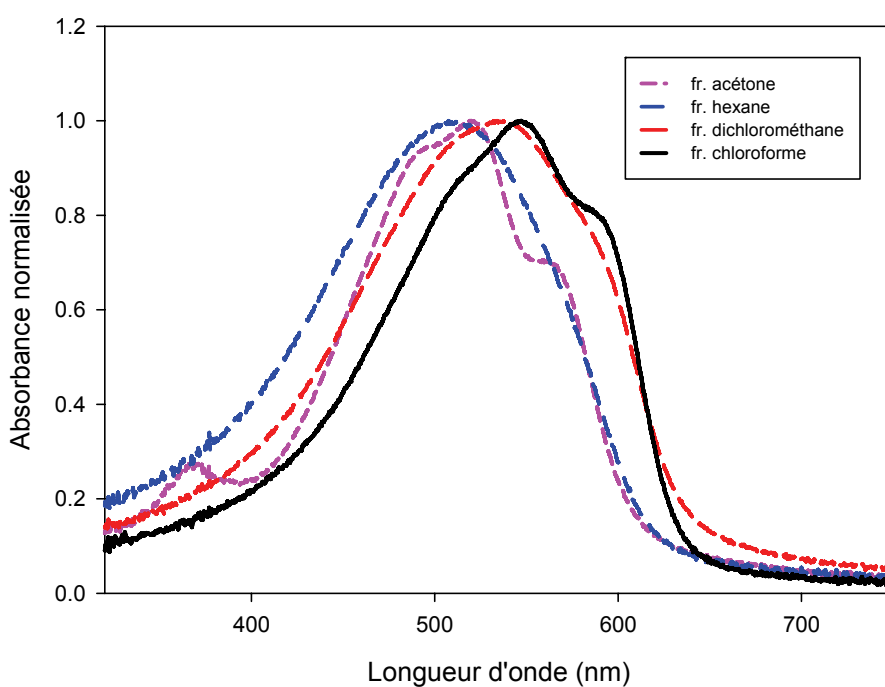


Fig. 2.4 Spectres d'absorption UV-visible des films issus des différentes fractions de P6TT (sur verre)

La comparaison des données des tableaux 2.2 et 2.3 montre un déplacement bathochrome des maxima d'absorption lors du passage de la solution à l'état solide. Ce

comportement s'explique d'une part par une augmentation de la planéité du système conjugué à l'état solide et d'autre part par les interactions π - π entre les chaînes conjuguées.

Cette rigidification de la structure explique également l'apparition de structures vibroniques fines dans les spectres optiques attribuables à des couplages électron-phonon.

Les maxima d'absorption des trois polymères synthétisés présentent des déplacements hypsochromes par rapport au P3HT (10 nm de différence pour le P6TT et le P7TT, et 15 nm pour le P8TT), ce qui indique un degré de conjugaison moindre. Cela peut être dû soit à une chaîne plus courte, soit à des défauts de conjugaison plus importants dans la chaîne de polymère.

3.3. Analyse de masse par spectrométrie Maldi-TOF

Pour chaque polymère, la répartition des masses molaires dans chaque fraction extraite a été analysée par spectrométrie de masse Maldi-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight). L'analyse a été faite en utilisant le dithranol comme matrice. Le tableau 2.4 ci-dessous regroupe pour chaque polymère, les longueurs de chaîne minimales et maximales exprimées en nombre d'unités thiophène. Le nombre en gras correspond au pic de base.

Tableau 2.4 Longueurs de chaînes minimales et maximales des différentes fractions de chaque polymère, exprimées en nombre d'unités thiophènes

	P6TT	P7TT	P8TT
<i>Acétone</i>	9-12	9-12	9-12
<i>Hexane</i>	9-12-21	9-18-24	9-18
<i>Dichlorométhane</i>	9-12-24	18-33	9-18-21
<i>Chloroforme</i>	12-21-51	18-30-45	18-60

Les résultats montrent qu'on extrait les chaînes les plus courtes avec l'acétone, et qu'elles sont de plus en plus longues en suivant la séquence hexane, dichlorométhane puis chloroforme, ce qui est en accord avec les résultats de spectroscopie UV-visible. Il est à noter que les longueurs sont du même ordre dans les trois séries, ce qui montre que la longueur de la chaîne alkyle n'a que peu d'influence sur le degré de polymérisation. Le P3HT commercial (Aldrich) a été analysé par Maldi-TOF dans les mêmes conditions ; les masses obtenues

correspondent à des polymères composés de 22 à 51 motifs (28 motifs pour le pic de base) ce qui indique que les poly(dialkylterthiophènes) synthétisés (fraction chloroforme) ont des longueurs de chaîne relativement proches de celle du P3HT commercial.

3.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les fractions extraites au chloroforme ont été analysées par chromatographie d'exclusion stérique afin d'évaluer la répartition de masse molaire. La figure 2.5 présente le chromatogramme obtenu dans le cas du P6TT. Le pic obtenu à $t_r \sim 20$ min correspond au toluène qui sert d'étalon alors que le large signal centré autour de 14 minutes correspond au polymère. Le tableau 2.5 donne les masses molaires des différents polymères, par rapport à des standards de polystyrène.

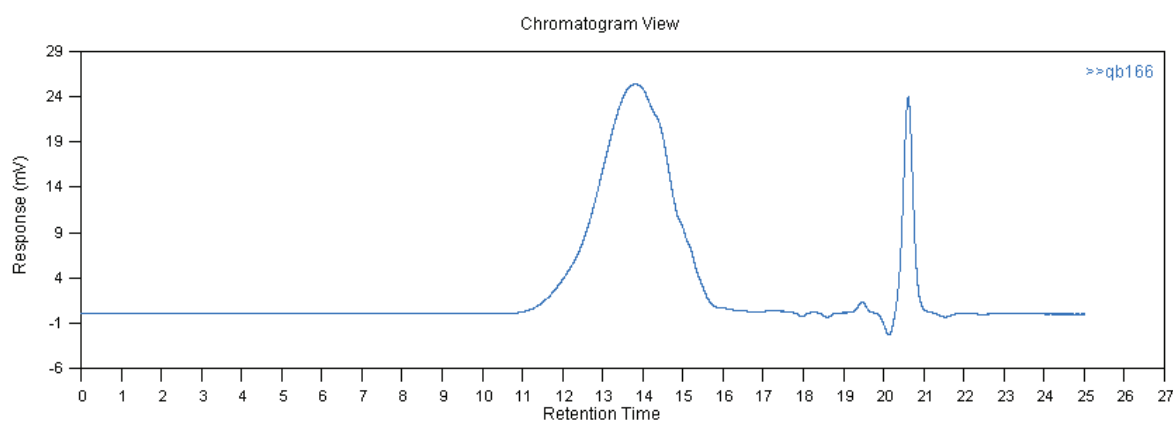


Fig. 2.5 Chromatogramme du P6TT

Tableau 2.5 Masses molaires en équivalent polystyrène et indice de polymolécularité des différents polymères

	P6TT	P7TT	P8TT	P3HT Aldrich
M_n	12700	14600	11900	19900
M_w	21100	20700	22800	36600
I_p	1.66	1.42	1.92	1.84

Les résultats montrent que les polymères synthétisés ont de bons indices de polymolécularité (inférieurs à 2) mais qu'ils présentent cependant des masses molaires inférieures à celle du P3HT commercial.

3.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Chacun des trois polymères a été analysé en DSC. Chaque thermogramme présente un pic endothermique correspondant à une fusion. Pour le P6TT, le P7TT et le P8TT, cette fusion commence respectivement à 125°C, à 135°C et à 120°C, et le maximum du pic se situe à 185°C, à 175°C et à 165°C.

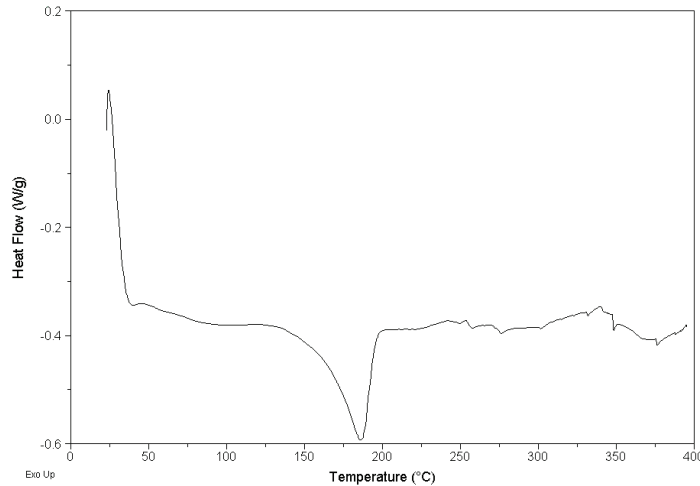
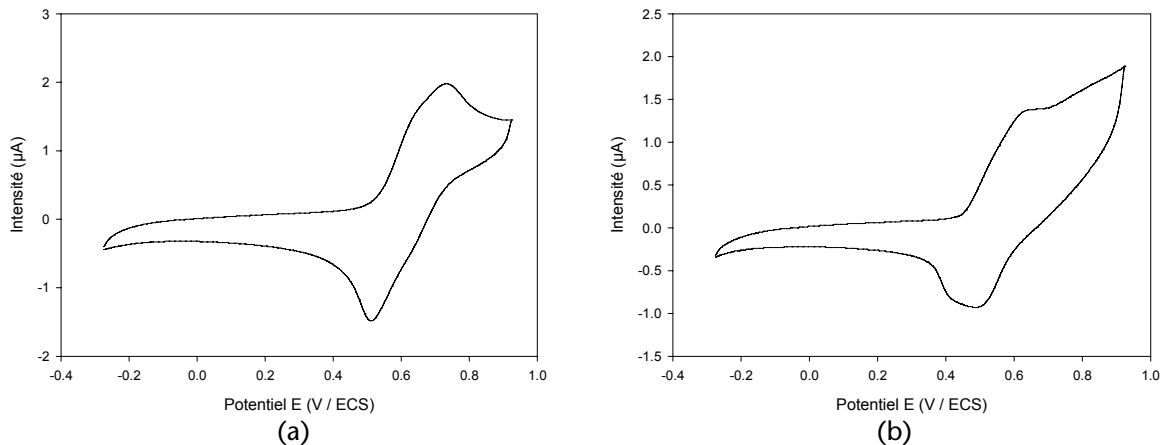


Fig. 2.6 Thermogramme DSC du P6TT

3.6. Voltampérométrie cyclique

Le tableau 2.6 regroupe les potentiels de pic anodique des différentes fractions des trois polymères synthétisés. La figure 2.7 présente les voltampérogrammes correspondants aux quatre fractions du P6TT.



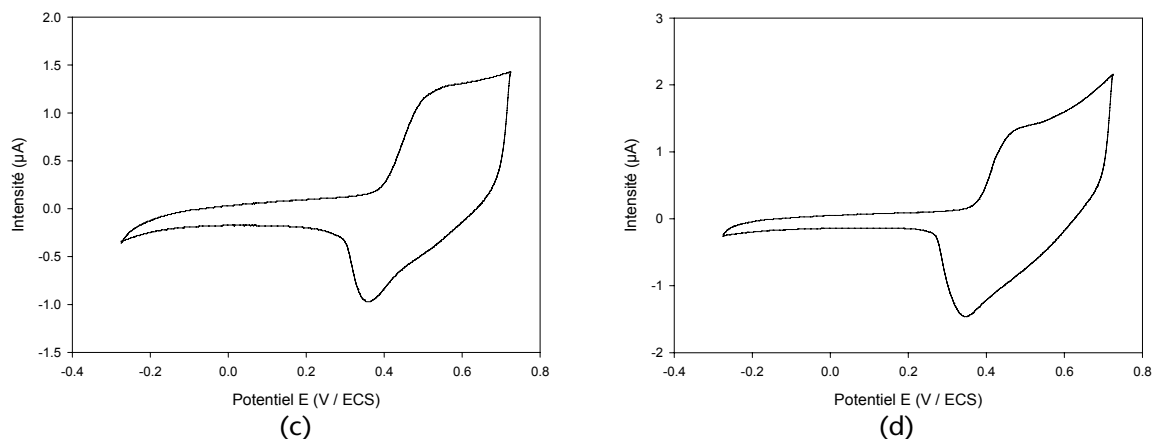


Fig. 2.7 Voltampérogrammes cycliques des différentes fractions de P6TT dans o-dichlorobenzène / Bu₄NPF₆ (2.5 10⁻² M) (v = 100 mV s⁻¹). (a) fraction acétone, (b) fraction hexane, (c) fraction dichlorométhane, (d) fraction chloroforme

Tableau 2.6 Potentiels de pic anodique E_{pa} en volt par rapport à l'ECS dans l'o-dichlorobenzène / Bu₄NPF₆ (2.5 10⁻² M) (v = 100 mV s⁻¹)

	P6TT	P7TT	P8TT
<i>Acétone</i>	0.73	0.76	0.83
<i>Hexane</i>	0.64	0.84	0.90
<i>Dichlorométhane</i>	0.54	0.54	0.60
<i>Chloroforme</i>	0.48	0.41	0.51

Les polymères obtenus s'oxydent tous réversiblement en solution. Les plus longs s'oxydent à des potentiels plus bas en raison de leur plus forte longueur de conjugaison. La longueur de la chaîne alkyle greffée sur le terthiophène n'influence pas, ici non plus, le potentiel de pic anodique ce qui témoigne de longueurs analogues pour les chaînes de polymères étudiés.

Les différentes méthodes de caractérisations utilisées ont permis de montrer que les polymères synthétisés présentent des propriétés spectroscopiques et redox similaires et que les masses sont homogènes. Ces résultats montrent que la longueur de la chaîne alkyle substituante a peu d'influence sur les propriétés du polymère. Les polymères obtenus sont tous solubles et sont donc comme attendu utilisables en tant que matériau actif dans des dispositifs électroniques.

4. Elaboration de dispositifs électroniques

Les polymères synthétisés ont servis à la réalisation de deux types de dispositifs électroniques : des transistors à effet de champ et des cellules photovoltaïques.

L'utilisation des polymères comme matériau actif dans les transistors à effet de champ permet d'évaluer la mobilité des charges au sein du matériau.

Les polymères ont également été introduits comme semi-conducteurs p dans des cellules photovoltaïques (structure bicouche et réseaux interpénétrés).

Dans les deux cas, les caractéristiques des dispositifs préparés ont été comparées à celles des dispositifs utilisant le P3HT commercial.

4.1. Transistors organiques à effet de champ (OFET)

Les transistors ont été réalisés suivant une structure type « Top Contact » (Fig. 2.8).

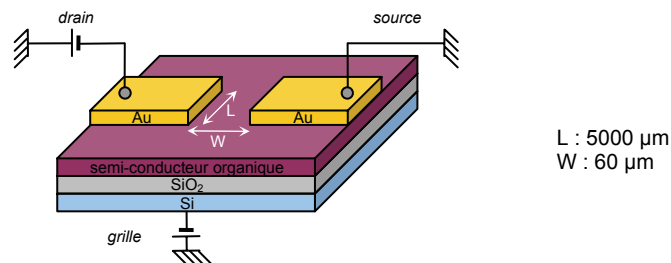


Fig. 2.8 Schéma de principe d'un OFET structure Top Contact

Le transistor est réalisé en déposant à la tournette le polymère en solution dans le chlorobenzène (10 mg pour 1 mL de solvant) sur un wafer (substrat de silicium fortement dopé recouvert d'une couche d'oxyde de silicium servant de diélectrique), à une vitesse de 700 tours/min. Les électrodes d'or (source et drain) sont ensuite déposées en évaporant sous vide poussé, de l'or à travers un masque.

La figure 2.9 présente les courbes caractéristiques d'un OFET de type Top Contact, réalisé avec le P6TT. La tension entre source et drain V_d varie entre 0 et $-80V$, pour des

tensions de grille comprises entre 0,1 et -60V.

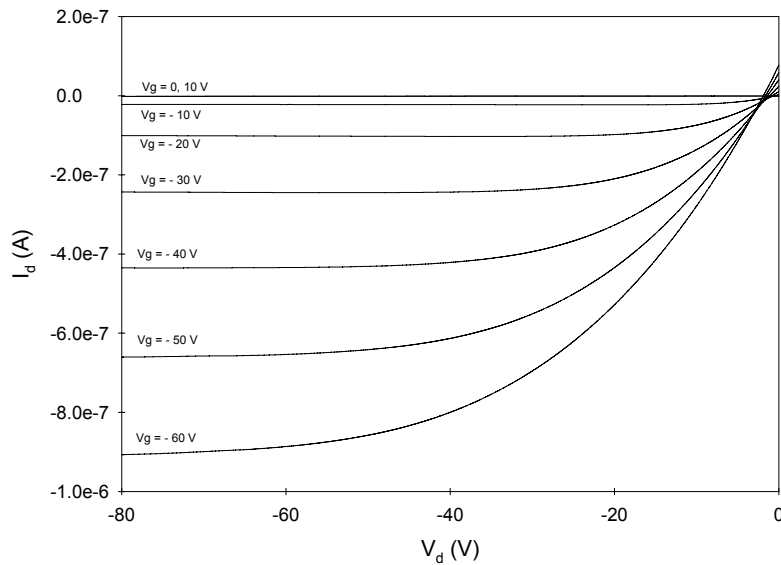


Fig. 2.9 Caractéristiques $I_d = f(V_d)$ d'un OFET à base de P6TT

Ces courbes montrent un effet transistor très net ; les domaines linéaires et de saturation sont distincts. Il est admis que la saturation est atteinte pour $V_d > V_g$. Le courant de saturation est proche de $-0,9 \mu\text{A}$ pour $V_d = -80 \text{ V}$ et $V_g = -60 \text{ V}$.

Le transistor est ensuite placé dans son domaine de saturation en appliquant une tension de drain $V_d = -80 \text{ V}$. La variation de la tension de grille de 0 à -60 V par pas de 1 V permet alors d'obtenir la caractéristique $I_d = f(V_g)$ (Fig. 2.10).

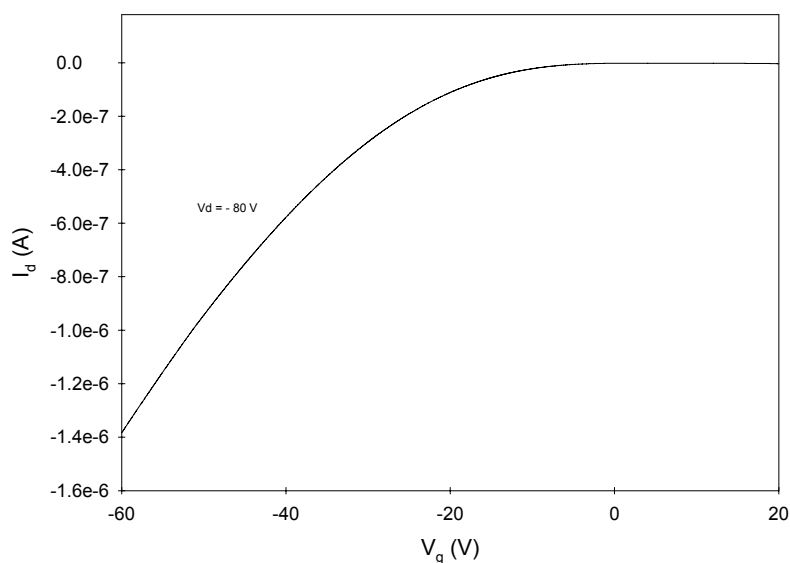


Fig. 2.10 Caractéristique $I_d = f(V_g)$ pour $V_d = -80 \text{ V}$

Dans le domaine de saturation, le courant de drain est régi théoriquement par l'expression suivante :

$$I_{d\text{ sat}} = \frac{W \cdot C_{\text{ox}}}{2 \cdot L} \cdot \mu \cdot (V_g - V_t)^2$$

$$\left\{ \begin{array}{l} V_t : \text{tension de seuil (V)} \\ W : \text{largeur du canal } (\mu\text{m}) \\ L : \text{longueur du canal } (\mu\text{m}) \\ C_{\text{ox}} : \text{capacité par unité de surface} \\ \quad \text{de l'isolant de grille (F.m}^{-2}\text{)} \\ \mu : \text{mobilité du matériau organique (m}^2\text{.V}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

La détermination de la pente de la courbe $\sqrt{I_{d\text{ sat}}} = f(V_g)$ permet alors de remonter à mobilité μ du matériau.

L'équation précédente devient : $\sqrt{I_{d\text{ sat}}} = \sqrt{\frac{W \cdot C_{\text{ox}}}{2 \cdot L} \cdot \mu \cdot (V_g - V_t)}$, soit $\sqrt{I_{d\text{ sat}}} = A \cdot V_g - B$.

A correspond au coefficient directeur de la pente et μ dépend de A par la relation :

$$\mu = \frac{A^2 \cdot 2 \cdot L}{W \cdot C_{\text{ox}}}$$

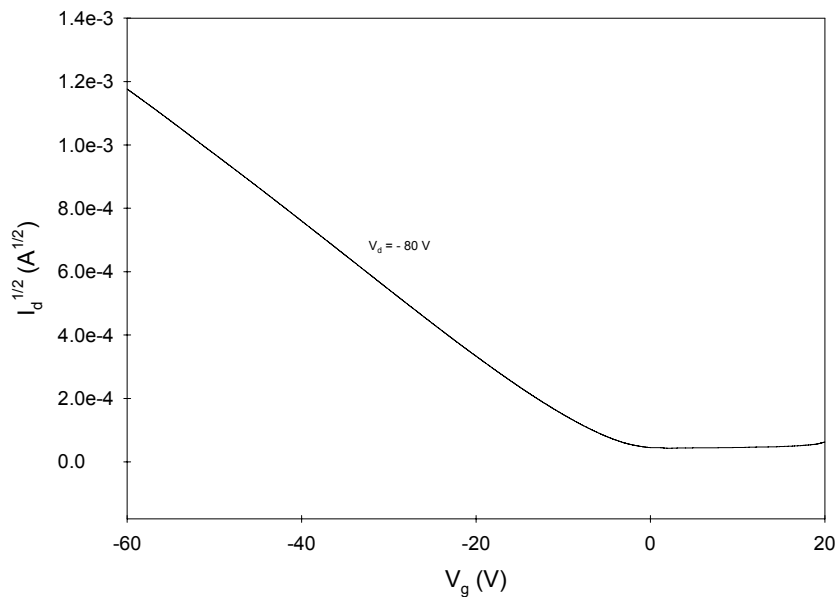
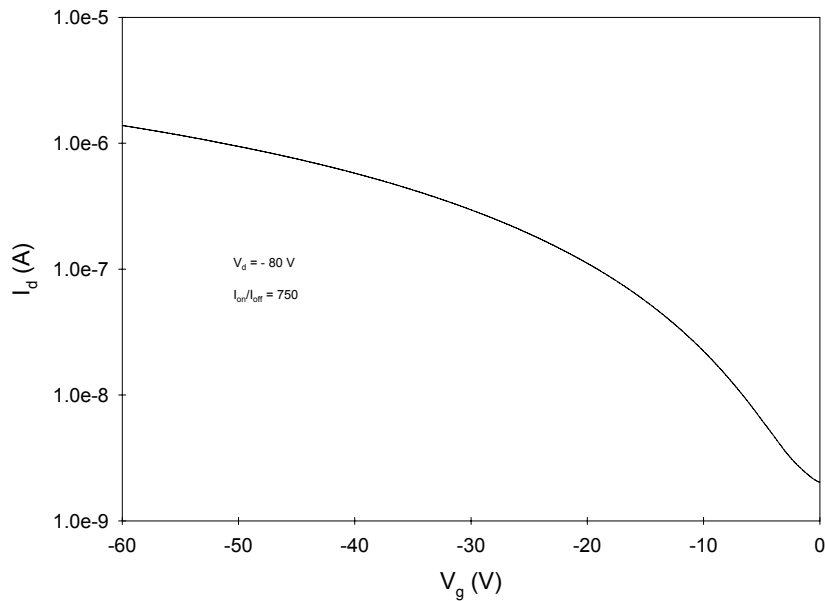


Fig. 2.11 Caractéristique $\sqrt{I_d} = f(V_g)$

L'observation de la figure 2.11 montre un domaine linéaire marqué, ce qui implique une mobilité constante.

Le rapport $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ du transistor est déterminé en traçant la caractéristique $\log_{10} I_d = f(V_g) | V_d = -80 \text{ V}$ (Fig. 2.12). Cela correspond au rapport du courant I_d lorsque le transistor est en fonctionnement ou à l'arrêt.^{18,19}


Fig. 2.12 Caractéristique $\log_{10} I_d = f(V_g) \mid V_d = -80 \text{ V}$

Le rapport I_{on}/I_{off} peut alors être calculé, en utilisant :

$$\frac{I_{on}}{I_{off}} = \frac{I(V_g = -60\text{V}; V_d = -80\text{V})}{I(V_g = 0\text{V}; V_d = -80\text{V})}$$

En l'occurrence, sur la figure 2.12, ce rapport I_{on}/I_{off} est de 750.

Cette étude a aussi été faite avec le P7TT, le P8TT et le P3HT commercial. La synthèse des résultats obtenus est donnée dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 Caractéristiques des différents OFETs réalisés

	P6TT	P7TT	P8TT	P3HT
Mobilité moyenne μ_{moy} $cm^2/(V.s)$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
I_{on}/I_{off} moyen	500	50	~400	650
Mobilité maximum μ_{max} $cm^2/(V.s)$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
I_{on}/I_{off} maximum	3000	115	450	1000

Sur dix transistors réalisés pour chaque polymère, les mobilités moyennes des poly(dialkylterthiophènes) sont comprises entre $3,8$ et $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Elles sont plus

faibles d'un facteur 5 ou 10 par rapport à celle du P3HT.

Un traitement thermique de 100°C pendant 30 minutes appliqué aux transistors conduit à une chute de mobilité très importante, probablement due à une dégradation de l'interface entre électrodes et matériau. En revanche, un traitement thermique de 90°C pendant une nuit, avant le dépôt des électrodes, produit une légère amélioration dans le cas du P6TT mais une légère dégradation pour les deux autres polymères et le P3HT. Ces variations peu importantes montrent que le recuit a peu d'influence sur la mobilité de ces matériaux. Dans le cas du P3HT, le recuit conduit généralement à une amélioration de l'organisation du polymère à l'état solide. Les chaînes alkyles s'organisent les unes par rapport aux autres grâce à des interactions lipophile-lipophile ce qui structure le polymère. Dans le cas de nos polymères, les positions relatives des chaînes alkyles ne permettent pas une structuration supplémentaire du polymère. La mobilité n'est pas accrue.

Le tableau 2.8 reprend les résultats obtenus après recuit.

Tableau 2.8 Caractéristiques des OFETs avant et après traitement thermique (90°C pendant une nuit)

		P6TT	P7TT	P8TT	P3HT
<i>Sans traitement thermique</i>	μ_{moy} $cm^2/(V.s)$	$7,5.10^{-4}$	$7,5.10^{-4}$	$3,8.10^{-4}$	$4,0.10^{-3}$
	μ_{max} $cm^2/(V.s)$	$1,1.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$	$5,5.10^{-4}$	$5,0.10^{-3}$
<i>Traitement thermique avant dépôt des électrodes</i>	μ_{moy} $cm^2/(V.s)$	$1,3.10^{-3}$	$5,3.10^{-4}$	$2,3.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$
	μ_{max} $cm^2/(V.s)$	$1,4.10^{-3}$	$6,7.10^{-4}$	$2,9.10^{-4}$	$1,9.10^{-3}$

4.2. Cellules photovoltaïques

Les poly(dialkylterthiophènes) ont été utilisés comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques de type hétérojonction. Deux types de cellules photovoltaïques ont été réalisées : des cellules de type réseaux interpénétrés (hétérojonction en volume) et des cellules de type hétérojonction bicouche (Fig. 2.13).

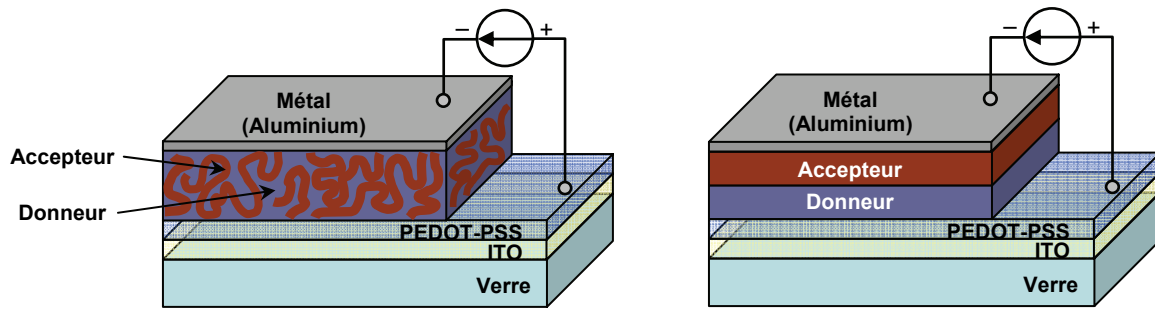


Fig. 2.13 Structures des deux types de cellule hétérojonction :
(à gauche : réseaux interpénétrés - à droite : structure bicouche)

Dans le cas des cellules hétérojonctions bicouches, le polymère est déposé par spin-coating sur l'ITO, préalablement recouvert d'une couche de PEDOT-PSS (Baytron), puis du fullerène C_{60} (semi-conducteur n) est déposé par évaporation sous vide et le dispositif est complété par le dépôt d'une électrode d'aluminium.

Les cellules de type réseaux interpénétrés sont réalisées à partir d'une solution du polymère et de 1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6,6) C_{61} (dérivé soluble du C_{60} et communément appelé PCBM) dans le dichlorobenzène. Après dépôt d'un film à la tournette à partir de cette solution, sur l'ITO recouvert de Baytron, la cellule est complétée par le dépôt de l'électrode d'aluminium.

Pour chaque cellule, les caractéristiques densité de courant-tension $J = f(V)$ sont enregistrées dans l'obscurité et sous éclairage grâce à un simulateur solaire. Les caractérisations sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon.

4.2.1. Cellules de type réseaux interpénétrés

Les cellules ont été réalisées en utilisant la proportion en masse suivante : polymère/PCBM (1:0,9). En effet, pour les cellules à base de poly(3-hexylthiophène), référence pour notre travail, le ratio du mélange P3HT/PCBM donnant les meilleurs résultats se situe entre 1:0,8 et 1:1.³

La mesure de l'épaisseur des couches grâce à un profilomètre donne des valeurs de l'ordre de 80 nm pour la couche active dans le cas des poly(dialkylterthiophènes) et de 180 nm dans le cas du P3HT commercial.

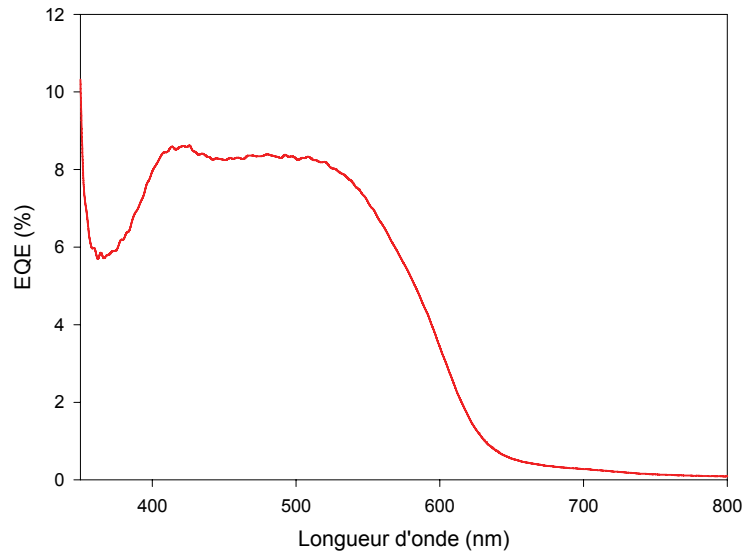


Fig. 2.14 Spectre d'action d'une cellule de type réseaux interpénétrés P6TT/PCBM

Les spectres d'action des cellules sous irradiation monochromatique ont été enregistrés (Fig. 2.14). Ces spectres correspondent à la variation de l'efficacité quantique externe (EQE), autrement dit au rapport entre le nombre d'électrons collectés et le nombre de photons incidents pour une longueur d'onde d'irradiation donnée. En considérant le nombre d'électrons générés comme étant le rapport J_{sc}/e , et le nombre de photons incidents comme étant le rapport $P_i \times \lambda / hc$, on peut exprimer l'EQE par la relation suivante :

$$EQE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{e} \times \frac{hc}{P_i \times \lambda} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{P_i \times \lambda}$$

(avec J_{sc} en $A.cm^{-2}$, P_i en $W.cm^{-2}$ et λ en nm)

Pour chaque polymère, le spectre EQE montre que le maximum d'efficacité de la cellule se situe sur une gamme spectrale allant de 400 nm à 520 nm. L'efficacité diminue ensuite jusqu'à être quasi nulle au-delà de 640 nm environ, ainsi les photons absorbés au-delà de cette longueur d'onde ne participent pas au photocourant.

La figure 2.15 représente les caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule P3HT/PCBM dans l'obscurité et sous éclairage.

Pour les polymères synthétisés, toutes les cellules testées présentent le même genre de caractéristiques que celles de la figure 2.16.

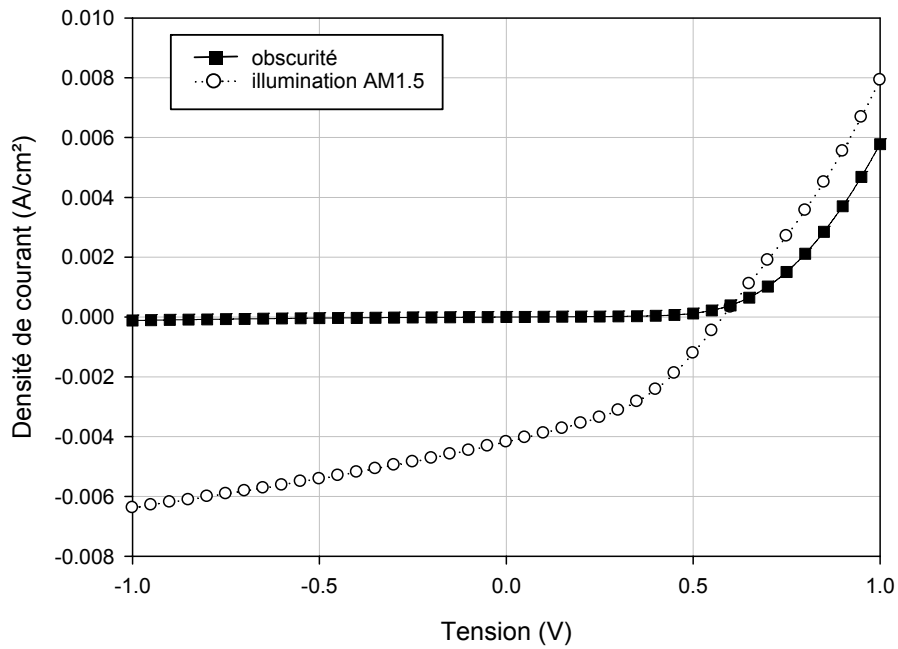


Fig. 2.15 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule P3HT:PCBM dans l'obscurité (■) et sous éclairage (○)

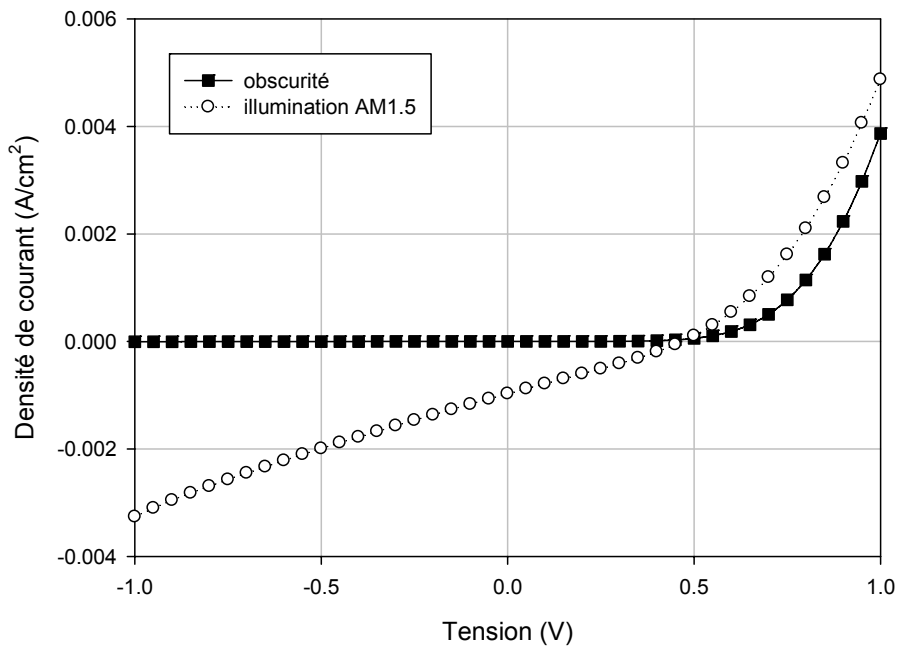


Fig. 2.16 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule P6TT:PCBM dans l'obscurité (■) et sous éclairage (○)

Les densités de courant de court-circuit J_{sc} , les tensions de circuit ouvert V_{oc} , les facteurs de forme FF ainsi que les rendements de photoconversion η obtenus sont regroupés dans le tableau 2.9.

Tableau 2.9 Données caractéristiques des différentes cellules photovoltaïques de type réseaux interpénétrés réalisées

	P6TT	P7TT	P8TT	P3HT
$J_{sc} (mA.cm^{-2})$	0,97	0,70	0,87	4,18
$V_{oc} (V)$	0,47	0,43	0,50	0,58
FF	0,28	0,25	0,27	0,41
$\eta (\%)$	0,124	0,076	0,116	1,250

Sous éclairage en lumière blanche à 100 mW.cm^{-2} , la cellule à base de P6TT délivre une tension de circuit ouvert (V_{oc}) de 0,47 V et un courant de court-circuit (J_{sc}) de 0,97 mA.cm^{-2} . Le facteur de remplissage (ou *Filling Factor*, FF) est de 0,28, valeur relativement faible. Le rendement de conversion, déduit de ces valeurs, est de seulement 0,12%.

Les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) des trois polymères synthétisés sont légèrement inférieures à celle du P3HT et varient de 0,43 V à 0,5 V. Les valeurs des V_{oc} sont assez proches pour les trois types de cellules ce qui est cohérent avec le fait que les potentiels d'oxydation des polymères sont voisins.²⁰

Il faut cependant noter que même si pour les trois polymères à base de terthiophène, les courants de court-circuit (J_{sc}) et les facteurs de remplissage (FF) sont proches, ils apparaissent beaucoup plus faibles que dans le cas du P3HT.

Ces courants de court-circuit plus faibles peuvent être corrélés avec les mobilités moins importantes mesurées sur les transistors à effet de champ (inférieures d'un facteur 10 environ, par rapport à celle obtenue avec le P3HT commercial).

Différents travaux ayant récemment montré une amélioration des rendements de photoconversion après traitement thermique des cellules,²¹ ce procédé a été appliqué à nos dispositifs.

Préalablement, un mélange polymère/PCBM (1:0,9) a été déposé sur une plaque de verre, puis les spectres d'absorption du film avant et après traitement thermique ont été enregistrés. Pour les films à base de P6TT et P7TT, l'apparition d'une légère structure fine est observable après traitement (Fig. 2.17), ce qui témoigne d'une réorganisation du polymère

(amélioration de la conjugaison due à une meilleure planéité du système). En revanche, aucune structure vibronique n'apparaît dans le cas du P8TT.

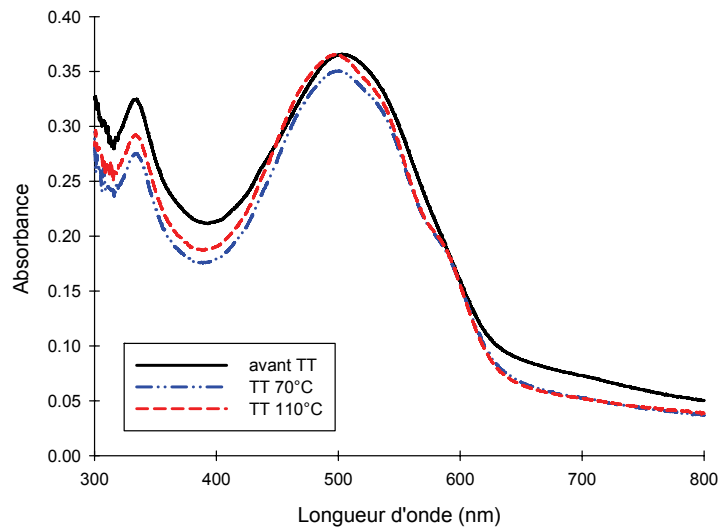


Fig. 2.17 Spectres UV-visible d'un film P6TT:PCBM (sur verre) avant et après traitement thermique (TT)

Les cellules ont donc subi un traitement thermique ; pour cela, elles ont été déposées sur une plaque chauffante à une température de 90°C durant une nuit en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

Une amélioration est uniquement obtenue dans le cas des cellules à base de P6TT et de P7TT, polymères pour lesquels, une structure fine était apparue à l'état solide en spectroscopie UV-visible. La caractéristique $J = f(V)$ (Fig. 2.18) montre une évolution assez importante de la densité de courant. La tension de circuit ouvert ainsi que le facteur de remplissage restent à peu près inchangés, en revanche le courant de court-circuit augmente sensiblement, passant de 0,97 mA.cm⁻² à 2,48 mA.cm⁻² dans le cas du P6TT.

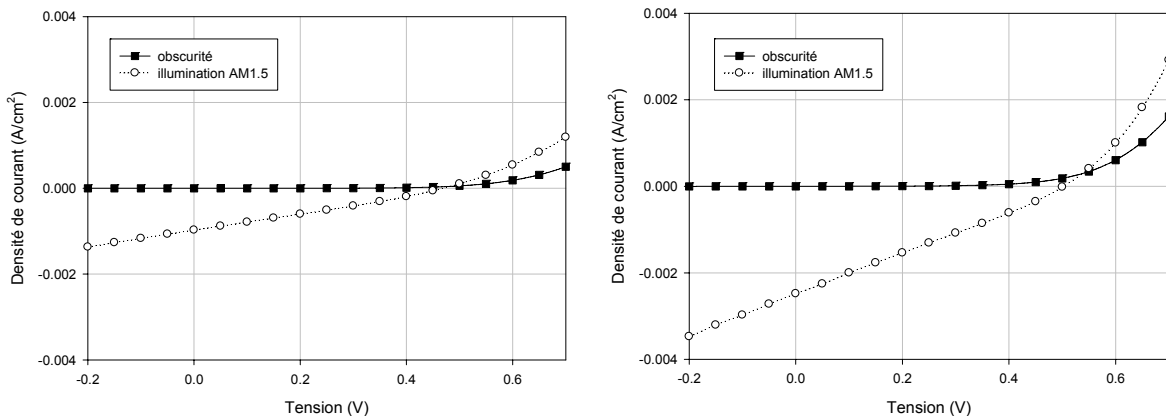


Fig. 2.18 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule P6TT:PCBM avant traitement thermique (à gauche) et après traitement thermique à 90°C pendant une nuit (à droite)

Le tableau 2.10 reprend les rendements obtenus avant et après traitement thermique pour les cellules à base de P6TT et P7TT.

Tableau 2.10 Données caractéristiques des cellules de type réseaux interpénétrés à base de P6TT et de P7TT avant et après traitement thermique

		J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
<i>P6TT</i>	<i>avant TT</i>	0,97	0,47	0,28	0,124
	<i>après TT</i>	2,48	0,50	0,26	0,320
<i>P7TT</i>	<i>avant TT</i>	0,70	0,43	0,25	0,076
	<i>après TT</i>	1.67	0,41	0,27	0,183

Les rendements de photoconversion des cellules traitées thermiquement ont été multipliés par environ deux fois et demie par rapport à ceux des cellules non traitées.

Les spectres d'action des cellules recuites sous irradiation monochromatique ont été enregistrés (Fig. 2.19). On constate un maximum de près de 80% pour le P3HT alors qu'il culmine à environ 20% pour le P6TT et 15% pour le P7TT.

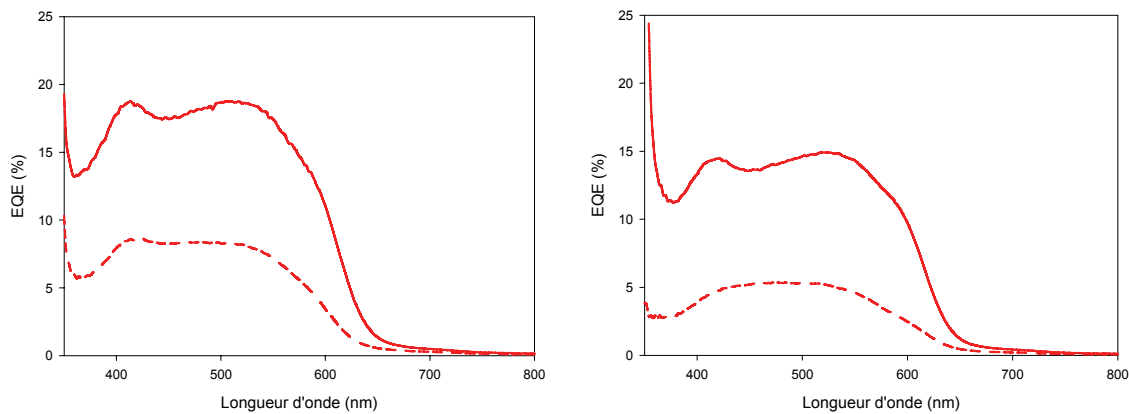


Fig. 2.19 Spectres d'action des cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés P6TT/PCBM (à gauche) et P7TT:PCBM (à droite) avant recuit (trait pointillé) et après recuit (trait plein)

Les rendements de cellules hétérojonctions de type réseaux interpénétrés demeurent bien plus faibles que ceux obtenus dans le cas du P3HT. Ainsi les cellules recuites donnent des rendements de 0,18% et 0,32% pour le P7TT et le P6TT respectivement, loin des 5% obtenus dans le cas du P3HT.

4.2.2. Cellules bicouches

Pour analyser le potentiel de chaque polymère en tant que matériau donneur dans des cellules photovoltaïques en faisant abstraction de l'aspect morphologique entre le donneur et l'accepteur, des cellules hétérojonctions bicouches ont été réalisées.

Les cellules ont été préparées par évaporation d'une couche de 20 nm de C₆₀ (matériau accepteur) sur les films de polymères, d'une épaisseur de 60 nm pour les poly(dialkylterthiophènes) et de 100 nm pour le P3HT, déposés sur un substrat en verre recouvert d'ITO sur lequel une couche de 40 nm de Baytron a été préalablement déposée.

Les caractéristiques des cellules sous irradiation à 100 mW.cm⁻² sont données dans le tableau 2.11.

Tableau 2.11 Données caractéristiques des différentes cellules photovoltaïques bicouches réalisées

	P6TT	P7TT	P8TT	P3HT
$J_{sc} (mA.cm^{-2})$	0,42	0,33	1,20	1,47
$V_{oc} (V)$	0,11	0,15	0,38	0,15
FF	0,25	0,24	0,24	0,31
η (%)	0,011	0,012	0,104	0,064

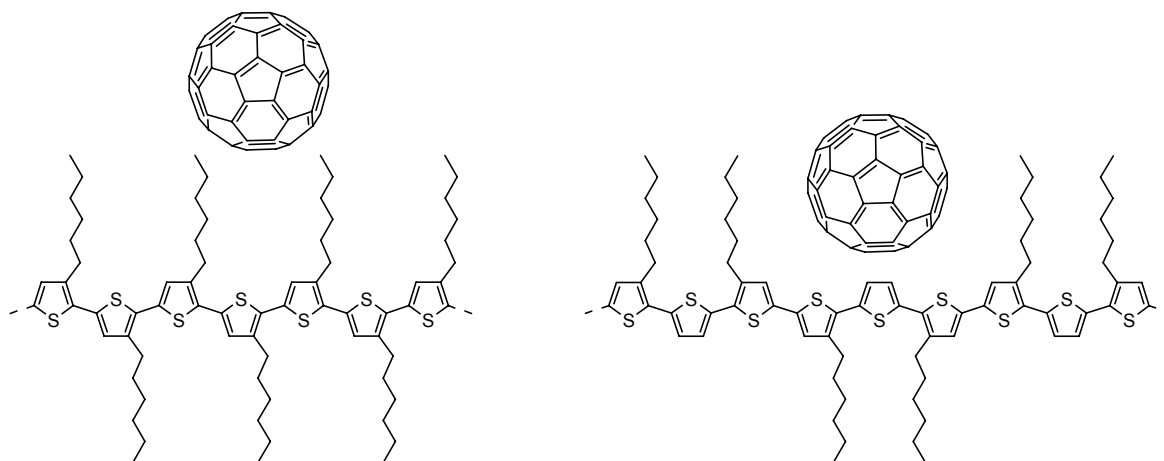
Les cellules bicouches présentent des rendements de conversion de l'ordre de 0,01% pour le P6TT et le P7TT et de 0,1% pour le P8TT. Ces rendements sont inférieurs à ceux observés dans les cellules de type réseaux interpénétrés (0,124% dans le cas de P6TT, 0,076% pour P7TT et 0,116% pour P8TT). Dans le cas des cellules bicouches, l'interface entre le matériau donneur et l'accepteur est limitée. Cela implique souvent une puissance limitée.

Le rendement plus élevé dans le cas du P8TT par rapport à P6TT et P7TT n'est pas expliqué. Excepté un facteur de remplissage FF du même ordre de grandeur, les cellules à base de P8TT présentent effectivement une tension de circuit ouvert V_{oc} et un courant de court-circuit J_{sc} beaucoup plus élevés que celles à base de P6TT et P7TT. Il convient cependant de noter que les résultats obtenus sont homogènes pour chaque série de cellules (huit cellules).

Ici, dans tous les cas, on observe une diminution significative de la V_{oc} et une relative stabilité du FF. La densité de courant quant à elle est à la baisse sauf dans le cas du P8TT. Notons en particulier qu'ici les performances des cellules à base de P3HT et poly(dialkylterthiophènes) sont comparables, ce qui pourrait laisser entendre que les fortes différences enregistrées sur les cellules de type réseaux interpénétrés pourraient provenir de problèmes d'interface ou de cohésion de domaine.

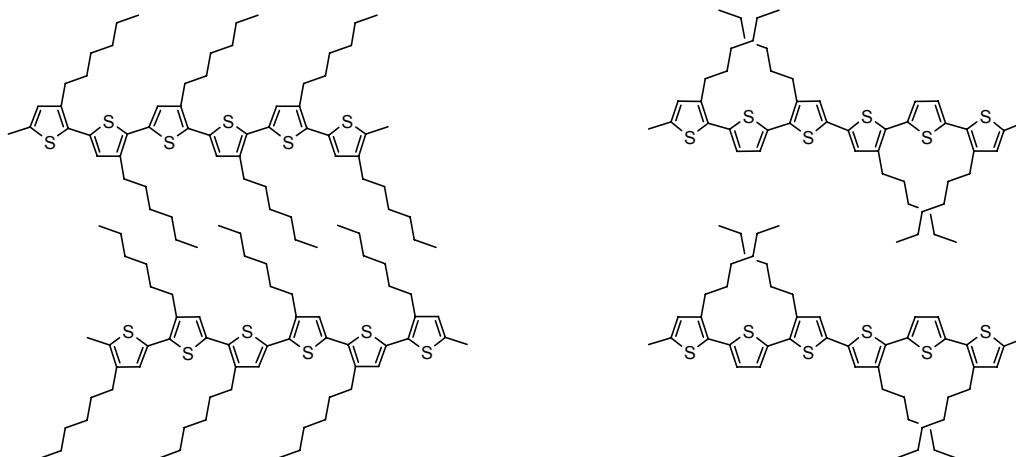
5. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que, mêmes s'ils sont intrinsèquement régio-réguliers, les polymères à base de 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophène, utilisés comme matériau donneur dans des cellules solaires organiques, donnent des rendements de photoconversion assez modestes en comparaison du poly(3-hexylthiophène). Ces rendements sont légèrement inférieurs à ceux publiés en 2007, par le groupe de Brabec, pour du poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène).²² Ce dernier explique ces rendements modérés par rapport à ceux obtenus à partir du P3HT par l'insertion possible de fullerènes entre les chaînes alkyles pendantes des polymères. Le fullerène ainsi « piégé » empêche le « *stacking* » des chaînes de polymères défavorisant ainsi le transport de charge.



Cette hypothèse intéressante, si on la confronte aux résultats obtenus à partir de P3HT régio-aléatoire, peut éventuellement être complétée par une autre.

En effet, il apparaît que le critère structurel est prépondérant dans l'obtention de rendements élevés ; dans le cas du P3HT, les interactions lipophile-lipophile entre les chaînes alkyles pendantes conduisent à une organisation lamellaire des chaînes de polymères, configuration dans laquelle la cristallinité du matériau est favorisée et la mobilité des charges s'en trouve optimisée. A l'inverse, dans le cas des poly(dialkylterthiophènes), les chaînes alkyles ne peuvent se structurer de la même manière, ce qui ne permet pas une organisation ordonnée et laisse à penser que la mobilité s'en trouve réduite.



Références bibliographiques

- (1) Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Science* **1998**, *280*, 1741-1744.
- (2) Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Friend, R. H. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 857-860.
- (3) Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617-1622.
- (4) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70-72.
- (5) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904-912.
- (6) Chen, T.-A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088.
- (7) Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244.
- (8) Krische, B.; Hellberg, J.; Lilja, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1476-1478.
- (9) Souto-Maior, R.; Wudl, F. *Synth. Met.* **1989**, *28*, 281-286.
- (10) Pokrop, R.; Verilhac, J. M.; Gasior, A.; Wielgus, I.; Zagorska, M.; Travers, J. P.; Pron, A. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3099-3106.
- (11) Gallazzi, M. C.; Castellani, L.; Zerbi, G.; Sozzani, P. *Synth. Met.* **1991**, *41*, 495-498.
- (12) Tamao, K.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Kumada, M.; Minato, A.; Suzuki, K. *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347-3354.
- (13) Pham, C. V.; Mark, H. B., Jr.; Zimmer, H. *Synth. Commun.* **1986**, *16*, 689-96.
- (14) Henderson, P. T.; Collard, D. M. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1879-1889.
- (15) Gallazzi, M. C.; Castellani, L.; Marin, R. A.; Zerbi, G. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 3339-3349.
- (16) Wu, Y.; Liu, P.; Gardner, S.; Ong, B. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 221-223.
- (17) Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R.; Pielichowski, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5051-5058.
- (18) Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 365-377.
- (19) Horowitz, G. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2021-2026.
- (20) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609-1611.
- (21) Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 85-88.
- (22) Koppe, M.; Scharber, M.; Brabec, C.; Duffy, W.; Heeney, M.; McCulloch, I. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1371-1376.

Chapitre 3
Polythiophènes régio-réguliers substitués
par des chaînes oligo(oxyéthylène)

1. Introduction

L'organisation structurale des matériaux utilisés dans les cellules solaires organiques est un facteur important pour l'obtention de rendements de photoconversion élevés. Le poly(3-hexylthiophène) régio-régulier (P3HT), qui a donné jusqu'à maintenant les meilleurs résultats, présente en effet une structure qui lui permet de s'auto-organiser (interactions lipophiles entre les chaînes alkyles substituantes) favorisant la cristallinité du matériau et par là-même, la mobilité des charges au sein de ce dernier. Cette cristallinité du P3HT a été démontrée notamment par diffraction des rayons X.¹⁻³

Le spectre d'absorption UV-visible du P3HT régio-régulier montre une structure vibrationnelle fine que l'on ne retrouve pas dans le cas du polymère régio-aléatoire, qui lui est amorphe. Ainsi, on peut corrélérer la présence d'une structure fine dans le spectre optique au caractère cristallin du polymère et donc à sa capacité à s'auto-organiser.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du poly(3-(oxa-3-heptyl)thiophène) (POHT) et du poly(3-(dioxa-3,6-heptyl)thiophène) (PDHT) comme matériaux donneurs dans des CSO ; en effet, il a été montré précédemment que ces polymères obtenus de façon électrochimique ont des gaps et des conductivités équivalentes au P3HT, mais surtout possèdent des spectres d'absorption présentant des structures fines mieux définies (Fig. 3.1).^{4,5} Ces structures laissent présager des propriétés d'auto-organisation favorables au transport de charges.

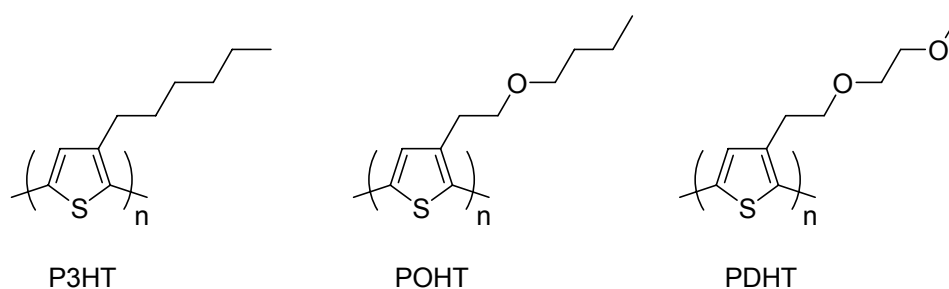


Schéma 3.1 Structure des polymères utilisés

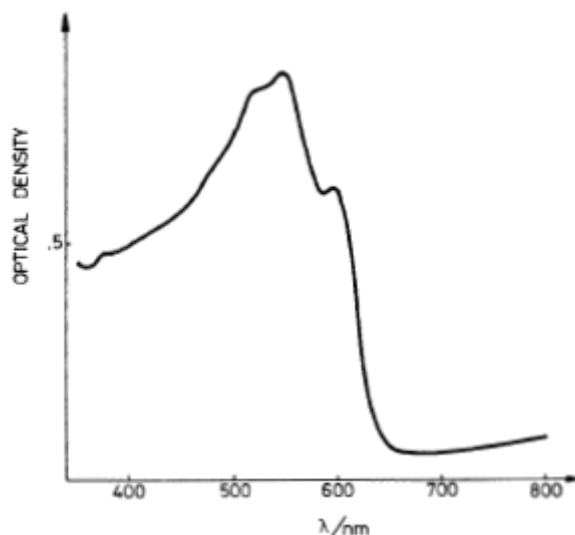


Fig. 3.1 Spectre d'absorption UV-visible d'un film de PDHT électrogénéré sur une électrode d'ITO (reproduit de *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 679)

Ce chapitre présente la synthèse de deux types de polythiophènes régio-réguliers substitués par des chaînes oligo(oxyéthylènes). Ils sont obtenus par voie chimique à partir d'une voie de synthèse de polythiophènes hautement régio-réguliers simple à mettre en œuvre.

Leur utilisation comme matériaux donneurs dans des cellules photovoltaïques de type bicouche et de type réseaux interpénétrés constitue la dernière partie de ce chapitre.

2. Polythiophènes régio-réguliers

Dans un premier temps, il convient de rappeler ce qu'est un polymère régio-régulier, en opposition à un polymère régio-aléatoire. Si l'on considère le cas des poly(3-alkylthiophènes), le motif de base est une unité thiophène substituée en position 3 par une chaîne alkyle. Ce monomère est dissymétrique. La polymérisation d'un tel motif engendre donc plusieurs configurations possibles dans la chaîne de polymère. On distingue quatre types d'alternances. Celles-ci sont représentées sur le schéma 3.2.

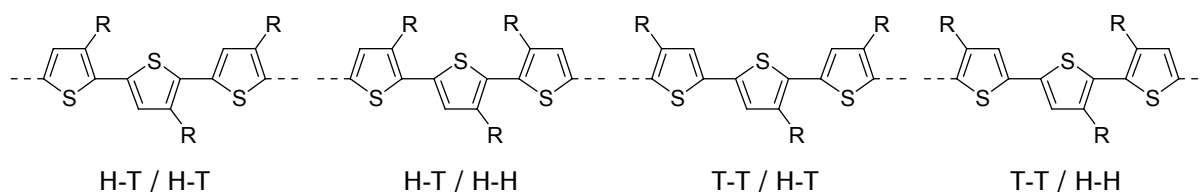


Schéma 3.2 Représentation schématique des alternances possibles dans une chaîne de polythiophène

On définit les différentes configurations comme suit :

- H-T (« Head-to-Tail », soit Tête à Queue) est le couplage entre la position 2 d'un cycle et la position 5' d'un autre cycle
- H-H (« Head-to-Head », soit Tête à Tête) est le couplage entre la position 2 d'un cycle et la position 2' d'un autre cycle
- T-T (« Tail-to-Tail », soit Queue à Queue) est le couplage entre la position 5 d'un cycle et la position 5' d'un autre cycle

La répétition homogène de l'alternance H-T/H-T conduit à un polymère régio-régulier. Les autres alternances « rompent » l'homogénéité de la structure, et une répétition élevée des couplages H-H et T-T conduit à un polymère régio-aléatoire (Schéma 3.3).

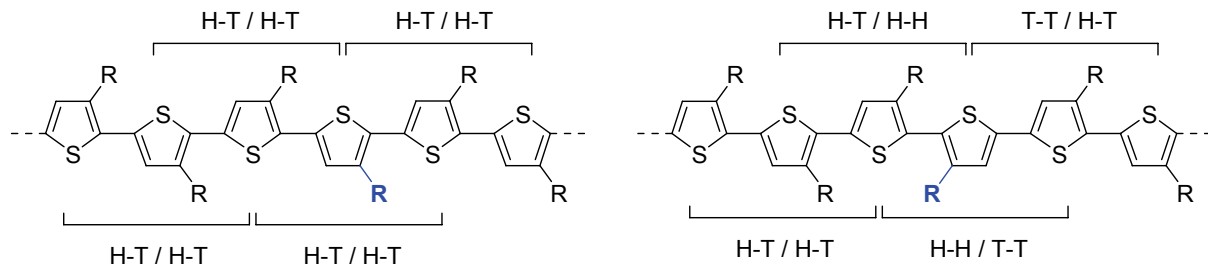


Schéma 3.3 Structure du poly(3-alkylthiophène) régio-régulier (à gauche) et régio-aléatoire (à droite)

Si l'on considère les composants électroniques organiques tels que les transistors à effet de champ (OFET) ou les cellules photovoltaïques, l'utilisation de polymères régio-réguliers constitue une condition importante à l'obtention de dispositifs efficaces.

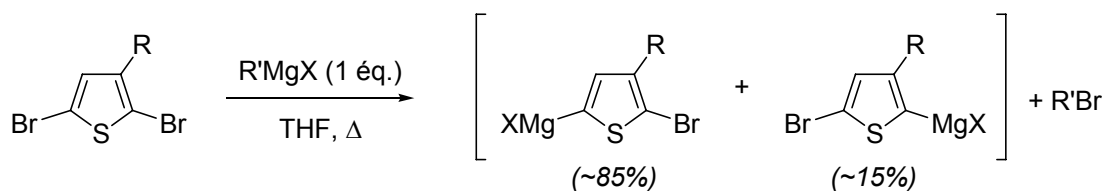
En effet, il a été démontré que le taux de régio-régularité avait un effet primordial sur les performances des dispositifs. Par exemple, des travaux de Kim *et al.* en 2006 montrent une augmentation des rendements de photoconversion de cellules photovoltaïques de type réseaux interpénétrés, en fonction de l'accroissement de la régio-régularité du P3HT utilisé.⁶ Ainsi pour du P3HT régio-régulier à 95,2%, le rendement de photoconversion d'une cellule non traitée thermiquement est de 2,1%, et chute à 0,9% pour une cellule à base de P3HT régio-régulier à 90,7%. On peut aussi citer une étude sur les performances des OFETs en fonction de la régio-régularité du P3HT.⁷ Celle-ci montre qu'avec du P3HT régio-régulier à 96%, les mobilités obtenues sont de l'ordre de 0,05 à 0,1 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et chutent à $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ avec du P3HT régio-régulier à 81%.

Parmi les méthodes utilisées pour synthétiser des polymères hautement régio-réguliers, il faut citer les travaux du groupe de McCullough,^{8,9} qui a réalisé le premier polythiophène régio-régulier en 1992, en réalisant un couplage de Kumada du 2-bromo-3-dodécyl-5-magnésibromothiophène. La méthode employée donne des polymères régio-réguliers à 98%. Quasiment dans le même temps, on peut citer le travail du groupe de Rieke,^{3,10} où cette fois c'est un dérivé organozincique qui est utilisé. Les taux de régio-régularité atteignent les 98,5% en moyenne. D'autres méthodes alternatives basées sur des couplages de Stille¹¹ ou de Suzuki¹² ont aussi été développées et offrent respectivement des taux de régularité de 96% et 97%.

McCullough explique que sa méthode requiert un très long temps de réaction, l'utilisation de produits extrêmement purs, en particulier le monomère (2-bromo-3-alkylthiophène plus difficile à purifier que les analogues dibromés en position 2 et 5) et nécessite de travailler à basse température. La méthode de Rieke fait intervenir du zinc activé, difficile à préparer, issu de la réaction entre $ZnCl_2$, le lithium et le naphthalène.¹³ Elle nécessite aussi, comme les réactions faisant intervenir les couplages de Stille et de Suzuki, de travailler à basse température et les temps de réaction, compris entre 12 et 24h voire plus, sont importants.

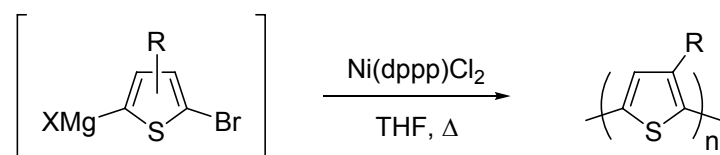
Pour faire face à la difficulté de sa méthode initiale, McCullough développe en 1999, un nouveau procédé basé sur une métathèse de Grignard (GRIM).¹⁴ Celui-ci conduit également à des polymères hautement régio-réguliers (taux de régio-régularité supérieurs à 95%) et présente l'avantage d'une mise en œuvre plus aisée comparée aux autres méthodes existantes. Des études ont montré que la nature et la quantité du catalyseur influent sur la régio-régularité et sur la longueur du polymère. Pour nos essais, nous avons suivi une procédure décrite comme celle conduisant aux polymères les plus régio-réguliers et les plus longs (utilisation de 2% molaire de $Ni(dppp)Cl_2$). Notons que cette méthode de polymérisation est dite « semi-vivante » et qu'à ce titre la longueur du polymère est inversement proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisée.

Dans la pratique, un équivalent de réactif de Grignard (par exemple du bromure de méthylmagnésium) est mis en présence du dérivé dibromé ; il y a alors échange de magnésien (monoéchange) conduisant à un réactif de Grignard thiophénique, plus stable. Il a été montré que cette étape d'échange de magnésium/halogène est régiosélective en position 5.¹⁵



Quelle que soit la nature du réactif de Grignard utilisé ($R' =$ méthyl, dodécyl, cyclohexyl, *i*-propyl, vinyl, ..., et $X =$ Br ou Cl), deux isomères sont obtenus, avec des rapports quasiment identiques, à savoir 85% environ d'isomère ayant le magnésien en position 5 et 15% d'isomère ayant le magnésien en position 2.

L'étape suivante consiste en l'ajout du catalyseur au nickel, conduisant à la polymérisation du dérivé thiophène.



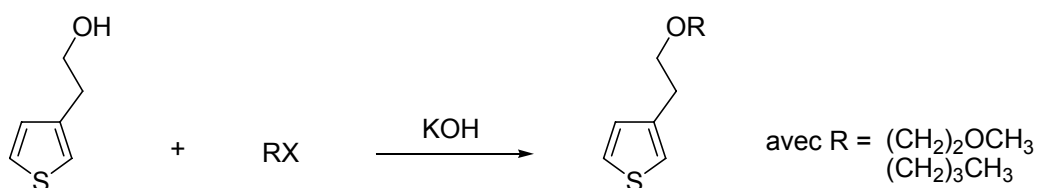
Malgré la présence des deux isomères intermédiaires, les taux de régio-régularité obtenus sont, pour les poly(3-alkylthiophènes), de l'ordre de 95%.¹⁵

A ce stade, les polymères obtenus portent en bout de chaîne des atomes de brome, connus pour leur capacité à piéger les charges¹⁶ ce qui est rédhibitoire pour les applications électroniques envisagées. Le polymère subit donc un traitement de « débromation ».¹⁷ Pour ce faire, il est dissous dans un mélange de THF, d'eau et d'acide acétique (~75:17:8) puis du zinc en excès est ajouté. Après chauffage à reflux, le zinc est éliminé puis le polymère est précipité et lavé plusieurs fois au méthanol.



3. Synthèse des polymères POHT et PDHT

Le 3-(oxa-3-heptyl)thiophène et le 3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène sont synthétisés par une réaction de Williamson entre le 3-(2-hydroxyéthyl)thiophène et un dérivé halogéné en présence d'une base forte, en l'occurrence l'hydroxyde de potassium (Schéma 3.4).



La méthode classique fait intervenir de l'hydrure de sodium, ainsi qu'un éther couronne (18-*crown-6*) et se fait au reflux du THF.¹⁸ Dans notre cas, nous avons utilisé une irradiation microonde, en l'absence de solvant, ce qui a permis de réduire considérablement le temps de réaction (de 8 heures à 30 minutes) et augmenté sensiblement le rendement (de 50% à 70%).

Plusieurs essais préalables ont été nécessaires pour définir des conditions optimales. Le tableau 3.1 reprend l'ensemble des résultats obtenus dans le cas du 3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène.

Tableau 3.1 Rendements de la réaction de Williamson sous irradiation microonde en fonction des conditions opératoires appliquées

	Réactif	Réaction sous pression	Power Max (cooling)	Température (°C)	temps de réaction (min)	Rendement (%)
1	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	oui	non	160	10	48
2	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	oui	oui	85	10	65
3	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	oui	oui	85	20	68
4	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	oui	oui	85	30	69
5	Br(CH ₂) ₂ OCH ₃	oui	oui	105	10	47
6	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	non	non	85	10	55
7	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	non	oui	85	10	67
8	Cl(CH ₂) ₂ OCH ₃	non	oui	85	30	70

Ces résultats montrent que :

- l'emploi d'un dérivé chloré plutôt qu'un dérivé bromé offre un rendement plus élevé (comparaison 2 et 5)
- l'utilisation de la puissance maximum (PowerMax) semble nécessaire (PowerMax est une technologie brevetée du fournisseur microonde CEM© qui permet de refroidir

pendant l'irradiation, ce qui offre la possibilité d'appliquer des conditions plus dures même en utilisant des produits très réactifs ou sensibles à la température),

- le travail sous pression n'est pas essentiel puisque l'on obtient des rendements similaires à pression atmosphérique (facilité de mise en œuvre).

Ainsi, en appliquant les conditions décrites sur la ligne 8 du tableau 3.1, le 3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène est obtenu avec 70% de rendement. Le 3-(oxa-3-heptyl)thiophène, est obtenu quant à lui avec un rendement de 68% en appliquant les mêmes conditions expérimentales, mais en utilisant cette fois, le 1-chlorobutane comme dérivé halogéné.

L'étape suivante consiste en une double bromation en positions 2 et 5 des thiophènes substitués obtenus. L'utilisation de deux équivalents de NBS, dans l'obscurité et à 0°C, conduit au 2,5-dibromo-3-(oxa-3-heptyl)thiophène et au 2,5-dibromo-3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène) avec des rendements quasi-quantitatifs (de 97% et 99% respectivement) (Schéma 3.5).

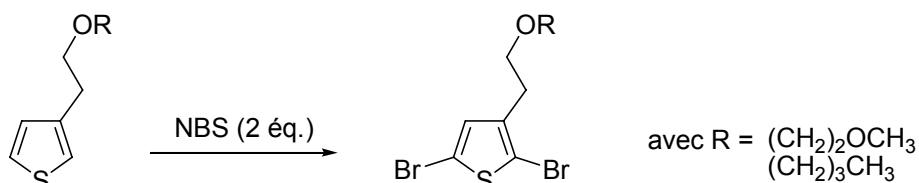


Schéma 3.5

Les dérivés dibromés obtenus sont engagés dans une métathèse de Grignard (GRIM).

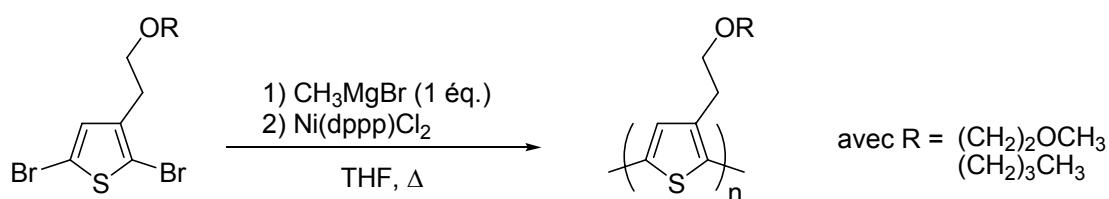


Schéma 3.6

Bien que McCullough précise qu'il soit possible d'utiliser plusieurs réactifs de Grignard, sans trop d'influence sur les résultats obtenus,¹⁵ les essais sur nos composés ont montré que les meilleurs résultats étaient obtenus avec le bromure de méthylmagnésium.

Ainsi les dérivés thiophéniques dibromés, le 2,5-dibromo-3-(oxa-3-heptyl)thiophène) et le 2,5-dibromo-3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène) sont mis en présence d'un équivalent de

CH_3MgBr , avant mise en œuvre de la polymérisation par l'ajout de 2% molaire de catalyseur au nickel (chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane) nickel(II), $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$). Les polymères sont précipités dans le méthanol puis après filtration, fractionnés en utilisant un appareil de Soxhlet. La séquence d'extraction fait intervenir dans l'ordre, le méthanol, l'hexane puis le chloroforme.

Comme déjà observé au laboratoire, l'utilisation de composés présentant des chaînes étherées rend la synthèse plus compliquée, avec en particulier l'apparition de deux phases dans le milieu lors de la préparation du magnésien.⁴ Les rendements s'en ressentent puisque si le P3HT est obtenu avec un rendement global de 72% (64% pour la fraction chloroforme), les poly(3-(oxa-3-heptyl)thiophène) et poly(3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène) sont respectivement synthétisés avec des rendements de 50% et 48% (45% et 44% pour les fractions extraites au chloroforme).

4. Caractérisations et propriétés des polymères

4.1. Analyse RMN

La régio-régularité des poly(3-alkylthiophènes) peut être évaluée grâce à la RMN. Les figures ci-après représentent les spectres RMN ^1H (Fig. 3.2) et RMN ^{13}C (Fig. 3.3) des P3HT régio-régulier et régio-aléatoire. Sur le spectre proton, on constate que le polymère régio-aléatoire présente quatre pics différents dans la région située autour de 7 ppm correspondant aux différents couplages possibles HT-HT, TT-HT, HT-HH et TT-HH. Lorsque le polymère est régio-régulier, un de ces pics est majoritaire (ici $\delta = 6,98$ ppm correspond à un enchaînement H-T (C2-C'5) régio-régulier). L'intégration relative de ces pics permet d'estimer le taux de régio-régularité. Ce dernier peut être également évalué à partir de l'intégration du signal correspondant aux $\alpha\text{-CH}_2$ de la chaîne aliphatique. Enfin, un polymère régio-régulier présente un spectre ^{13}C simple avec un signal par carbone, alors que le régio-aléatoire montre quatre fois plus de signaux.

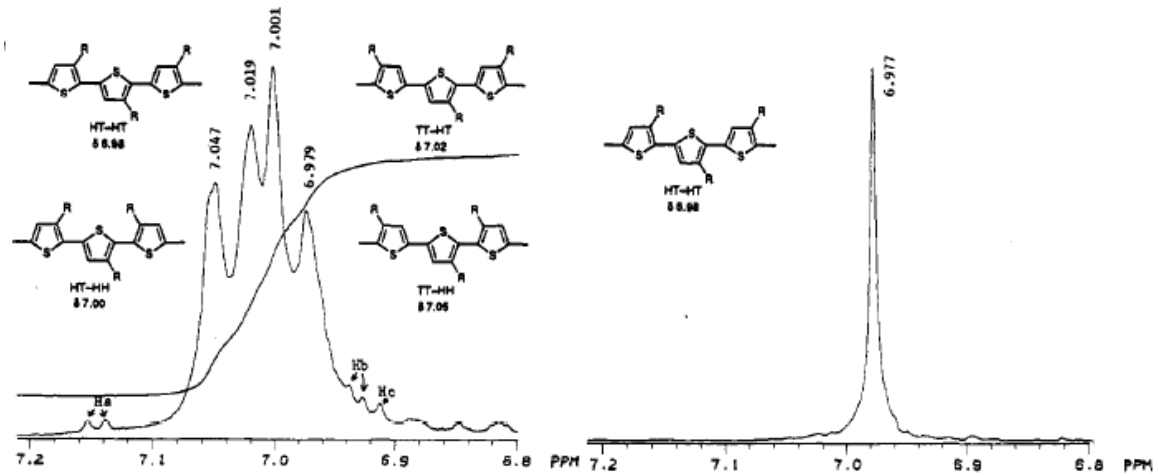


Fig. 3.2 Détail du spectre RMN ^1H du P3HT régio-aléatoire (à droite) et régio-régulier (à gauche) (reproduit de *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10087)

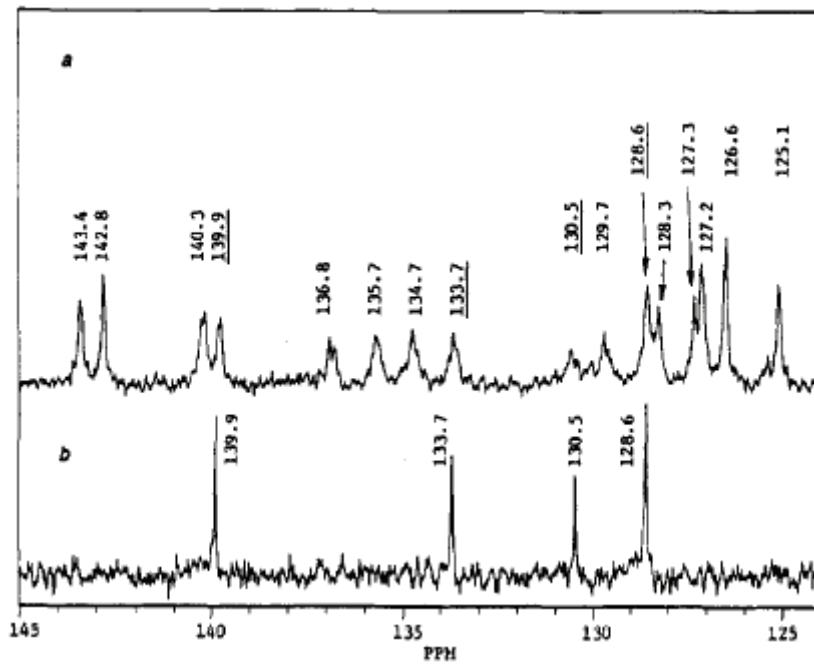


Fig. 3.3 Détail du spectre RMN ^{13}C du P3HT régio-aléatoire (en haut) et régio-régulier (en bas)

Les spectres RMN ^1H (Fig. 3.4) et RMN ^{13}C (Fig. 3.5) du PDHT sont présentés à la page suivante.

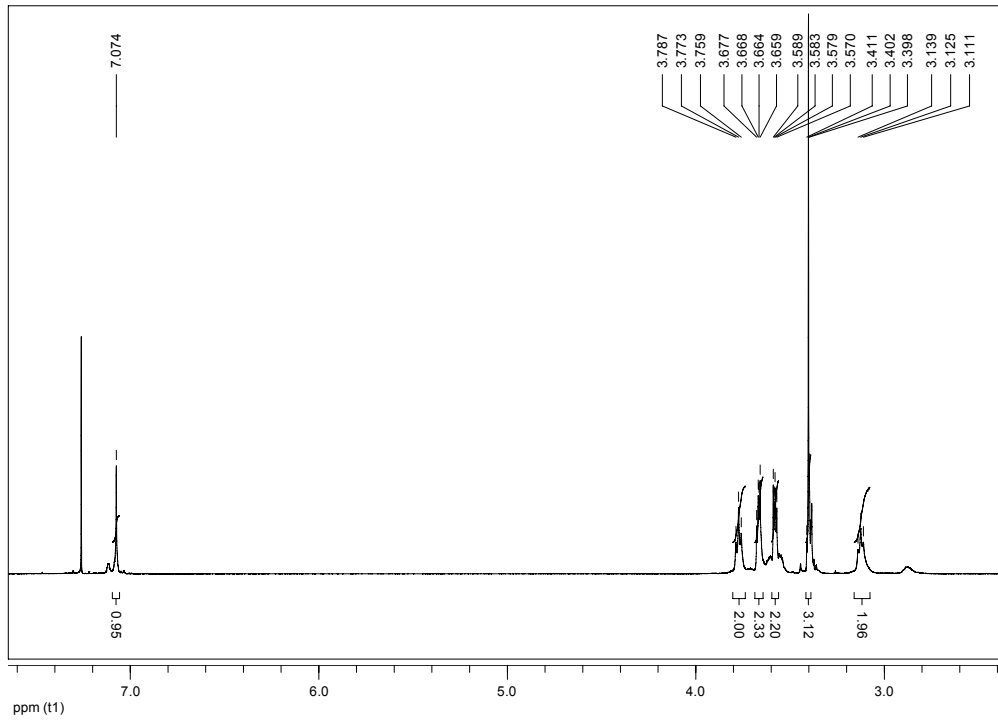


Fig. 3.4 Spectre RMN ^1H du poly(3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène dans CDCl_3

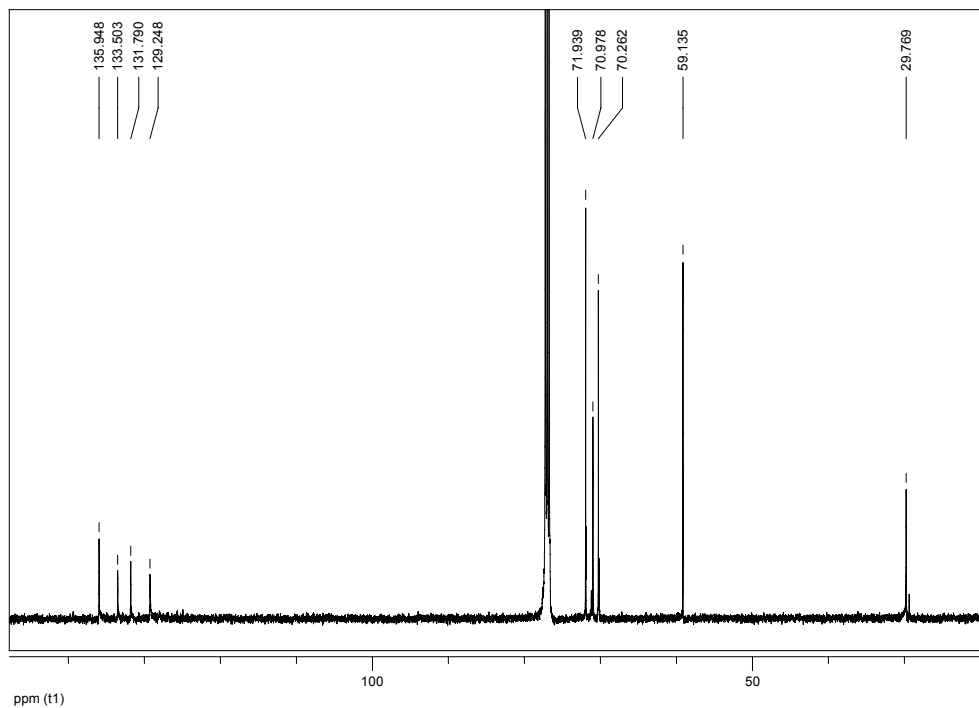


Fig. 3.5 Spectre RMN ^{13}C du poly(3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène dans CDCl_3

Le spectre RMN ^1H montre que le polymère obtenu est régio-régulier ; on obtient un singlet intégrant pour un hydrogène, à 7,07 ppm. Les intégrations des hydrogènes aliphatiques (présents sur la chaîne) sont en accord avec les résultats attendus.

L'analyse du spectre RMN ^{13}C confirme la régio-régularité du polymère obtenu. En effet, sur la figure 3.6 présentée page suivante, dans le cas du PDHT, il y a seulement quatre

signaux aromatiques correspondant à quatre carbones aromatiques différents comme attendu dans le cas d'un polymère régio-régulier.

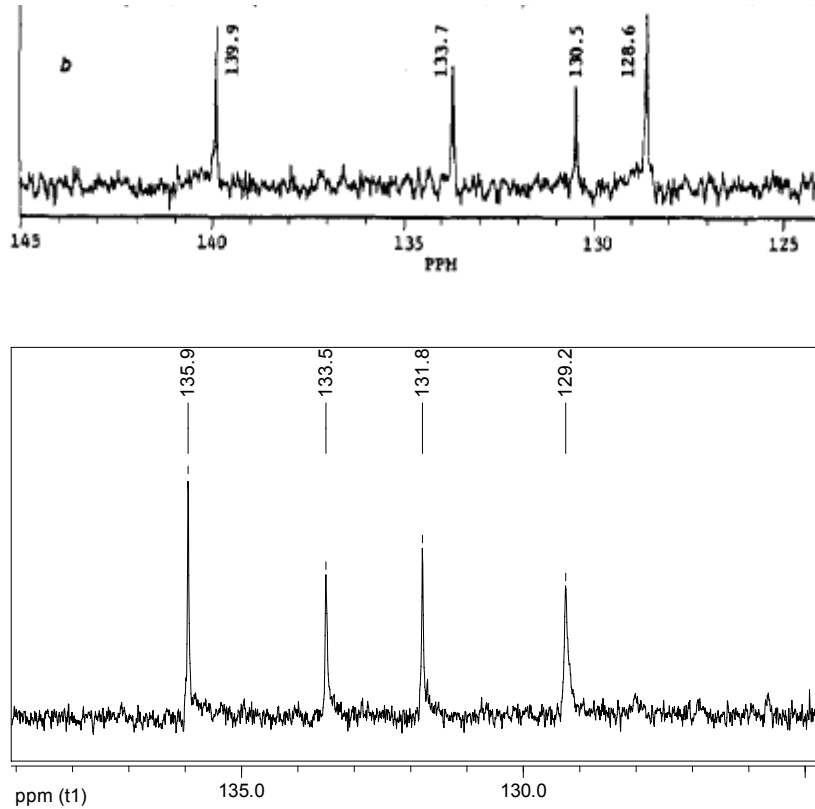


Fig. 3.6 Détail des spectres RMN ^{13}C du P3HT régio-régulier (en haut) et du poly(3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène dans CDCl_3 (en bas)

Dans le cas de la RMN ^1H , l'attribution des pics correspondant aux différents isomères est relativement complexe. Il est à noter que l'analyse exhaustive des déplacements chimiques pour le P3HT a été menée sur plusieurs années par différents groupes.

L'équipe de Janssen a récemment synthétisé un polymère présentant un oxygène dans la chaîne substituante.¹⁹ L'estimation de la régio-régularité se fait par l'analyse des protons OCH_2 .

La partie agrandie ci-après (Fig. 3.7) présente un détail de ce spectre et sur la même base, en intégrant un des signaux OCH_2 à 3,8 ppm et celui qui correspond à un autre isomère, on obtient une évaluation de la régio-régularité d'environ 92%.

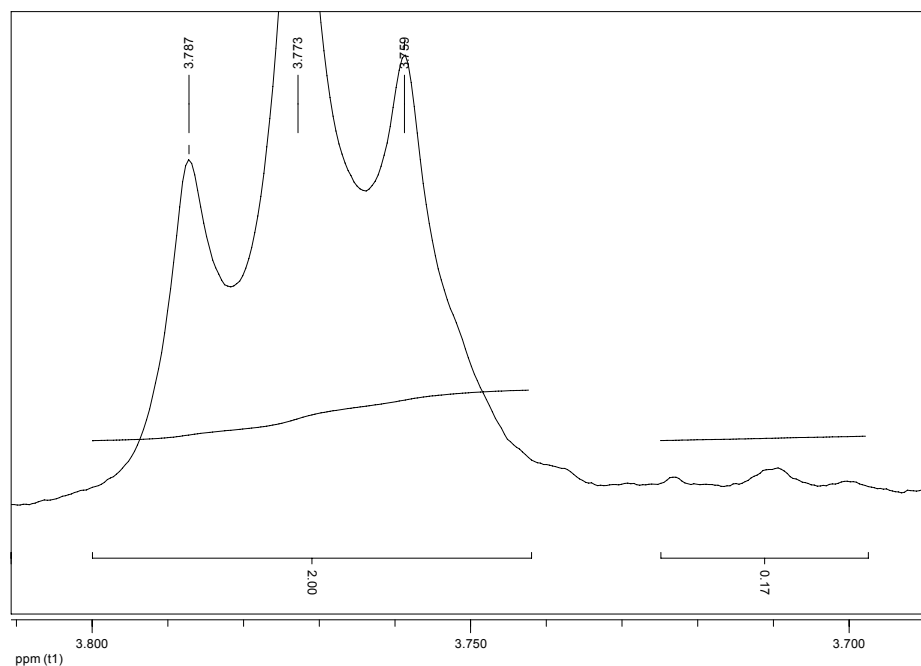


Fig. 3.7 Détail du spectre RMN ^1H du poly(3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène) dans CDCl_3

L'analyse des spectres RMN du POHT conduit à des résultats similaires en accord avec la théorie. De la même façon, on détermine un taux de régio-régularité de 87%.

4.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Le tableau 3.2 présente les maxima d'absorption des polymères en solution dans le chloroforme.

Tableau 3.2 Maxima d'absorption (nm) des différentes fractions des polymères en solution dans le chloroforme

	POHT	PDHT	P3HT Aldrich
<i>Méthanol</i>	415	421	–
<i>Hexane</i>	432	–	–
<i>Chloroforme</i>	440	433	451

Les maxima d'absorption des deux polymères en solution sont inférieurs à ceux du P3HT (presque 20 nm en moins dans le cas du PDHT). Cette différence peut être attribuée à

plusieurs causes comme une régio-régularité inférieure engendrant des gênes stériques entre les thiophènes impliquant une diminution de la conjugaison,²⁰ une longueur de polymère beaucoup plus courte ou encore une structure enroulée (« coil conformation ») des chaînes de polymère en solution.^{21,22}

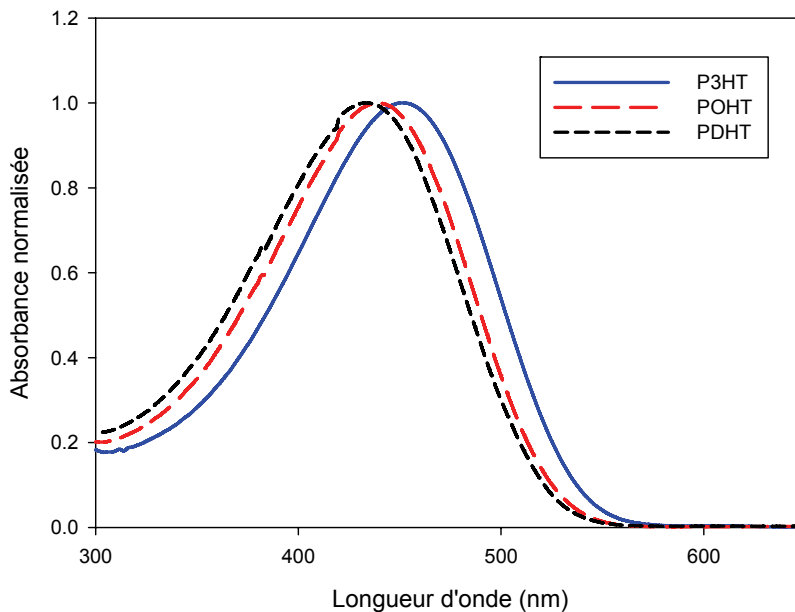


Fig. 3.8 Spectres d'absorption UV-visible du POHT et PDHT (fractions extraites au chloroforme) et du P3HT commercial, en solution dans le chloroforme

Les spectres optiques à l'état solide montrent une structure fine (Fig. 3.9) et ce avant tout traitement thermique, processus connu pour apporter de l'ordre au sein du matériau.

Le spectre d'absorption du POHT présente des maxima à 603 et 511 nm, celui du PDHT, à 602, 550 et 518 nm, et enfin celui du P3HT, à 604, 554 et 526 nm.

Dans le cas du PDHT, la structure fine est très prononcée, avec des bandes d'absorption qui se distinguent nettement. C'est moins le cas pour le POHT, dont le spectre laisse apparaître seulement un épaulement.

L'obtention de tels spectres est attribuable à l'effet auto-structurant des chaînes polyéther déjà observé sur les polymères obtenus par électropolymérisation.

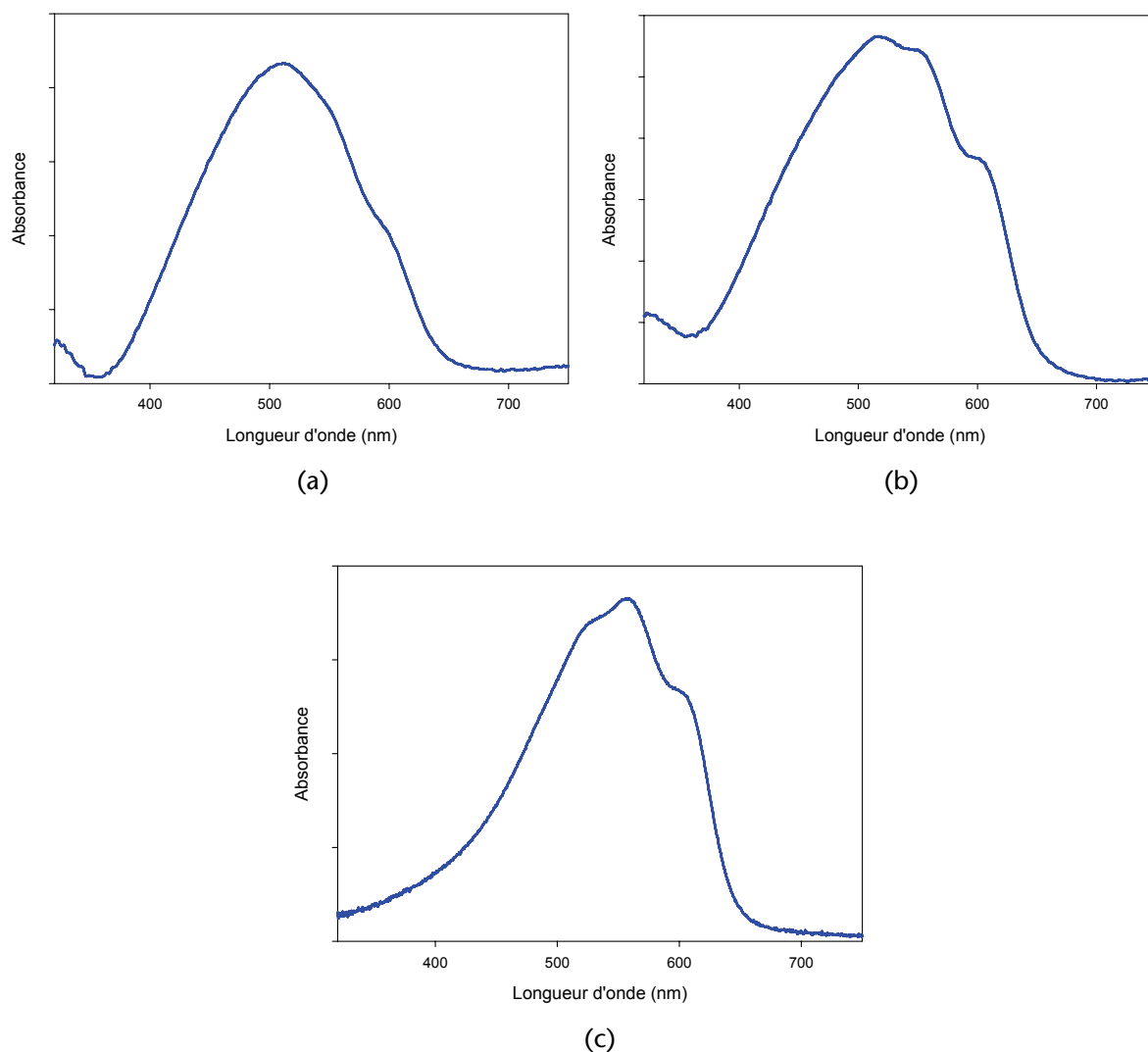


Fig. 3.9 Spectres UV-visible du POHT (a), PDHT (b) et P3HT (c) à l'état solide (film déposé sur verre)

4.3. Spectrométrie de masse Maldi-TOF

Les polymères ont été soumis à l'analyse Maldi-TOF. Le dithranol a été utilisé comme matrice d'analyse et les spectres ont été calibrés grâce à des échantillons de polyéthylèneglycol (PEG) de masses connues.

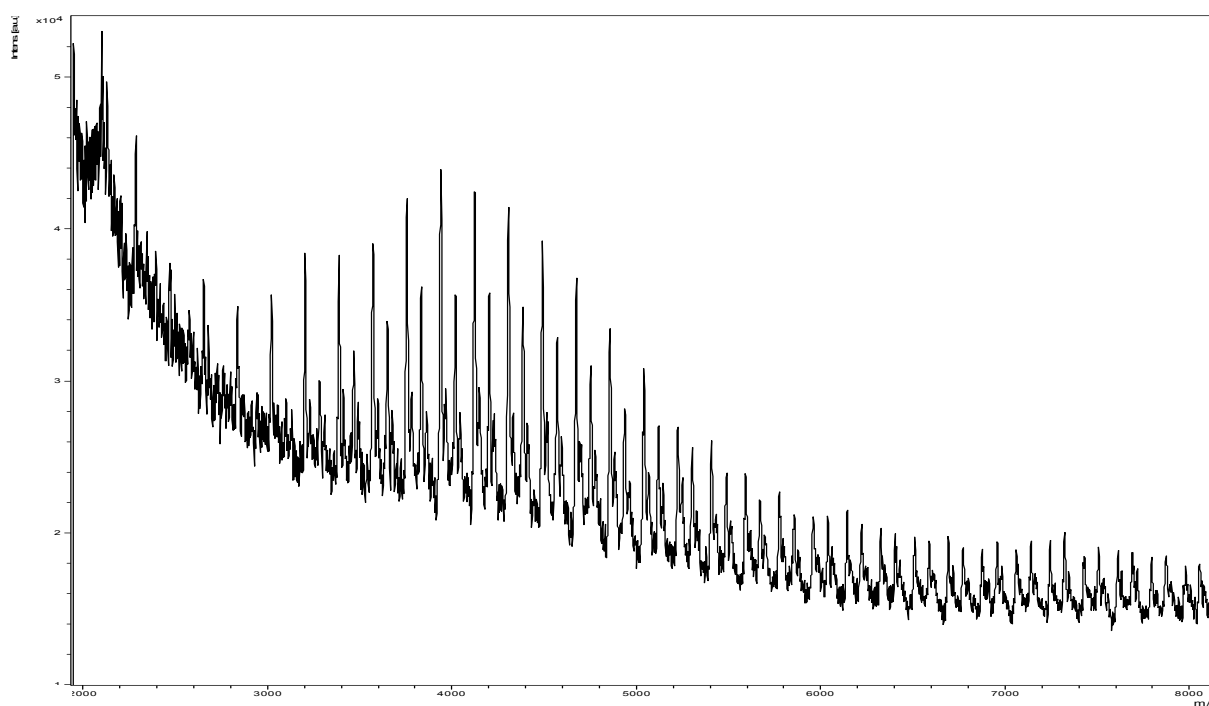
Le tableau 3.3 reprend les différents résultats obtenus.

Tableau 3.3 Répartition du nombre de thiophènes totaux (minimum / maximum) détectés

	POHT	PDHT	P3HT Aldrich
<i>Nombre de thiophènes (min. / max.)</i>	11 / 33	12 / 33	8 / 45

Les polymères POHT et PDHT sont un peu plus courts que le P3HT commercial, mais présentent moins de polymolécularité (respectivement il y a une différence de 22 et 21 thiophènes entre les chaînes les plus courtes et les chaînes les plus longues dans les cas du POHT et PDHT alors que cette différence est de 37 thiophènes dans le cas du P3HT).

Les spectres révèlent également que les polymères comportent encore des atomes de brome en position terminale. On distingue clairement deux séries de pics ; au sein d'une même série (pics de même hauteur), chaque pic correspond à la masse d'un polymère comportant n unités du dérivé thiophène et la différence de masse entre deux pics successifs correspond à la masse d'une unité du dérivé thiophène (182 Da pour l'unité constituante du POHT et 184 Da pour le PDHT). Par contre, la différence entre deux pics successifs appartenant chacun à une des deux séries (un haut et un court) est de 80 Da ce qui implique que l'on a deux types de chaînes de polymères : une terminée par un hydrogène et un brome et l'autre terminée par deux hydrogènes. La figure 3.10 montre le spectre MALDI-TOF du POHT.

**Fig. 3.10** Spectre de masse MALDI-TOF du POHT

Comme expliqué précédemment, les polymères subissent un traitement de « débromation » et sont soumis à nouveau à l'analyse MALDI-TOF. Les résultats obtenus montrent que le traitement est efficace, puisque les seuls pics présents sont distants de la masse d'une unité constituante.

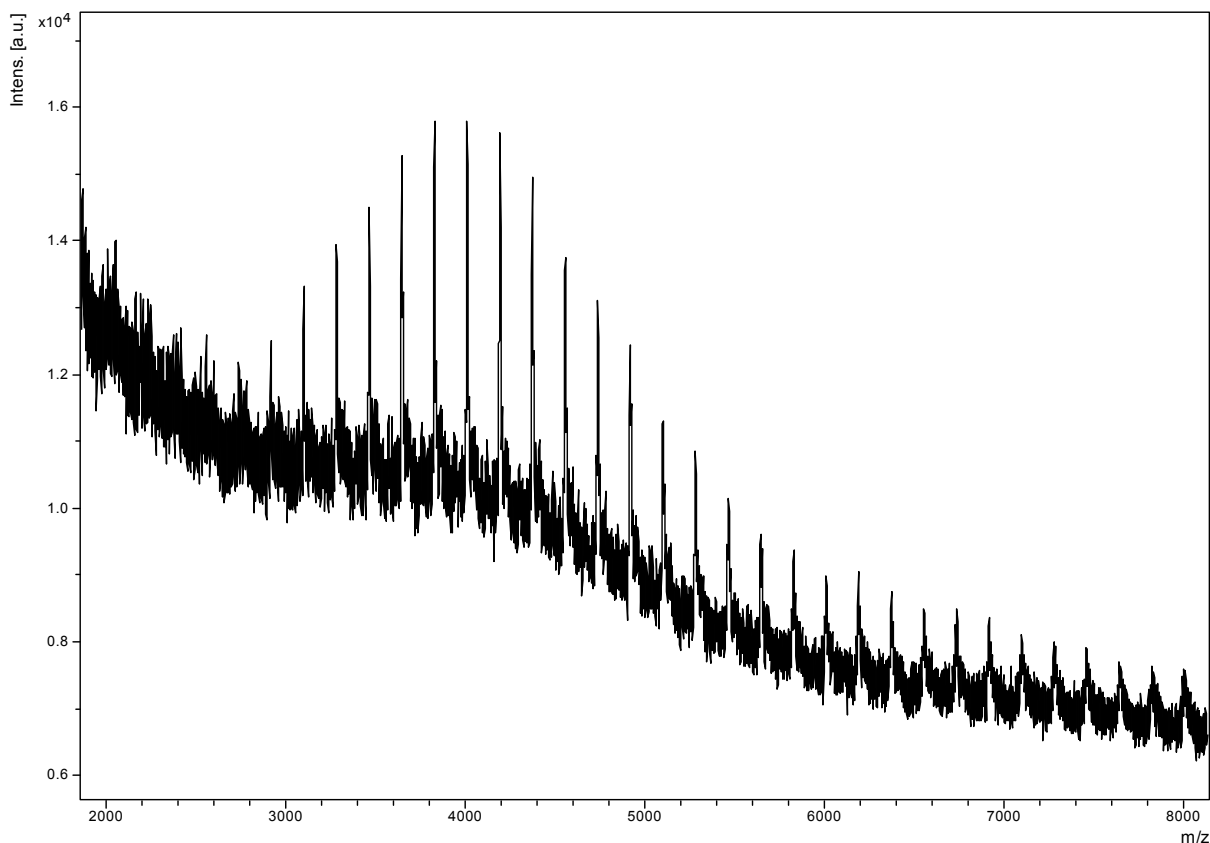


Fig. 3.11 Spectre de masse MALDI-TOF du POHT après traitement de débromation

4.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les polymères POHT et PDHT ainsi que le P3HT commercial ont été soumis à l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique afin d'évaluer leurs distributions de masses molaires respectives. L'analyse a été faite dans le THF et des standards de polystyrène ont servis d'étalons.

Les résultats de l'analyse des polymères issus des fractions extraites au chloroforme montrent que les POHT et PDHT ont des masses molaires en nombre similaires à celle du P3HT commercial mais des masses molaires en poids légèrement inférieures et donc des indices de polymolécularité plus faibles. Le tableau 3.4 présente les différentes valeurs obtenues.

Tableau 3.4 Masses molaires en équivalent polystyrène et indice de polymolécularité des différents polymères

	POHT	PDHT	P3HT Aldrich
M_n	20700	19500	19900
M_w	32100	28500	36600
I_p	1.55	1.46	1.84

La comparaison directe avec les résultats obtenus par MALDI-TOF est impossible. En effet, avec l'analyse MALDI-TOF, seules les fractions désorbables sont analysées et il est connu que les résultats enregistrés par SEC sont très surévalués de part la différence de nature entre polymères étudiés et les standards de polystyrène utilisés pour la calibration.^{23,24}

4.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC des POHT et PDHT sont présentés ci-dessous (Fig. 3.12). On peut noter la présence d'un pic endothermique caractéristique d'une fusion pour chacun des deux polymères. Le maximum du pic de fusion se situe à 140°C et à 190°C pour le POHT et le PDHT respectivement.

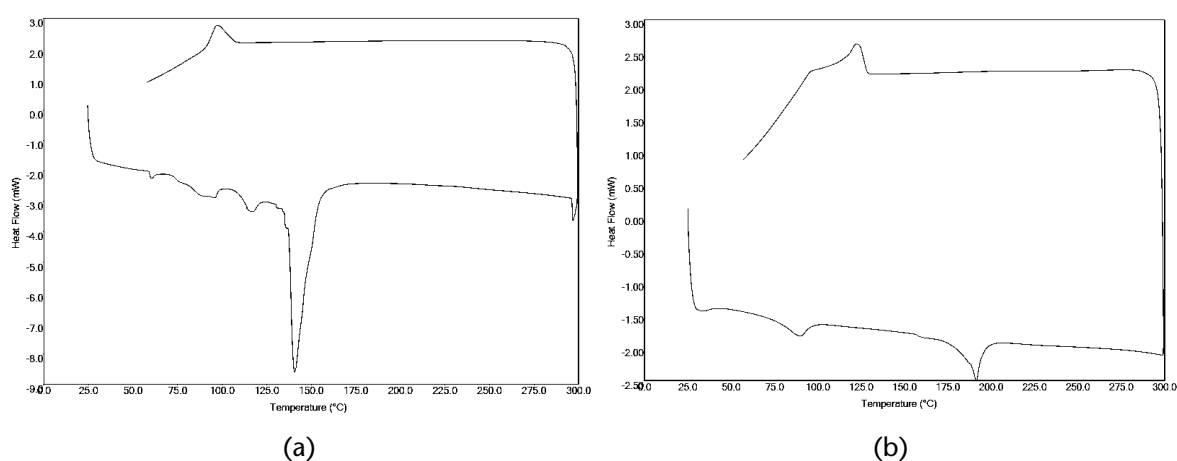


Fig. 3.12 Thermogrammes DSC du poly(3-(oxa-3-heptyl)thiophène (a) et du poly(3-(dioxo-3,6-heptyl)thiophène (b)

4.6. Voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes de films de polymère déposés sur électrode de platine à partir des fractions extraites au chloroforme sont présentés sur la figure 3.13 ci-dessous.

Le POHT et le PDHT présentent respectivement un potentiel de pic anodique E_{pa} de +1,08 V et +1,02 V, par rapport à une électrode au calomel saturée. Dans les mêmes conditions, le P3HT commercial montre un potentiel de pic anodique à +0,86 V/ECS.

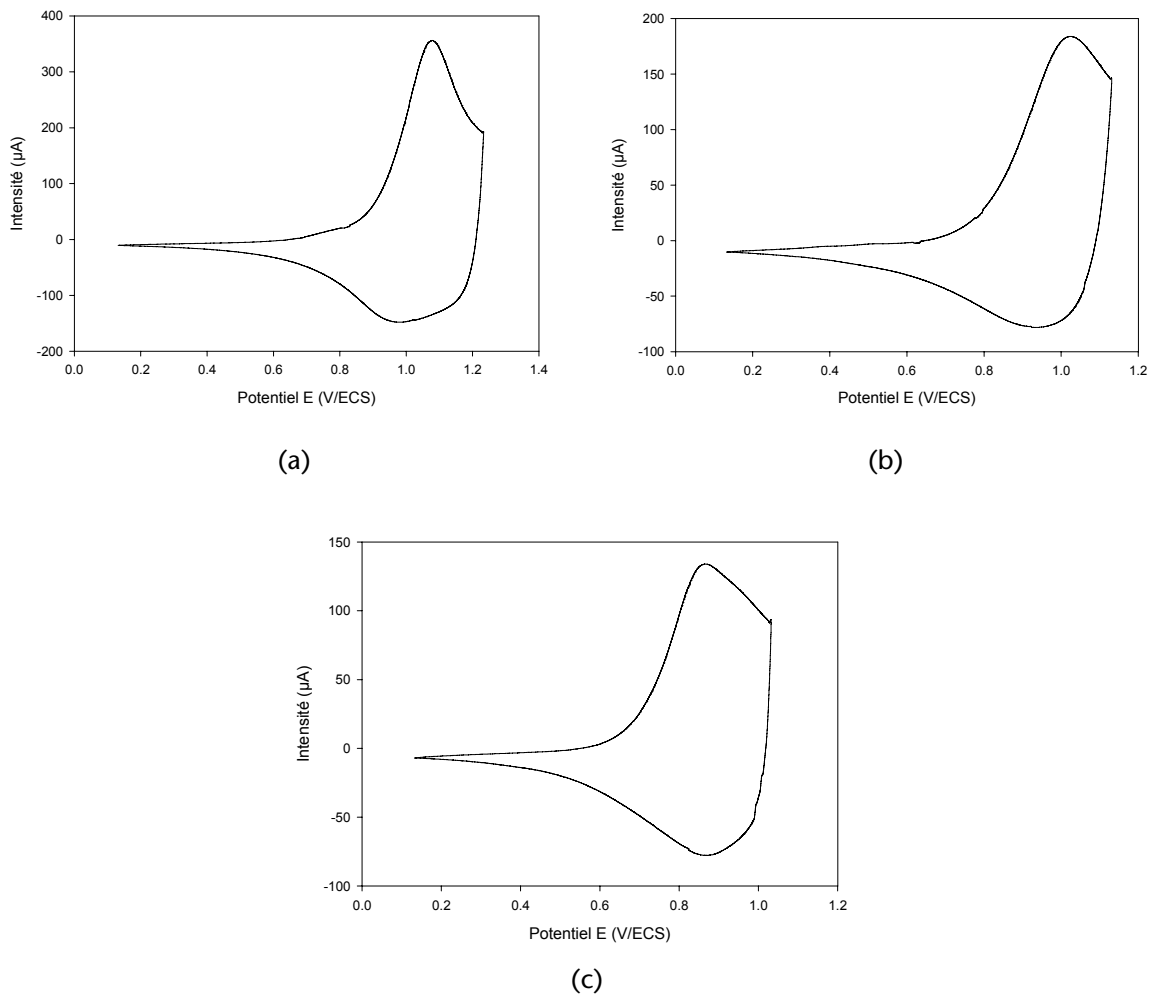


Fig. 3.13 Voltampérogrammes cycliques du POHT (a), du PDHT (b) et du P3HT commercial (c) à l'état solide (film sur platine)
Electrode de Pt, acétonitrile / $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M), $\nu = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

En considérant une longueur de conjugaison équivalente (*cf.* données UV-visible et spectrométrie de masse), cette différence de potentiels entre le P3HT et les polymères PDHT et POHT est difficile à expliquer. Les atomes d'oxygène occupent en effet une position trop éloignée dans la chaîne latérale pour apporter un effet électronique sur les propriétés du

système.¹⁸ Il faut sans doute rechercher la cause de cet effet dans la morphologie même des films de polymères.

5. Elaboration de cellules photovoltaïques hétérojonctions dérivées de polythiophènes substitués par des chaînes oligo(oxyéthylène)

5.1. Cellules de type réseaux interpénétrés

Dans un premier temps, des cellules de type réseaux interpénétrés ont été réalisées en déposant à la tournette, à 700 tours par minute, les solutions de polymères (10 mg dans 1 mL de chlorobenzène) et de PCBM dans un ratio 1:0.8, sur un substrat en verre recouvert d'ITO et d'une couche de 40 nm de PEDOT-PSS (Baytron).

Des cellules utilisant le P3HT comme matériau donneur ont été également réalisées selon le même protocole à titre de référence.

L'épaisseur des couches photoactives obtenues a été mesurée à l'aide d'un profilomètre. Des valeurs d'épaisseur de l'ordre de 180, 210 nm et 130 nm ont été obtenues pour les films composites à base de P3HT, POHT et PDHT respectivement.

La réalisation de la cellule est achevée par le dépôt d'une électrode d'aluminium d'une épaisseur de 100 nm.

Les différentes cellules ont été caractérisées sous éclairage en lumière blanche avec une intensité de 100 mW cm⁻².

La figure 3.14 montre les caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule à base de PDHT dans l'obscurité et sous éclairage. Cette dernière délivre une tension de circuit ouvert V_{oc} de 0,62 V, une densité de courant de court-circuit J_{sc} de 1,2 mA.cm⁻² et un facteur de remplissage FF de 30%, ce qui traduit un rendement de photoconversion de 0,2%.

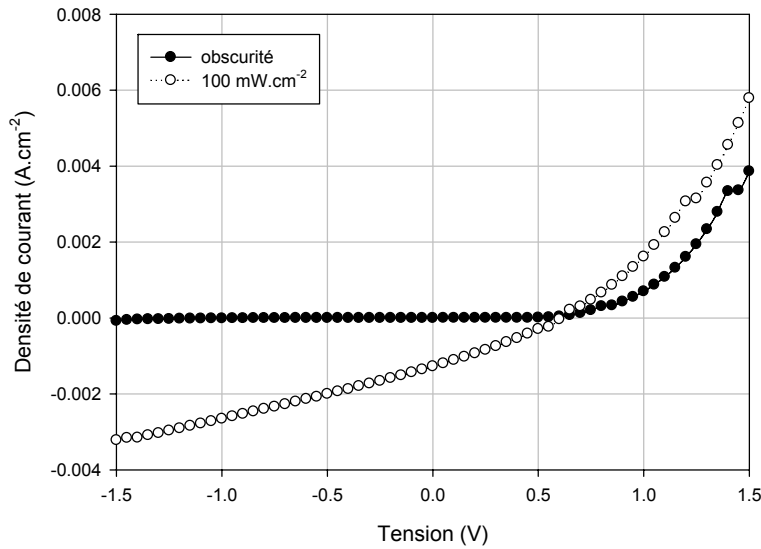


Fig. 3.14 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule PDHT:PCBM dans l'obscurité et sous éclaircissement

Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 Caractéristiques des cellules de type réseaux interpénétrés sous éclaircissement AM1.5

	POHT	PDHT	P3HT
$J_{sc} (mA.cm^{-2})$	0.50	1.20	4.00
$V_{oc} (V)$	0.59	0.62	0.52
$FF (\%)$	29	30	40
$\eta (\%)$	0.08	0.20	1.04

Les cellules à base de POHT et PDHT ont des tensions de circuit-ouvert V_{oc} et des facteurs de remplissage FF similaires, de l'ordre respectivement de 0,60V et de 30%. Cependant la densité de courant de court-circuit J_{sc} d'une cellule à base de POHT n'est que de 0,5 mA.cm⁻² alors qu'elle est de 1,20 mA.cm⁻² dans le cas d'une cellule à base de PDHT.

Le P3HT (sous un éclaircissement de 80mW.cm⁻²) présente une V_{oc} inférieure (0,52 V contre 0,59 et 0,62 V respectivement pour le POHT et le PDHT). Ce résultat est en accord avec l'électrochimie, puisqu'en effet, le potentiel d'oxydation du P3HT est inférieur à ceux du POHT et PDHT (0,86 V/ECS contre 1,08 et 1,02 V/ECS). Il a été montré une corrélation entre l'augmentation de la V_{oc} d'une cellule photovoltaïque et l'accroissement du potentiel d'oxydation du matériau donneur.^{25,26}

Le facteur de forme est supérieur de 10% et la densité de courant de court-circuit de 4 mA.cm^{-2} dépasse largement les $0,5$ et $1,2 \text{ mA.cm}^{-2}$ obtenus avec le POHT et PDHT. Cela conduit à une performance meilleure de la cellule, cette dernière présentant un rendement de 1% alors que celles à base de POHT et de PDHT présentent des rendements respectifs de 0,08 et 0,20%.

Les cellules à base de POHT et PDHT ont été recuites à 100°C pendant 10 minutes, tandis que les cellules à base de P3HT ont, elles, été recuites à 130°C . Dans le cas du POHT et du PDHT, une température de 130°C ne peut pas être appliquée pour le recuit, car une telle température induit une dégradation du film.

La figure 3.15 reprend les différents essais de recuit réalisés dans le cas d'un film à base de PDHT et de PCBM.

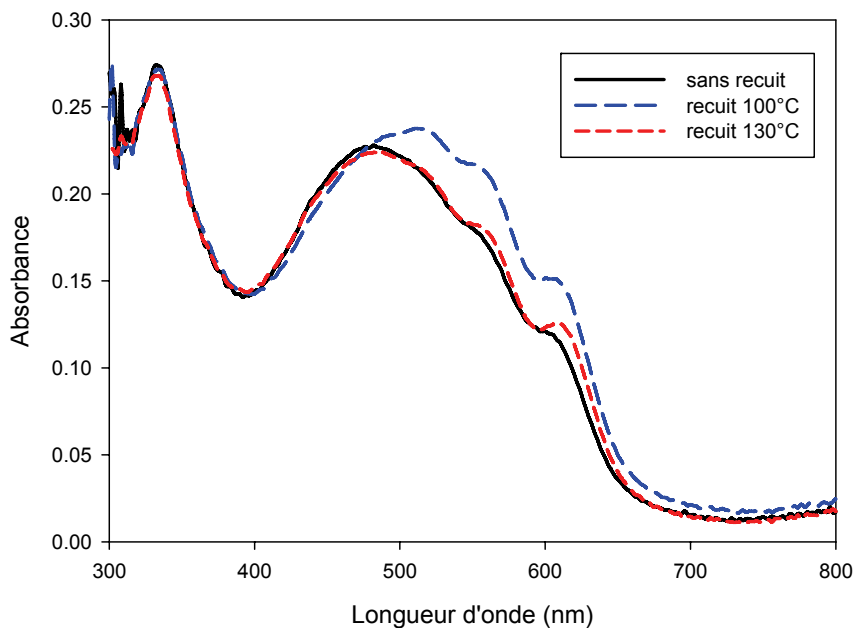


Fig. 3.15 Spectre d'absorption UV-visible d'un film PDHT/PCBM (1:0.8)

Tableau 3.6 Caractéristiques des cellules de type réseaux interpénétrés après recuit, sous éclairciment AM1.5

	PDHT	P3HT
$J_{sc} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	5.00	10.9
$V_{oc} \text{ (V)}$	0.56	0.57
$FF \text{ (\%)}$	32	54
$\eta \text{ (\%)}$	0.90	4.20

Dans le cas du POHT, le traitement thermique n'a pas apporté d'amélioration.

Par contre, le traitement thermique est efficace dans le cas du PDHT (cf. Tableau 3.6, Fig. 3.16) puisqu'il conduit à un accroissement d'un facteur quatre de la densité de courant de court-circuit, qui passe de $1,27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une cellule non recuite, à $5,00 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour une cellule traitée tandis que le rendement de conversion de la cellule approche les 1%.

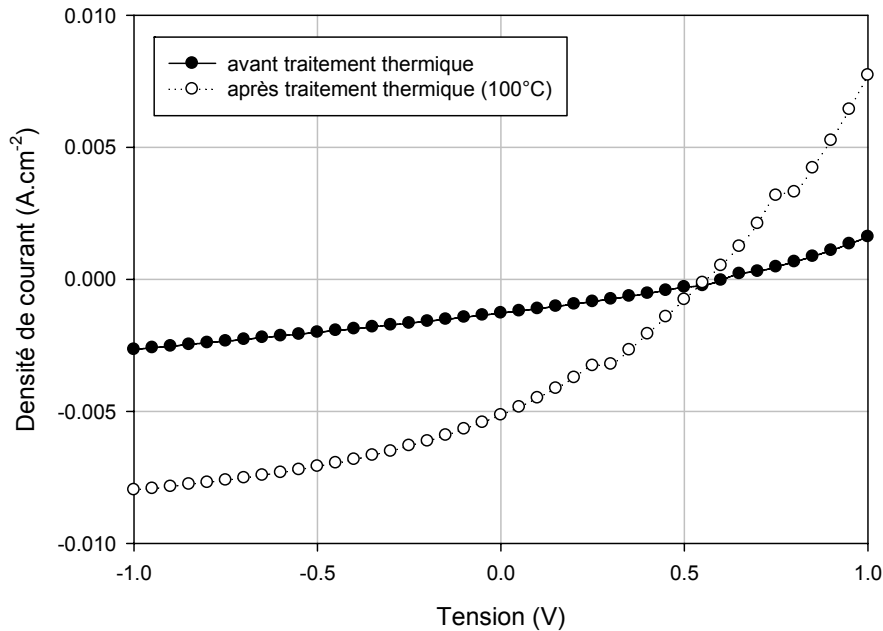


Fig. 3.16 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule PDHT:PCBM avant et après recuit

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour le P3HT montre cependant que ce dernier conduit à des efficacités très supérieures que ce soit avant ou après traitement thermique.

La figure 3.17 montre le spectre d'efficacité quantique externe (EQE) obtenu dans le cas de la cellule à base de PDHT.

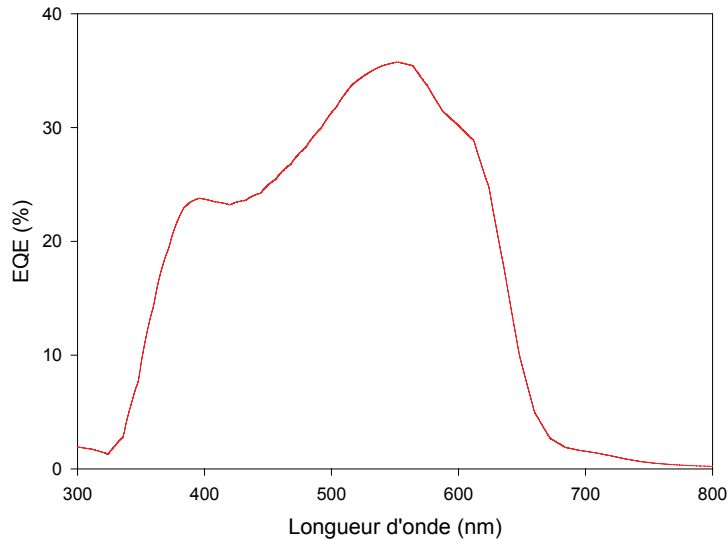


Fig. 3.17 Spectre d'EQE d'une cellule PDHT:PCBM sous irradiation monochromatique

La structure fine caractéristique du PDHT est toujours présente. Le maximum d'efficacité (35%) est observé pour une longueur d'onde de 550 nm, valeur qui correspond au maximum d'absorption du PDHT à l'état solide. Le spectre présente un épaulement notable vers 380 nm qui correspond à la contribution du PCBM au photocourant. Le seuil de la bande d'absorption se situe à 660 nm, ce qui traduit un déplacement bathochrome de quelques nanomètres par rapport au P3HT en accord avec le gap légèrement plus faible du PDHT.

L'ensemble de ces résultats montre que malgré des propriétés spectrales intéressantes et proches de celles du P3HT, les polymères POHT et PDHT conduisent à des cellules de type réseaux interpénétrés aux performances très inférieures à celles des cellules à base de P3HT.

Plusieurs hypothèses à ces performances inférieures à celles obtenues avec du P3HT peuvent être avancées ; les polymères POHT et PDHT ont des masses molaires et une régio-régularité plus faibles que le P3HT, or il a été montré que ces paramètres influent sur les performances des dispositifs.^{6,27-30} On peut aussi chercher une cause dans les effets induits par la présence des atomes d'oxygène dans les chaînes substituantes. Ces chaînes éthérées permettent en effet l'auto-organisation des polymères, mais leur caractère hydrophile doit jouer en défaveur d'une morphologie appropriée de l'interface polymère/PCBM. La compatibilité du PCBM avec le POHT et le PDHT n'est pas forcément idéale et il serait

possible d'envisager d'utiliser un accepteur fullerène lui aussi porteur d'une chaîne polyéthérée.

Les polymères POHT et PDHT n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques que le P3HT et notamment lors de la préparation des cellules photovoltaïques, il s'est avéré que la viscosité des solutions était moindre par rapport à celle du P3HT.

Face à ces différents constats et à l'instar de ce qui s'est fait pour le P3HT depuis une dizaine d'années, il apparaît nécessaire d'apporter une optimisation spécifique en faisant varier de nombreux paramètres tels que le solvant utilisé lors de la fabrication des cellules, la concentration du polymère dans ce solvant, la vitesse de dépôt de la solution, etc...

Sur la base de ces résultats et afin de mieux appréhender la capacité de ces polymères en tant que matériau donneur pour la conversion photovoltaïque, des cellules bicouches ont été fabriquées.

5.2. Cellules hétérojonctions bicouches

Dans ce type de cellules, l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur est limitée, ce qui induit une efficacité moindre de la dissociation des excitons. Cependant, les charges libres créées après dissociation de l'exciton ont moins de chance de se recombiner puisque la géométrie même du dispositif conduit à la séparation spatiale des électrons et des trous, qui migrent jusqu'aux électrodes respectivement à travers le matériau accepteur et le matériau donneur. Ce type d'architecture permet donc de s'affranchir des contraintes de morphologie entre l'accepteur et le donneur et de mieux évaluer le potentiel des composés comme matériaux actifs pour les cellules photovoltaïques.

Plusieurs travaux présentent l'utilisation de polymères en tant que matériau accepteur dans des cellules hétérojonctions de type bicouche. A titre d'exemple, on peut citer l'utilisation du PPV en association avec le C₆₀ comme accepteur. La cellule sous irradiation monochromatique (488 nm) donne un rendement de 0,55%, avec une V_{oc} de l'ordre de 0,8 V mais une J_{sc} de seulement 3,6 μA.cm⁻².³¹ Le PPV a aussi été utilisé par Alam et Jenekhe dans des cellules bicouches tout polymère.³² En combinaison avec le poly(benzimidazobenzophénantroline) (BBL), comme accepteur, le rendement de cellule

sous une irradiation de 80 mW.cm^{-2} est de 1,4% (avec $V_{oc} = 1,06 \text{ V}$, $J_{sc} = 2,3 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $FF = 47 \%$).

Dans notre cas, les cellules de type bicouches sont fabriquées en évaporant successivement 25 nm de fullerène C_{60} et 100 nm d'aluminium sur les films de polymères, eux-mêmes déposés à la tournette sur une plaque de verre recouverte d'ITO et de PEDOT-PSS.

Les mesures d'épaisseur de la couche de polymère seul donnent des valeurs de 100 nm dans le cas du POHT et du P3HT, alors que dans le cas du PDHT, cette épaisseur n'est que de 60 nm.

Les caractéristiques $J = f(V)$ de chaque cellule, avant et après traitement thermique (pendant 10 minutes à 80°C pour POHT et PDHT, et à 130°C pour le P3HT), ont été enregistrées et les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 Caractéristiques électriques des cellules hétérojonctions bicouches à base de POHT, PDHT et P3HT, sous illumination de 100 mW.cm^{-2} (AM1.5), avant et après recuit

	POHT		PDHT		P3HT	
	<i>Sans recuit</i>	<i>Après recuit</i>	<i>Sans recuit</i>	<i>Après recuit</i>	<i>Sans recuit</i>	<i>Après recuit</i>
$J_{sc} \text{ (mA.cm}^{-2}\text{)}$	1.95	2.04	2,90	3.00	2.12	2.86
$V_{oc} \text{ (V)}$	0.47	0.52	0.31	0.40	0.20	0.29
$FF \text{ (\%)}$	42	23	51	50	36	33
$\eta \text{ (\%)}$	0.39	0.24	0.47	0.60	0.15	0.27

Les cellules à base de POHT et PDHT présentent des valeurs de tension de circuit ouvert V_{oc} et de densité de courant de court-circuit J_{sc} supérieures à celles des cellules à base de P3HT. Cela se traduit par des rendements de photoconversion supérieurs dans le cas du POHT et du PDHT, respectivement de 0,39% et 0,47%, alors que le P3HT donne 0,15%.

De plus, à l'exception des cellules à base de POHT, le recuit apporte une amélioration des rendements. Dans le cas des cellules à base de PDHT, la tension de circuit ouvert ainsi que la densité de courant de court-circuit sont améliorées, faisant ainsi passer le rendement de 0,47% à 0,60%. Les cellules à base de P3HT délivrent après recuit une tension supérieure de 90 mV et le rendement passe de 0,15% à 0,27%.

Dans le cas du POHT, la densité de courant de court-circuit J_{sc} est sensiblement la même avant et après traitement thermique, mais la tension de circuit ouvert V_{oc} a augmenté de 50 mV tandis que le facteur de forme a diminué de presque moitié ce qui implique un rendement nettement inférieur. La diminution significative du facteur de remplissage est peut être liée à un changement morphologique du film de polymère induisant une baisse du transport des trous.

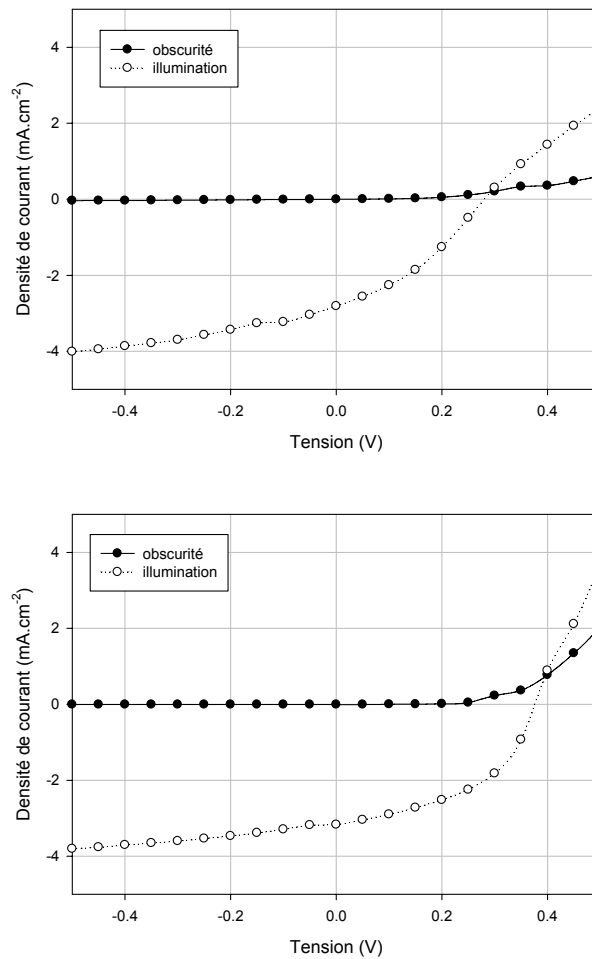


Fig. 3.18 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule bicouche P3HT/C₆₀ (haut) et d'une cellule bicouche PDHT/C₆₀ (bas) sous irradiation AM1.5

La figure 3.19 montre les spectres d'action d'EQE des cellules à base de P3HT et de PDHT avant et après traitement thermique. L'amélioration des résultats se traduit par une augmentation de l'intensité du pic principal (vers 420 nm), de 12 à 17% pour le P3HT et de 17 à 24% pour le PDHT.

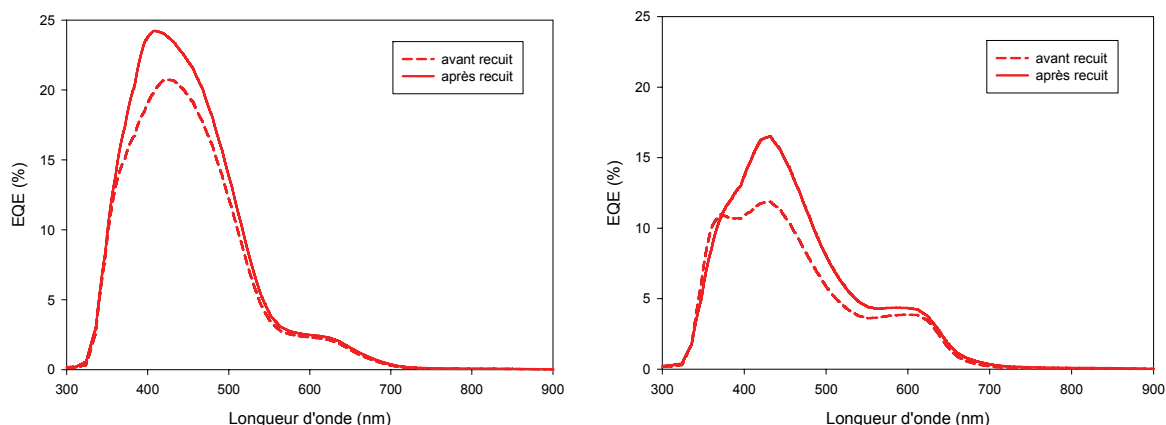


Fig. 3.19 Spectres d'EQE d'une cellule hétérojonction bicouche PDHT/C₆₀ (à gauche) et d'une cellule hétérojonction bicouche P3HT/C₆₀ (à droite) sous irradiation monochromatique, avant recuit (trait pointillé) et après recuit (trait plein)

6. Conclusion

L'ensemble des résultats présentés montre que les polymères POHT et PDHT présentent des caractéristiques spectrales et des gaps optiques proches du P3HT. A l'instar de ce dernier, la structure fine visible sur les spectres optiques laissent présager pour les polymères POHT et PDHT de bonnes propriétés d'auto-organisation. La preuve doit encore être apportée, et pour cela, une étude par diffraction des rayons X aux petits angles doit être menée.

Les cellules de type bicouche présentent, avant recuit, des rendements supérieurs à ceux obtenus avec du P3HT. Ce résultat lié notamment à une V_{oc} plus importante montre que le POHT et le PDHT semblent plus adaptés que le P3HT, comme matériaux donneurs, en termes de niveaux énergétiques.

Les cellules de type réseaux interpénétrés quant à elles, montrent des densités de courant de court-circuit plus faibles que dans le cas du P3HT, ce qui se traduit par des rendements de photoconversion inférieurs.

De manière générale, les résultats apparaissent encourageants (tendance probable à l'auto-organisation du POHT et PDHT, V_{oc} des cellules plus importantes) et montrent le caractère intéressant de ces polymères pour des applications photovoltaïques. Cependant les résultats obtenus avec les cellules de type réseaux interpénétrés montrent que le contrôle de

la morphologie de l'interface entre le polymère donneur et l'accepteur est déterminant et nécessite d'être optimisé. Pour ce faire, il semble donc incontournable d'étudier l'influence de divers facteurs intervenant dans la fabrication des cellules comme par exemple, le solvant de dépôt, le ratio polymère/accepteur, la nature de l'accepteur utilisé (avec éventuellement l'emploi d'un accepteur présentant plus d'affinité avec les chaînes étherées).

Références bibliographiques

- (1) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364-4372.
- (2) McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4910-4911.
- (3) Chen, T. A.; Wu, X.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233-244.
- (4) Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 679-681.
- (5) Roncali, J.; Marque, P.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemaire, M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1347-1352.
- (6) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C. S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197-203.
- (7) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. 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. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
- (8) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70-72.
- (9) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904-912.
- (10) Chen, T. A.; Rieke, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087-10088.
- (11) Iraqi, A.; Barker, G. W. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 25-29.
- (12) Guillerez, S.; Bidan, G. *Synth. Met.* **1998**, *93*, 123-126.
- (13) Zhu, L.; Wehmeyer, R. M.; Rieke, R. D. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1445-1453.
- (14) Loewe, R. S.; Khersonsky, S. M.; McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 250-253.
- (15) Loewe, R. S.; Ewbank, P. C.; Liu, J.; Zhai, L.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4324-4333.
- (16) Kim, Y.; Cook, S.; Kirkpatrick, J.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; Heeney, M.; Hamilton, R.; McCulloch, I. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8137-8141.
- (17) Liu, J.; Loewe, R. S.; McCullough, R. D. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5777-5785.
- (18) Lemaire, M.; Garreau, R.; Roncali, J.; Delabouglise, D.; Youssofi, H. K.; Garnier, F. *New J. Chem.* **1989**, *13*, 863-871.
- (19) Zoombelt, A. P.; Leenen, M. A. M.; Fonrodona, M.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7176-7180.
- (20) Roncali, J. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 711-738.
- (21) Hotta, S.; Rughooputh, S. D. D. V.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Macromolecules* **1987**, *20*, 212-215.
- (22) Shi, L. H.; Garnier, F.; Roncali, J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6425-6429.

- (23) Holdcroft, S. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 1585-1588.
- (24) Pearson, D. L.; Schumm, J. S.; Tour, J. M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2348-2350.
- (25) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609-1611.
- (26) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789-794.
- (27) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519-1522.
- (28) Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 757-764.
- (29) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
- (30) Ma, W.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Heeger, A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1776-1780.
- (31) Halls, J. J. M.; Pichler, K.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3120-3122.
- (32) Alam, M. M.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647-4656.

Chapitre 4
Polymères faible gap Donneur/Accepteur
contenant le motif cyanovinylène

1. Introduction

Comme évoqué précédemment, les meilleurs rendements de conversion des cellules solaires organiques sont obtenus avec des dispositifs de type réseaux interpénétrés à base de P3HT régio-régulier et de PCBM. Le P3HT régio-régulier possède en effet des propriétés d'auto-organisation dues aux interactions lipophiles entre les chaînes hexyles, lui conférant un caractère cristallin. Cette aptitude à la cristallinité conduit à des fortes interactions de type « π -stacking » entre les chaînes de polymères offrant ainsi une forte mobilité des trous.

Cependant, le P3HT présente plusieurs inconvénients ; il possède entre autres un domaine d'absorption assez réduit (de 400 à 650 nm) et un gap optique de l'ordre de 1,9 eV. Cela implique qu'une partie seulement du spectre d'irradiation solaire (dont une très large partie se situe au-delà de 650 nm) peut être convertie. D'autre part, le P3HT possède une HOMO assez élevée (estimée à environ 5,1 eV en dessous du niveau du vide).^{1,2} Or dans une cellule photovoltaïque, la tension de circuit ouvert V_{oc} dépend de la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur.³ Ainsi une valeur élevée de la HOMO du donneur a tendance à limiter la tension de circuit ouvert V_{oc} et donc restreindre l'efficacité de la cellule. De plus, il a été montré que les polymères ayant une HOMO comprise entre 4,7 et 5,27 eV, c'est-à-dire typiquement le cas du P3HT, sont susceptibles d'être oxydés par l'oxygène lors de l'exposition à l'air,⁴ ce qui limite leur stabilité effective.

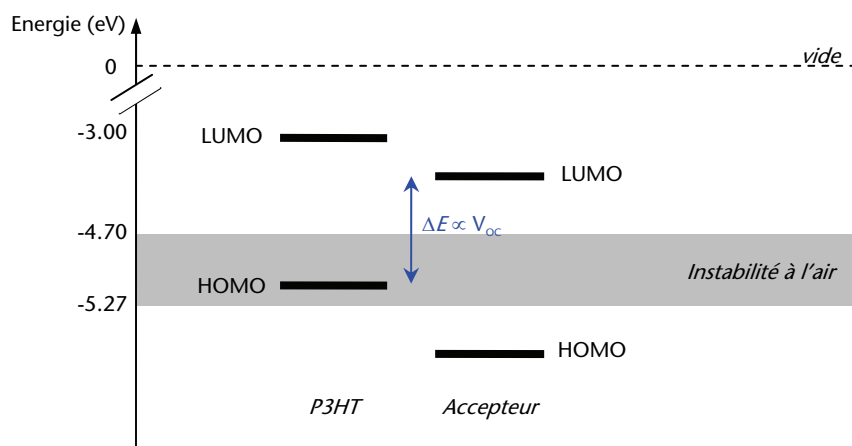


Fig. 4.1 Niveaux d'énergie du P3HT et zone d'instabilité à l'air (partie grisée)

Si l'on analyse plus en détail les cellules à base de P3HT atteignant les 5% de conversion, on peut remarquer que le spectre d'efficacité quantique externe présente une efficacité maximale de l'ordre de 80% sur une gamme spectrale correspondant au domaine d'absorption du P3HT. Or, la marge de manœuvre pour optimiser les cellules ne peut concerner que l'augmentation de l'efficacité quantique externe et non l'extension du domaine d'absorption. Si l'on considère une cellule de type réseaux interpénétrés P3HT:PCBM présentant une V_{oc} de 0,65 V et un facteur de remplissage de 60%, l'augmentation de l'efficacité quantique externe jusqu'à 100% implique seulement un rendement de conversion de 6,2%. Ce résultat montre que le système P3HT:PCBM est proche de ses limites physiques intrinsèques.

Au-delà même des considérations propres au polymère (propriétés physiques), la synthèse du P3HT régio-régulier n'est pas triviale et même si l'utilisation de la métathèse de Grignard (GRIM) constitue une simplification importante par rapport aux méthodes « classiques », cela reste une procédure longue et assez coûteuse, qui requiert des solvants et des catalyseurs métalliques toxiques.

Dans ce contexte, la synthèse de polymères conjugués à faible gap est devenue un axe crucial de recherche pour le développement de matériaux actifs pour les cellules photovoltaïques. En effet, ils présentent des propriétés optiques plus adéquates puisque leur gamme d'absorption plus étendue couvre mieux le spectre d'irradiation solaire.

La réduction du gap peut être recherchée suivant plusieurs approches :

- par la rigidification du système :



La rigidification du système peut s'effectuer par une jonction de type covalente entre deux unités (en l'occurrence dans l'exemple ci-dessus, les deux thiophènes). Cela permet de rendre la structure plus plane et diminue le degré d'alternance de longueurs de liaisons (Bond Length Alternation, BLA). Or le degré d'alternance de longueurs de liaisons représente la contribution la plus importante dans l'amplitude du gap (*cf.* chapitre 1). Ainsi l'effet combiné de la diminution de l'alternance de longueurs de liaisons et le gain en planéité

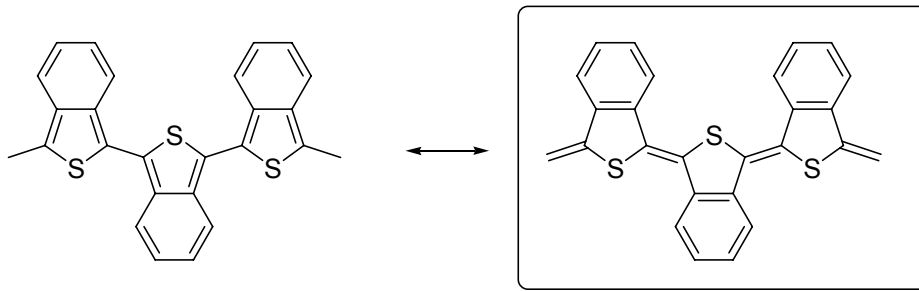
conduit à une baisse importante du gap optique E_g , puisque dans l'exemple, celui-ci passe de 2,2 à 1,2 eV dans le cas du polybithiophène rigidifié.⁵

- par l'augmentation du caractère quinonique :

Cette approche, qui consiste à passer d'un système conjugué polyaromatique à un système quinonique, constitue une des méthodes les plus efficaces de réduction du gap.

Dans le cas du polythiophène, le passage d'une forme aromatique à une forme quinonique peut se faire grâce à la fusion sur le thiophène d'un cycle aromatique présentant une énergie de résonance E_{res} supérieure.

Ainsi Wudl a montré que la fusion d'un benzène sur le thiophène conférait au polymère dérivé, une structure quinonique.⁶ En effet, l'énergie de résonance du cycle benzénique ($E_{res} = 1,56$ eV) étant plus importante que celle du cycle thiophénique ($E_{res} = 1,26$ eV), la structure la plus stable est celle pour laquelle l'aromaticité est au niveau du benzène. Le thiophène perd alors son caractère aromatique pour adopter une forme quinonique.



L'adoption d'une telle structure résulte en une baisse sensible du gap E_g puisque le gap n'est plus que de 1,1 eV alors qu'il est de 2 eV dans le cas du polythiophène aromatique.



- par l'alternance de groupements Donneur/Accepteur (D/A)

L'approche qui consiste à introduire des groupements D et/ou A a été proposée en 1992 par Havinga. L'idée principale repose sur le fait qu'une alternance régulière de motifs donneurs et de motifs accepteurs le long d'une chaîne conjuguée provoque un rapprochement de la HOMO et de la LUMO, conduisant à un faible gap.⁷ La diminution du

gap est d'autant plus forte que la différence entre les caractères D et A des groupements est importante.

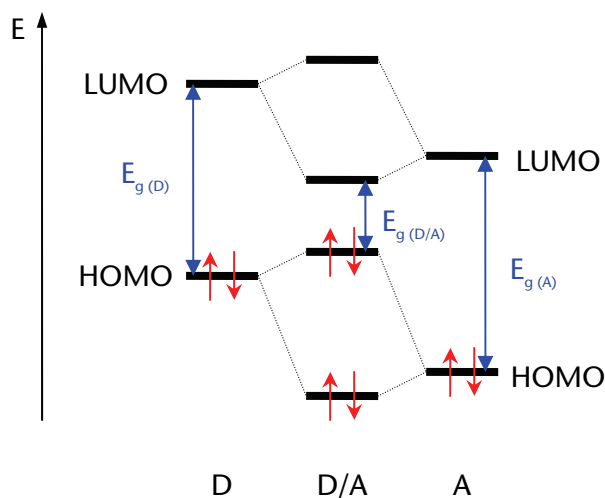


Fig. 4.2 L'hybridation des niveaux d'énergie du donneur D et de l'accepteur A conduit à un gap réduit du composé D/A

On peut citer à titre d'exemple, les polymères faible gap de type polysquaraines et polycroconaines.⁸

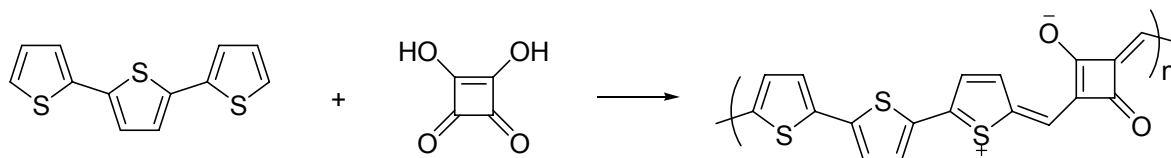


Schéma 4.1 Polymère D/A issu de la condensation de l'acide squarique avec le terthiophène

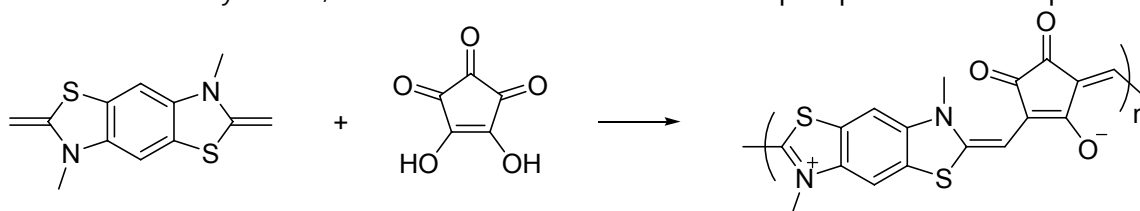


Schéma 4.2 Polymère D/A issu de la condensation de l'acide croconique avec le benzo(1,2-4,5)di(3-méthyl-2-méthylène)thiazolidine)

Ainsi le polymère dérivé de l'acide squarique représenté sur le schéma 4.1 a un gap de 1,1 eV et le polymère dérivé de l'acide croconique représenté sur le schéma 4.2, un gap de 0,45 eV.

Cette approche permet plus de flexibilité dans la maîtrise du gap. En effet, des nombreux monomères peuvent être utilisés et en variant la nature des substituants présents sur ces monomères, le gap du polymère peut être contrôlé.

Parmi les polymères D/A, il convient de distinguer les systèmes incorporant l'unité cyanovinylène. Ce type de polymères a fait son apparition avec le développement des polyaryléthylènevinylènes et en particulier du polyphényléthylènevinylène (PPV). Hörhold a été le premier à synthétiser un tel polymère.^{9,10} On peut aussi citer le travail de Kossmehl qui a entre autres synthétisé l'équivalent polythiophènevinylène (PTV) incorporant des groupements cyano dont le gap est de 1,48 eV.¹¹ Devant le caractère insoluble de ces polymères, d'autres structures incorporant des chaînes solubilisantes ont été développées par d'autres groupes, et notamment celui de Holmes.^{12,13} L'analogue CN-PTV avec les chaînes dodécyles solubilisantes présente un gap de 1,55 eV.

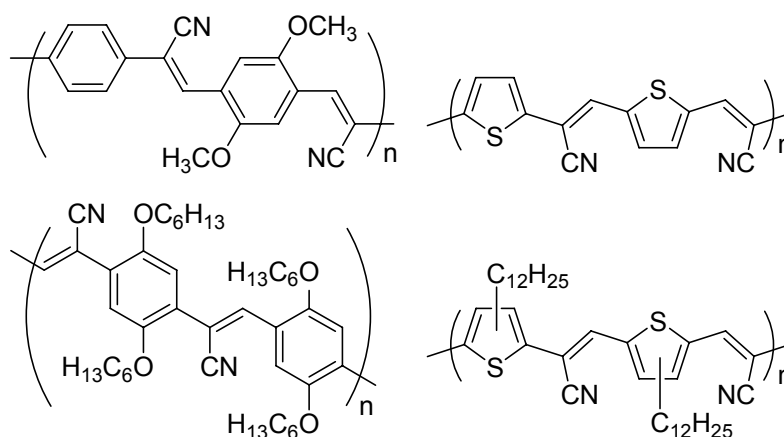


Schéma 4.3 Structures de quelques polymères incorporant l'unité cyanovinylène synthétisés par Hörhold (en haut à gauche), Kossmehl (en haut à droite) et Holmes (en bas)

La synthèse de ces polymères repose sur une réaction de condensation basique de type Knoevenagel.

L'introduction des groupements cyano (groupements accepteurs d'électrons) se traduit par une augmentation de l'affinité électronique des polymères.

Dans ce contexte, des travaux ont été menés antérieurement au laboratoire pour étudier l'effet du nombre de groupements cyano et de leurs positions sur les liaisons éthyléniques, sur les propriétés d'électropolymérisation de différents oligomères.¹⁴ Par ailleurs, cette étude a montré que l'électropolymérisation de certains des composés étudiés menait bien à des polymères faible gap (Schéma 4.4).

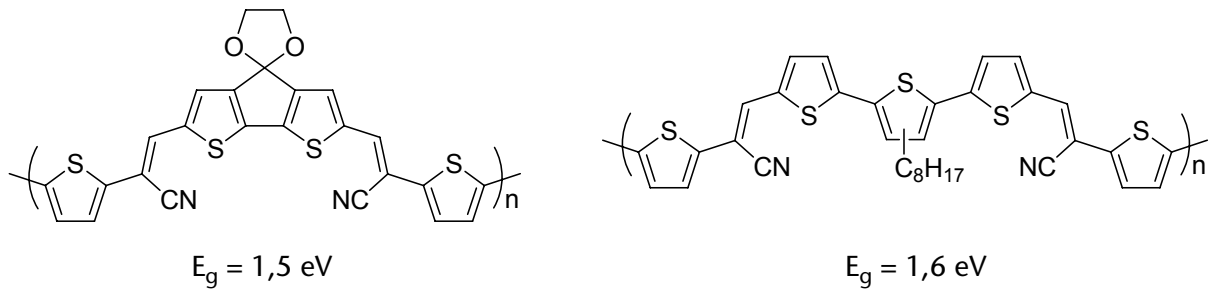


Schéma 4.4 Structures de polymères incorporant l'unité cyanovinylène obtenus par électropolymérisation

Plusieurs exemples récents montrent l'utilisation de polymères contenant l'unité cyanovinylène comme matériaux actifs dans des cellules de type réseaux interpénétrés. On peut citer le travail de Reynolds *et al.* qui ont synthétisé des polymères à base de cyanovinylène-dioxythiophène présentant des gaps de 1,70-1,75 eV (Schéma 4.5). L'efficacité des cellules à base de ces polymères et de PCBM varie de 0,10% à 0,36% sous illumination AM1.5 et leurs spectres d'efficacité quantique externe présentent des maxima compris entre 6 et 11% dans la gamme 500-600 nm.^{15,16}

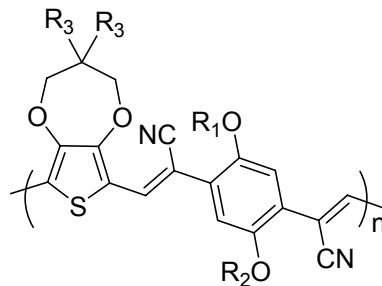


Schéma 4.5 Structure de base des polymères utilisés par Reynolds

En 2007, Vanderzande *et al.* ont synthétisé par oxydation au chlorure ferrique, plusieurs polymères à partir du bis(cyano-2-thiénylvinylène)phénylène.¹⁷ Il faut noter que ces polymères incorporent effectivement l'unité cyanovinylène, mais ne sont pas obtenus par réaction de Knoevenagel.

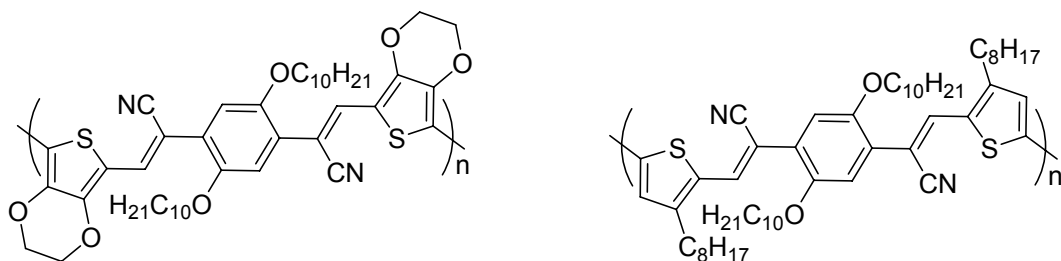


Schéma 4.6 Structures des polymères utilisés par Vanderzande

Ces polymères présentent des gaps de 1,59 eV et 1,72 eV respectivement pour le polymère à base d'EDOT et pour le polymère à base d'octylthiophène (Schéma 4.6). Leur

utilisation dans des cellules solaires hétérojonctions de type réseaux interpénétrés avec du PCBM donne des rendements de photoconversion de 0,14% et des valeurs d'efficacité quantique externe de 3% à 600 nm pour la cellule utilisant le polymère à base d'octylthiophène et de 12% à 550 nm pour la cellule utilisant le polymère à base d'EDOT.

Dans ce contexte, nous nous sommes aussi intéressés à la synthèse de polymères D/A, et nous avons fait le choix délibéré d'opter pour la polymérisation par condensation de Knoevenagel. En effet, cette méthode présente l'avantage majeur d'être « propre », puisqu'elle ne requiert pas l'utilisation de catalyseurs à base de métaux, et ne forme que de l'eau comme sous-produit.

De plus, le fait de ne pas utiliser de catalyseurs métalliques élimine les problèmes liés à la présence éventuelle d'impuretés dans le polymère, qui peuvent jouer le rôle de piège pour les charges électriques.

2. Synthèse des polymères D/A

La voie de synthèse envisagée repose sur une copolymérisation par condensation basique de type Knoevenagel, entre un motif portant deux fonctions aldéhyde et un motif portant deux fonctions acétonitrile (Schéma 4.7).

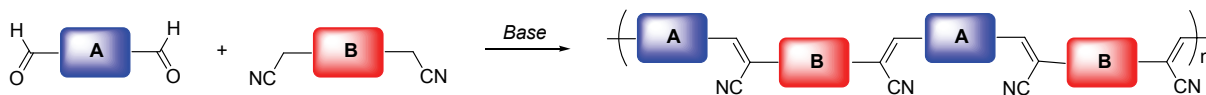


Schéma 4.7

Notre choix s'est porté sur les motifs suivants : le motif diacétonitrile utilisé est le 1,4-dicyanométhylbenzène, dérivé commercial, et le motif dialdéhyde est un 5,5''-diformyl-3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophène.

Les motifs dialdéhydes sont obtenus par réaction de Vilsmeier-Haack à partir du 3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène et du 3,3''-di(2-éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène (synthétisés suivant la méthode précédemment décrite dans le chapitre 2, avec des rendements respectifs de 69% et 68%). Les rendements de la réaction de formylation sont de 78% et 80% respectivement pour le 5,5''-diformyl-3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène et le 5,5''-diformyl-3,3''-di(2-éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène (Schéma 4.8).

L'introduction de chaînes ramifiées permet d'augmenter la solubilité.

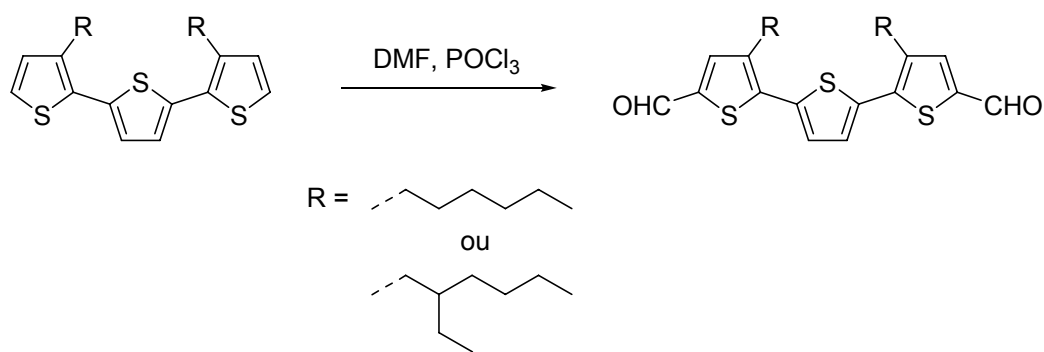


Schéma 4.8

La polymérisation est réalisée par condensation basique entre le dérivé dialdéhyde et le dérivé diacétonitrile, introduits en proportions stœchiométriques, en solution dans le *tert*-butanol et le THF, avec 2,2 équivalents de tertibutylate de potassium. Après 4 à 5 heures d'agitation à 50°C, le polymère est précipité dans le méthanol, puis filtré dans une cartouche Soxhlet. Après lavage au méthanol, à l'hexane puis au chloroforme, le polymère est récupéré sous la forme d'un solide violet aux reflets métalliques (Schéma 4.9).

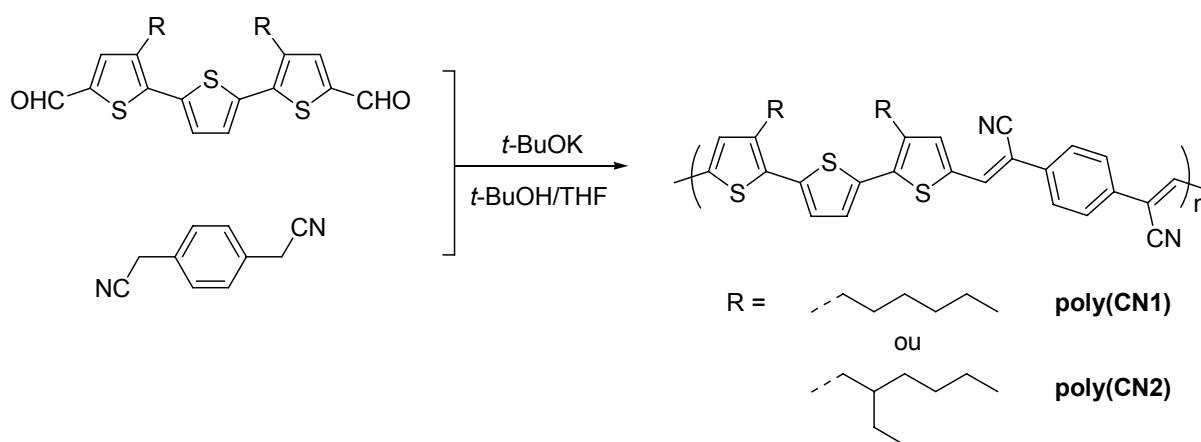


Schéma 4.9

Le polymère dérivé du 3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène, que l'on appelle poly(CN1) est obtenu avec un rendement de 35%, tandis que le 5,5''-diformyl-3,3''-di(2-éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène conduit au poly(CN2) avec un rendement de 36%.

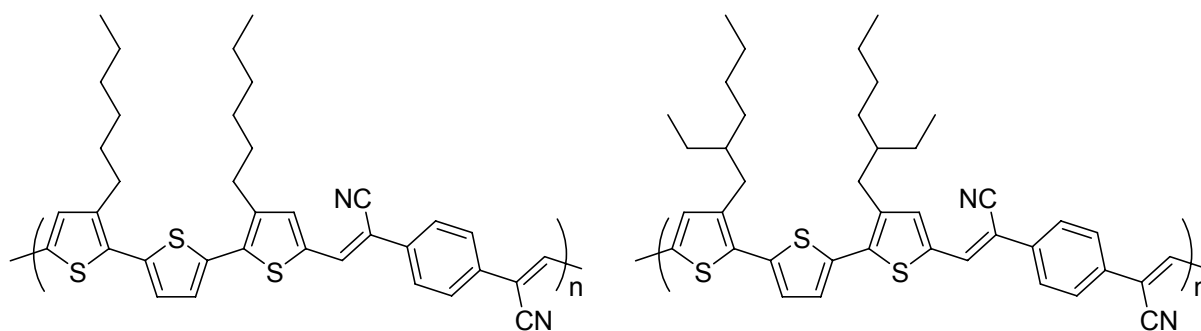


Schéma 4.10 Représentation de chaque polymère synthétisé poly(CN1) (à gauche) et poly(CN2) (à droite).

3. Caractérisations et propriétés des polymères

3.1. Analyse de masse par spectrométrie Maldi-TOF

La répartition des masses pour chaque polymère a été déterminée par analyse Maldi-TOF. La matrice d'analyse est le dithranol et les spectres sont calibrés grâce à des standards de polyéthylèneglycol (PEG).

Le manque de solubilité des polymères (notamment dans le THF) n'a pas permis de déterminer les masses molaires par chromatographie d'exclusion stérique.

L'utilisation seule de l'analyse MALDI-TOF ne permet pas de déterminer la répartition de masse molaire exacte des polymères en raison des difficultés d'analyse des chaînes longues.^{18,19}

Les résultats de l'analyse, donnés en fonction du nombre de motifs de base détectés, sont reportés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Longueur de chaînes minimales et maximales de chaque polymère, exprimées en nombre d'unités de base

	Minimum	Pic de base	Maximum
<i>Poly(CN1)</i>	3	4	10
<i>Poly(CN2)</i>	4	6	11

Le nombre de motifs de base varie entre 3 et 10 pour le poly(CN1) et entre 4 et 11 pour le poly(CN2).

Ces résultats montrent aussi que le poly(CN2) est de manière globale légèrement plus long que poly(CN1). En effet le pic de base, c'est-à-dire le pic de plus grande intensité correspondant au composé le plus abondant, fait deux unités de plus soit une masse molaire plus importante d'environ 1300 g.mol^{-1} . La présence des ramifications a donc permis l'allongement de la chaîne de polymère.

3.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La figure 4.3 représente les spectres d'absorption UV-visible du poly(CN1) en solution dans le chlorobenzène et à l'état solide sous forme de film déposé sur verre à partir d'une solution dans le chlorobenzène.

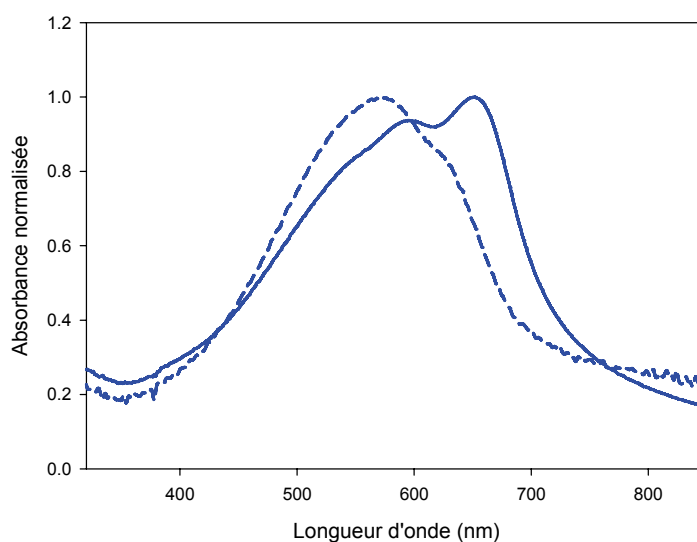


Fig. 4.3 Spectres d'absorption UV-visible du polymère poly(CN1) en solution dans le chlorobenzène (trait plein) et à l'état solide (film sur verre) (trait pointillé)

Le spectre du polymère poly(CN1) en solution montre un premier maximum à 648 nm attribuable à une transition de type 0-0 et deux répliques vibroniques autour de 594 et 540 nm. Le seuil de la bande d'absorption se situe à environ 750 nm, ce qui traduit un gap optique estimé à environ 1,65 eV. Le spectre à l'état solide présente toujours une structure fine mais celle-ci est moins marquée que dans le cas du spectre en solution. Les maxima d'absorption subissent un déplacement hypsochrome à 630 et 574 nm avec une inversion de l'intensité relative des bandes. De plus, un léger déplacement vers le bleu du seuil de la bande d'absorption conduit à une augmentation du gap qui passe alors à 1,70 eV.

La figure 4.4 représente les spectres d'absorption UV-visible du poly(CN2) en solution dans le chlorobenzène et à l'état solide sous forme de film déposé sur verre à partir d'une solution dans le chlorobenzène.

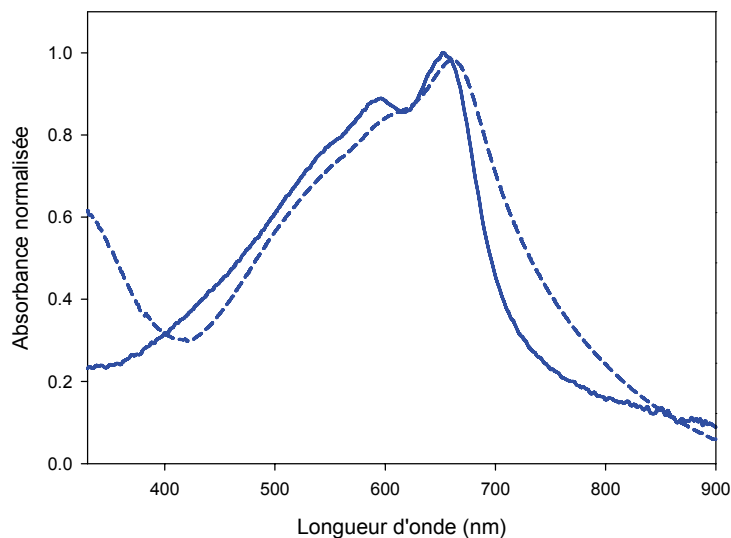


Fig. 4.4 Spectres d'absorption UV-visible du polymère poly(CN2) en solution dans le chlorobenzène (trait plein) et à l'état solide (film sur verre) (trait pointillé)

En solution, les maxima d'absorption se situent à 654 et 595 nm. A l'état solide, ils sont à 661 nm et 605 nm. Ces spectres montrent une structure fine bien résolue dans les deux cas. Cela montre que dans le cas où les interactions inter-chaînes (et en particulier le « π -stacking ») sont limitées par les interactions stériques entre les chaînes ramifiées, la résolution de la structure vibronique est conservée et aucun déplacement hypsochrome des maxima d'absorption n'intervient.

Pour mieux appréhender ces propriétés optiques inhabituelles, les spectres UV-visible des polymères en solution dans des solvants de polarités différentes ont été enregistrés. Concernant le poly(CN1), la solubilisation a été faite dans le toluène, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, l'orthodichlorobenzène et le benzonitrile, par sonication et chauffage.

L'ensemble des spectres UV-visible obtenus est représenté sur la figure 4.5 et le tableau 4.2 réunit les données correspondantes.

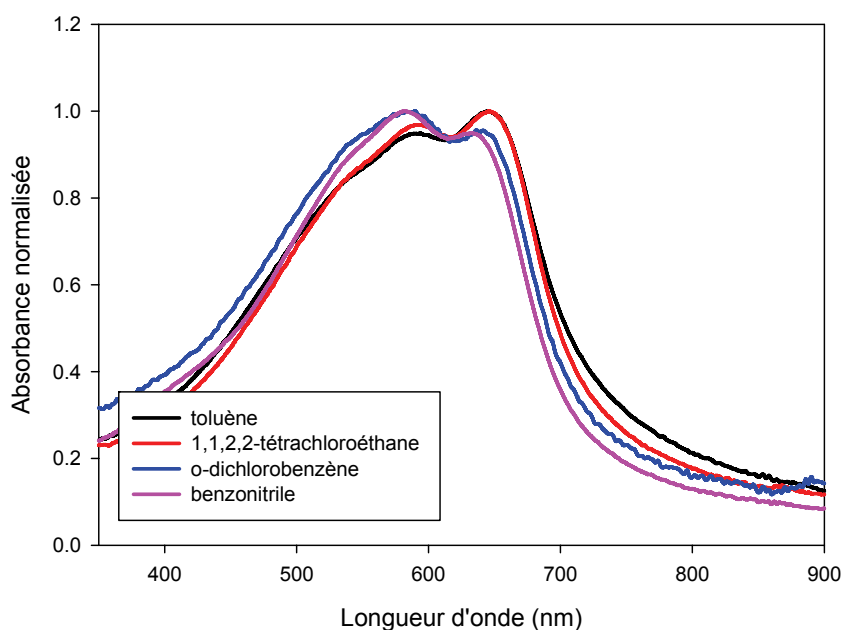


Fig. 4.5 Spectres d'absorption UV-visible du poly(CN1) en solution dans le toluène (trait noir), le tétrachloroéthane (trait rouge), l'orthodichlorobenzène (trait bleu) et le benzonitrile (trait violet)

Tableau 4.2 Valeurs des maxima d'absorption en fonction du solvant utilisé

Solvant	μ (D)	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
<i>Toluène</i>	0.38	591	646
<i>1,1,2,2-tétrachloroéthane</i>	1.32	592	646
<i>o-dichlorobenzène</i>	2.50	585	641
<i>benzonitrile</i>	4.18	582	632

Ces résultats montrent un déplacement hypsochrome des maxima d'absorption avec l'augmentation de la polarité du solvant. En effet, les longueurs d'onde des maxima d'absorption passent de 591 et 646 nm dans le toluène, à 582 et 632 nm dans le benzonitrile. Dans les solvants les plus polaires, les spectres obtenus se rapprochent de celui du polymère à l'état solide.

La solubilisation du poly(CN2), est plus difficile. La solubilisation dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane et le benzonitrile n'est que partielle même après sonication et chauffage, et n'a pu être faite dans le toluène. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 4.6.

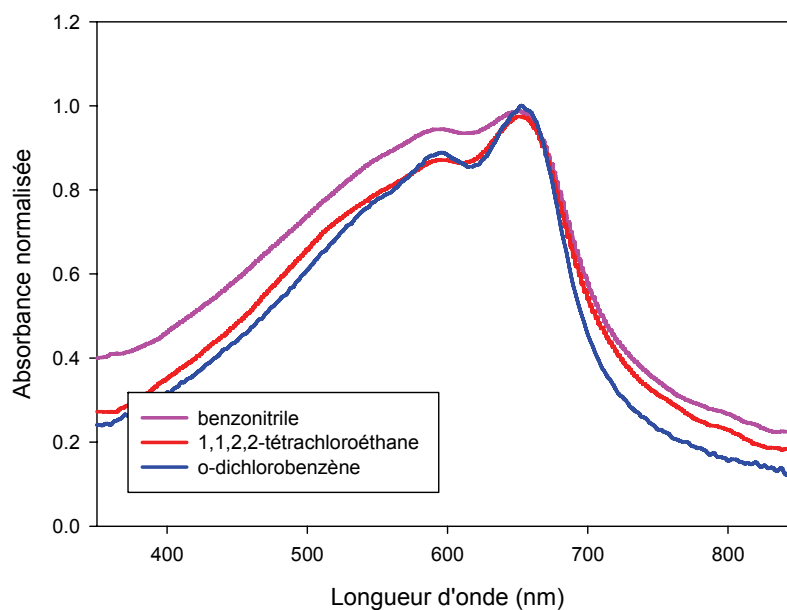


Fig. 4.6 Spectres d'absorption UV-visible du poly(CN2) en solution dans le tétrachloroéthane (trait rouge), l'orthodichlorobenzène (trait bleu) et le benzonitrile (trait violet)

Dans le cas du poly(CN2), les bandes d'absorption ne subissent pas de déplacement en fonction du solvant utilisé. Pour chaque solvant, les maxima d'absorption sont à 595 nm et 654 nm.

L'ensemble de ces résultats amène à conclure que dans le cas où le polymère approche le cas limite de la « chaîne isolée » (cas du polymère en solution), le système conjugué adopte une structure plus plane et plus rigide conduisant à une conjugaison effective optimale et à un gap plus petit. A l'inverse, les interactions avec d'autres chaînes conjuguées ou des molécules de solvant polaire semblent avoir des conséquences néfastes sur l'ordre à longue distance du système π -conjugué. Ainsi, il peut être attendu que ce comportement inhabituel est susceptible d'affecter de façon importante le transport de charges de ce type de polymères.

3.3. Voltampérométrie cyclique

Les voltampérogrammes des polymères à l'état solide (film déposé sur platine) sont présentés ci-après (Fig. 4.7). Chaque voltampérogramme montre une vague d'oxydation réversible ainsi qu'une vague de réduction irréversible. Les potentiels de pic anodique E_{pa} sont

de 1,51 V/ECS et 1,46 V/ECS pour le poly(CN1) et le poly(CN2) respectivement, et les potentiels de pic cathodique E_{pc} sont de -1,40 V/ECS et -1,30 V/ECS.

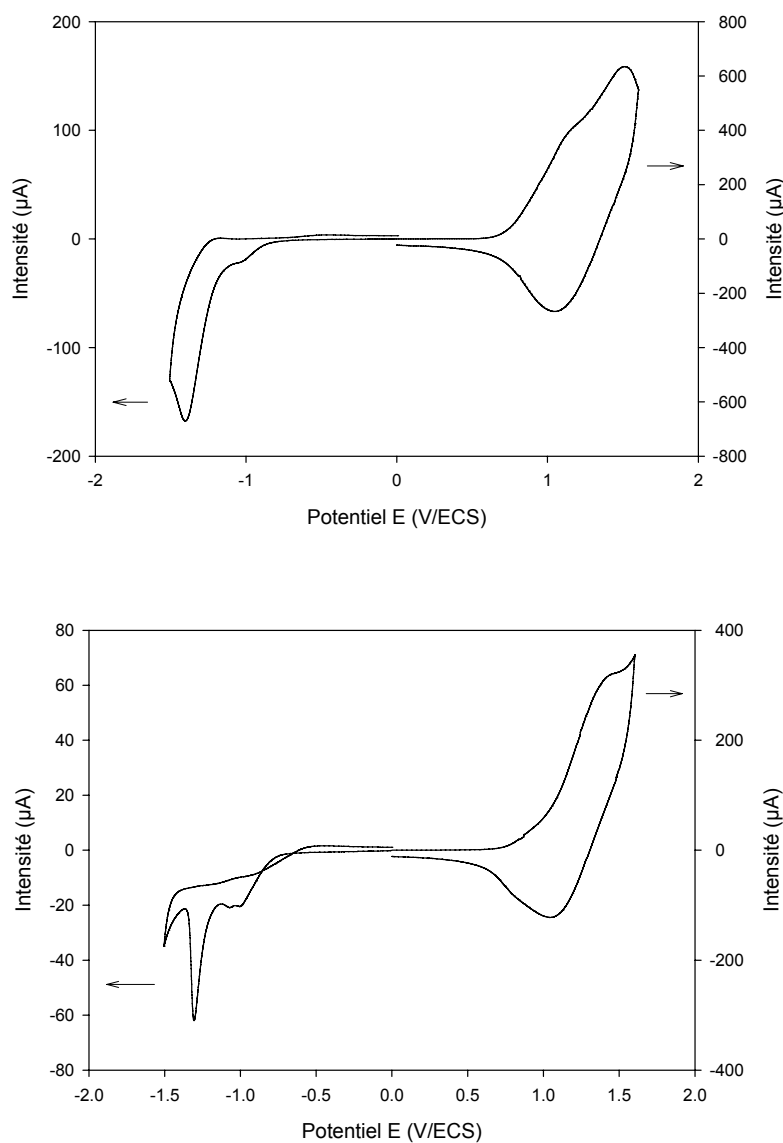


Fig. 4.7 Voltampérogrammes cycliques du poly(CN1) (en haut) et du poly(CN2) (en bas) à l'état solide, dans acétonitrile / Bu_4NPF_6 (0.1 M) ($v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Tableau 4.3 Potentiels de pics anodique et cathodique du poly(CN1) et du poly(CN2) à l'état solide

	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
Poly(CN1)	1.51	-1.40
Poly(CN2)	1.46	-1.30

Les valeurs des potentiels d'oxydation du poly(CN1) et du poly(CN2) montrent que ces derniers sont stables vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène et qu'ils peuvent donc être facilement manipulés à l'air. En effet, pour être stable à l'air, un polymère doit avoir un potentiel d'oxydation supérieur à 0,57 V/ECS,⁴ condition satisfaite ici, puisque pour chacun des deux polymères, le potentiel du seuil de la vague d'oxydation est supérieur à 0,7 V/ECS.

4. Elaboration de cellules photovoltaïques

Afin d'évaluer le potentiel des polymères comme matériau donneur dans des cellules solaires, des cellules hétérojonctions ont été réalisées. Le polymère non ramifié présente une solubilité limitée qui empêche la réalisation de cellules de type réseaux interpénétrés. Seules des cellules de type bicouches ont été réalisées avec ce polymère. Pour cela, le polymère en solution (10 mg dans 1 mL de chlorobenzène et quelques gouttes d'*o*-dichlorobenzène) est déposé à la tournette sur une électrode d'ITO recouverte d'une couche de 40 nm de PEDOT-PSS (Baytron). Après dépôt d'une couche de 20 nm de C_{60} , le dispositif est complété par une couche de 0,5 nm de LiF et l'électrode d'aluminium (d'épaisseur 100 nm) est déposée.

Les cellules sont testées sous une irradiation de 100 mW.cm^{-2} (AM1.5).

La figure 4.8 représente la caractéristique $J = f(V)$ (densité de courant en fonction de la tension) des cellules.

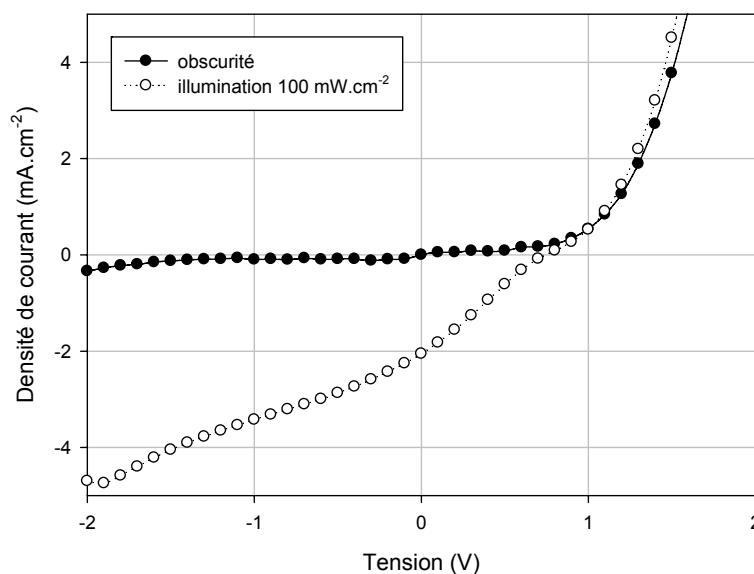


Fig. 4.8 Caractéristiques $J = f(V)$ d'une cellule bicouche ITO/Baytron/Poly(CN1)/ C_{60} /LiF/Al dans l'obscurité et sous illumination à 100 mW.cm^{-2}

La caractéristique $J = f(V)$ montre que la cellule délivre un courant de court-circuit J_{SC} de l'ordre de 2 mA.cm^{-2} et une tension de circuit ouvert V_{OC} relativement élevée, de $0,75 \text{ V}$. La valeur du facteur de remplissage FF de l'ordre de 25% conduit à un rendement de photoconversion de $0,38 \%$.

La figure 4.9 représente le spectre d'efficacité quantique externe des cellules.

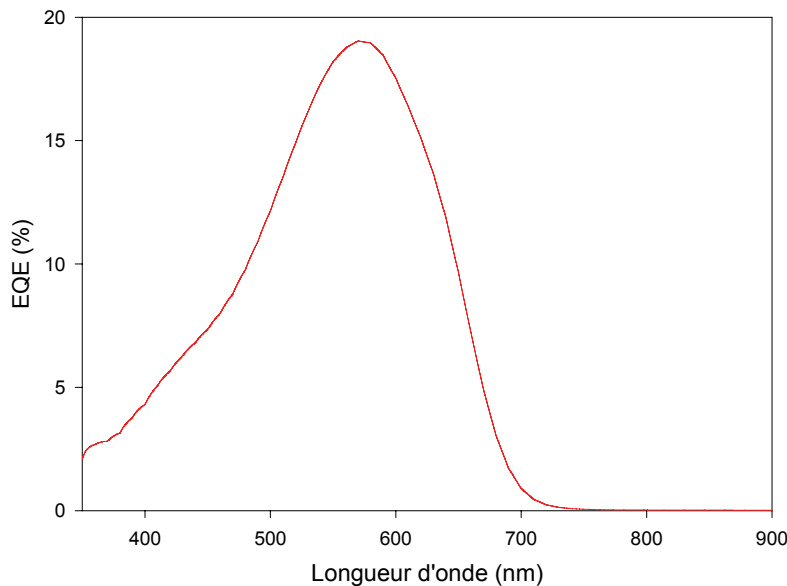


Fig. 4.9 Spectre d'efficacité quantique externe (EQE) d'une cellule bicouche ITO/Baytron/Poly(CN1)/C₆₀/LiF/Al

Le maximum d'efficacité atteint 19% à 570 nm environ, ce qui correspond au maximum d'absorption du polymère à l'état solide. Le seuil de photo-courant se situe à 700 nm ce qui traduit un déplacement bathochrome de 50 nm par rapport à un dispositif à base de P3HT. A 650 nm , valeur qui correspond au seuil d'absorption pour le P3HT, l'efficacité est de presque 10% . Cette valeur est encore assez élevée en comparaison du maximum d'efficacité quantique externe de l'ordre de 12% pour une cellule bicouche à base P3HT et de C₆₀.

Ainsi de manière générale, les cellules bicouches à base de poly(CN1) et de C₆₀ présentent des rendements de photoconversion supérieurs à ceux obtenus dans le cas des cellules bicouches à base de P3HT. Pour comparaison, une cellule bicouche à base de P3HT et de C₆₀ réalisée au laboratoire délivre un courant de court-circuit J_{SC} de l'ordre de $2,12 \text{ mA.cm}^{-2}$,

une tension de circuit ouvert V_{oc} de 0,20 V et avec un facteur de remplissage FF de 36%, le rendement de photoconversion s'élève à 0,15 %.

5. Stabilité à l'air

On a vu que les poly(CN1) et poly(CN2) présentent des potentiels d'oxydation tels que ces polymères sont censés être stables à l'air. En effet, un inconvénient majeur des cellules solaires organiques réside dans le fait que les matériaux actifs, et en particulier les polymères conjugués, sont sensibles à l'air et à l'humidité. L'exposition à l'oxygène et à l'humidité provoque une dégradation du semi-conducteur, ce qui alternativement oblige à protéger le dispositif pour le rendre pérenne.

Par ailleurs, la présence du motif cyanovinylène dans les polymères poly(CN1) et poly(CN2) limite la dégradation due à l'oxygène, dégradation que l'on peut rencontrer notamment dans le cas de polymères de type PPV. En effet, dans les systèmes de type PPV, une réaction de photo-oxydation conduisant à la coupure de la chaîne peut se produire (Schéma 4.11).

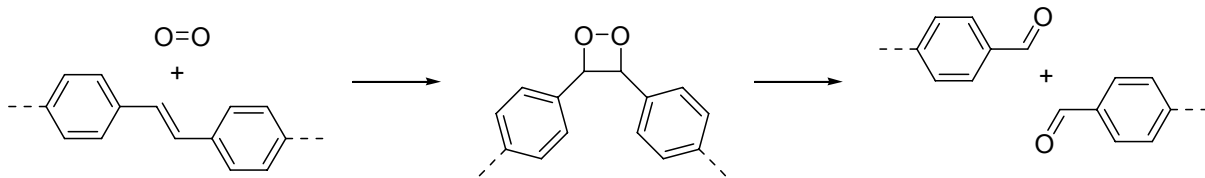


Schéma 4.11

Dam a montré sur des oligomères phénylènevinylènes que la présence de groupements donneurs avait tendance à accélérer le phénomène de dégradation alors que la présence d'accepteurs le retarde.²⁰

	Constante de dégradation (valeur relative) :
	0.57
	0.16
	0.01

L'évaluation de stabilité a été effectuée sur le polymère non ramifié. Celui-ci a été déposé seul par spin-coating sur une plaque de verre, et les spectres UV-visible du film laissé à l'air ambiant ont été enregistrés de manière périodique. Pour comparaison, les spectres d'absorption d'un film de P3HT et de PCBM ont également été enregistrés. Les spectres sont représentés sur la figure 4.10.

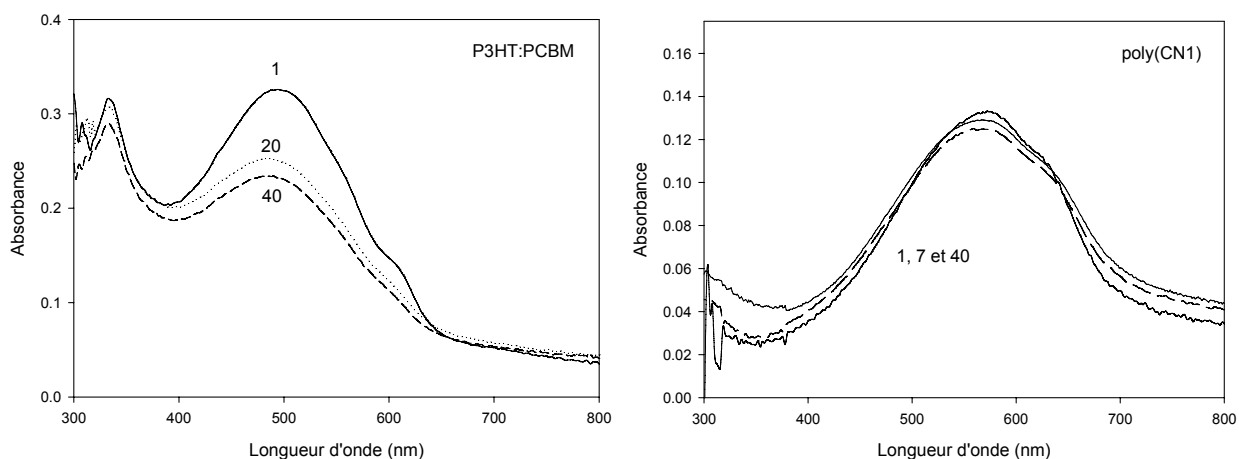


Fig. 4.10 Spectres d'absorption UV-visible d'un film de P3HT:PCBM (à gauche) et d'un film de poly(CN1) (à droite) enregistrés à différents jours après leur préparation

Dans le cas du poly(CN1), le spectre d'absorption reste quasiment inchangé après 40 jours. Par contre dans le cas du film P3HT:PCBM, on peut observer une diminution d'environ 25% de l'absorption, avec un léger déplacement hypsochrome. Après 40 jours, l'absorption a encore diminuée. Pourtant, il faut noter que le film est un mélange homogène de polymère et de PCBM, or il a été montré qu'en présence de fullerène, les polymères conjugués sont beaucoup plus stables.^{21,22} Malgré cela, l'effet de dégradation en comparaison du poly(CN1) est assez net.

6. Conclusion

Des polymères incorporant des groupements donneurs cyanovinyle ont été synthétisés. Malgré la présence de chaînes alkyles linéaires ou ramifiées, les polymères obtenus sont peu solubles. Néanmoins, l'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF a montré que les chaînes de polymères étaient constituées de 3 à 11 motifs « Donneur/Accepteur » et que dans

le cas du poly(CN2), la présence des chaînes alkyles ramifiées permettait la formation de chaînes de polymère plus longues.

L'analyse des propriétés optiques des polymères a montré que dans le cas du poly(CN1), les interactions des chaînes de polymères avec les solvants polaires ou avec d'autres chaînes de polymères à l'état solide induisent une diminution de la conjugaison effective entraînant une légère augmentation du gap. A ce stade, il est nécessaire de mener des études approfondies afin de mieux appréhender les causes de ce comportement inhabituel qui est sans doute une des limitations majeures pour l'utilisation de ce type de polymères comme matériau donneur dans des cellules photovoltaïques.

Le manque de solubilité des polymères poly(CN1) et poly(CN2) n'a pas permis la fabrication de cellules de type réseaux interpénétrés. Cependant, la réalisation de cellules bicouches utilisant le C₆₀ comme accepteur a donné des résultats encourageants avec des rendements de conversion supérieurs à ceux obtenus avec le P3HT.

La caractérisation des propriétés électroniques et optiques des polymères a montré que ces polymères combinent un gap réduit, un spectre d'absorption étendu et un faible niveau HOMO qui contribue à augmenter leur stabilité à l'air. De plus, il est important de souligner que la méthode de polymérisation utilisée repose sur un procédé simple et propre qui ne fait pas intervenir de catalyseurs métalliques, coûteux et toxiques. Ainsi ces premiers résultats devraient contribuer à stimuler l'effort de recherche sur le développement de ce type de polymère.

Références bibliographiques

- (1) Chirvase, D.; Chiguvare, Z.; Knipper, M.; Parisi, J.; Dyakonov, V.; Hummelen, J. C. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 299-304.
- (2) Chiguvare, Z.; Parisi, J.; Dyakonov, V. *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 2440-2448.
- (3) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganas, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 1609-1611.
- (4) De Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53-59.
- (5) Brisset, H.; Thobie-Gautier, C.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Roncali, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1305-1306.
- (6) Wudl, F.; Kobayashi, M.; Heeger, A. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3382-3384.
- (7) Van Mullekom, H. A. M.; Vekemans, J. A. J. M.; Havinga, E. E.; Meijer, E. W. *Mater. Sci. Eng. R: Reports* **2001**, *32*, 1-40.
- (8) Havinga, E. E.; ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Synth. Met.* **1993**, *55*, 299-306.
- (9) Horhold, H. H.; Gräf, D.; Opfermann, J. *Plaste und Kautschuk* **1970**, *84*.
- (10) Helbig, M.; Horhold, H. H. *Makromol. Chem. - Macromol. Chem. Phys.* **1993**, *194*, 1607-1618.
- (11) Kossmehl, G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 417-426.
- (12) Greenham, N. C.; Moratti, S. C.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H.; Holmes, A. B. *Nature* **1993**, *365*, 628-630.
- (13) Moratti, S. C.; Cervini, R.; Holmes, A. B.; Baigent, D. R.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Gruener, J.; Hamer, P. J. *Synth. Met.* **1995**, *71*, 2117-2120.
- (14) Ho, H. A.; Brisset, H.; Elandaloussi, E. H.; Frère, P.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 990-994.
- (15) Thompson, B. C.; Kim, Y. G.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5359-5362.
- (16) Galand, E. M.; Kim, Y. G.; Mwaura, J. K.; Jones, A. G.; McCarley, T. D.; Shrotriya, V.; Yang, Y.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9132-9142.
- (17) Colladet, K.; Fourier, S.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Gelan, J.; Vanderzande, D.; Nguyen, L. H.; Neugebauer, H.; Sariciftci, S.; Aguirre, A.; Janssen, G.; Goovaerts, E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 65-72.
- (18) Axelsson, J.; Scrivener, E.; Haddleton, D. M.; Derrick, P. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8875-8882.
- (19) Schriemer, D. C.; Li, L. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4169-4175.
- (20) Dam, N.; Scurlock, R. D.; Wang, B.; Ma, L.; Sundahl, M.; Ogilby, P. R. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1302-1305.
- (21) Neugebauer, H.; Brabec, C. J.; Hummelen, J. C.; Janssen, R. A. J.; Sariciftci, N. S. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1002-1003.

- (22) Neugebauer, H.; Brabec, C.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *61*, 35-42.

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons cherché à développer de nouveaux polymères π -conjugués utilisables comme matériaux donneurs dans des cellules solaires organiques de type hétérojonction donneur/accepteur.

Le point de départ et la motivation de ce travail résident dans les limitations inhérentes au poly(3-hexylthiophène) régio-régulier qui, en dépit des bonnes performances qu'il a permis d'atteindre, posent un certain nombre de problèmes liés au contrôle de sa structure et de sa pureté ainsi qu'à ses propriétés électroniques intrinsèques : largeur de gap trop importante, bande d'absorption trop étroite qui imposent une limite de l'ordre de 6% au rendement maximum atteignable avec ce matériau donneur.

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons synthétisé des poly(dialkyl-terthiophènes) intrinsèquement régio-réguliers afin de tenter d'apporter une réponse aux problèmes liés à la difficulté de synthèse et de purification du P3HT régio-régulier. En dépit de propriétés optiques relativement proches de celles du P3HT, les cellules fabriquées à partir de ces polymères n'ont conduit qu'à des rendements modestes. Bien que ces dispositifs n'aient pas été optimisés, il semble que la structure particulière de ces polymères ne permette pas une organisation favorable au transport des charges au sein des matériaux. Il serait sans doute nécessaire d'étudier plus en détail les relations entre la position des substituants sur le bloc terthiényle et les performances des cellules.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de polymères régio-réguliers dérivés de thiophènes comportant des chaînes oligo(oxyéthylène) en position 3. Des travaux antérieurs ont en effet démontré que de tels polymères présentent des largeurs de gap et des conductivités similaires à celles P3HT et montrent des propriétés optiques suggérant un caractère à l'auto-organisation supérieur.

La mise en œuvre de la métathèse de Grignard (GRIM) a permis de synthétiser ces polymères sous forme régio-régulière, et les matériaux ainsi obtenus ont été utilisés pour la réalisation de cellules solaires. Les résultats obtenus ont montré qu'en dépit de propriétés optiques intéressantes, ces polymères conduisent à des cellules de type réseaux interpénétrés aux performances très inférieures à celles des cellules à base de P3HT. En revanche, les cellules de type bicouche présentent, avant traitement thermique des rendements supérieurs à ceux obtenus avec le P3HT. Ces résultats contrastés montrent que ces matériaux possèdent sans doute un réel potentiel pour la conversion photovoltaïque mais que la fabrication de cellules de type réseaux interpénétrés va nécessiter un intense effort d'optimisation.

Enfin, au cours de la dernière partie de ce travail, nous avons cherché à synthétiser des polymères à gap réduit incorporant des groupements accepteurs cyanovinyles. Malgré la présence de chaînes alkyles linéaires ou ramifiées, les polymères obtenus sont peu solubles.

L'analyse des propriétés optiques des polymères a montré que les interactions des chaînes de polymères avec les solvants polaires ou avec d'autres chaînes de polymères à l'état solide induisent une diminution de la conjugaison effective entraînant une légère augmentation du gap. Ce comportement inhabituel devra faire l'objet d'études approfondies afin de déterminer ses causes et éventuellement remédier à ce qui constitue sans doute l'une des limitations de ce type de polymères. Bien que la faible solubilité des polymères n'ait pas permis de fabriquer des cellules à réseaux interpénétrés, la réalisation de cellules bicouches a donné des résultats encourageants avec des rendements de conversion supérieurs à ceux obtenus avec des dispositifs similaires à base de P3HT. Ces polymères associent un gap réduit, un spectre d'absorption étendu et un faible niveau HOMO qui contribue à augmenter leur stabilité à l'air. Enfin, il faut souligner que la polymérisation par condensation basique est un procédé simple, économique et propre. Aussi ces premiers résultats devraient-ils contribuer à stimuler l'effort de recherche sur le développement de ce type de polymères conjugués.

Annexe expérimentale

CONDITIONS GÉNÉRALES :

Les **spectres RMN** ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER AVANCE DRX 500 (^1H 500MHz et ^{13}C 125,7MHz). Les déplacements chimiques δ sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées par les abréviations suivantes : s : singulet, s. el. : singulet élargi, d : doublet, dd : doublet dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, quint : quintuplet, sext : sextuplet, m : multiplet. Les spectres ^1H sont décrits selon : δ (multiplicité, nombre de protons, constante de couplage).

Les **spectres de masse** (SM) de type MALDI-TOF (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation Time-Of-Flight*) ont été enregistrés sur un appareil BRUKER Biflex-IIITM, équipé d'un laser N_2 à 337nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflectron. Ils ont été enregistrés en utilisant comme matrice le dithranol. Dans certains cas, il a été nécessaire d'ajouter un sel d'iodure de sodium lors du dépôt afin de favoriser l'ionisation et la désorption. Le pic moléculaire est noté : $[\text{M}^+]$.

Les **points de fusion** ont été pris sur un banc Köfler. Les analyses des polymères par **calorimétrie différentielle à balayage** (DSC) ont été réalisées grâce à un appareil TA Instruments DSC 2010CE en utilisant une rampe de température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les températures sont données en degré Celsius ($^\circ\text{C}$).

Les **spectres infrarouges** (IR) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FT/IR BIO-RAD FTS 155 ou un spectrophotomètre Perkin Elmer IR 841. Les produits solides sont dispersés dans KBr, les huiles sont sous la forme d'un film entre deux fenêtres de NaCl. Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

Les **spectres UV-visible** (UV-Vis) ont été enregistrés sur des appareils Perkin Elmer (Lambda 19 ou Lambda 950). Les positions des bandes d'absorption sont exprimées en nm.

Les analyses par **chromatographie d'exclusion stérique** (SEC) ont été effectuées au laboratoire UCO2M à l'Université du Maine, sur un appareil Thermo Finningan équipé d'un injecteur automatique SpectraSystem AS1000, d'une précolonne (Polymer Laboratories, PL gel, $5\mu\text{m}$ Guard, $50 \times 7,5\text{mm}$) suivie de deux colonnes (Polymer Laboratories, PL gel, $5\mu\text{m}$ MIXED-D, $2 \times 300 \times 7,5\text{mm}$) et d'un détecteur RI (SpectraSystem RI150). Le système de colonnes est thermostaté à 35°C . Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de $1\text{mL}/\text{min}$. L'étalonnage est assuré par des standards polystyrène dont la gamme de masses molaires au pic s'étend de $580\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $483000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les résultats obtenus sont donnés suivant : M_n , la masse molaire moyenne en nombre, M_w , la masse molaire moyenne en poids, et I_p , l'indice de polymolécularité.

Les manipulations utilisant les **micro-ondes** sont effectuées avec un appareil CEM Discover.

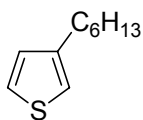
Les études de **voltampérométrie cyclique** ont été réalisées avec un potentiostat-galvanostat EG&G PAR 273A. L'électrolyte support est l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (Bu_4NPF_6). La cellule d'électrolyse est équipée de trois électrodes : une électrode de travail en platine (disque de platine de section connue $7,85 \cdot 10^{-3}\text{cm}^2$), un fil de platine servant de contre-électrode et une pseudo-référence constituée d'un fil d'argent calibré par rapport au ferrocène.

Les **chromatographies sur colonne** ont été réalisées sur gel de silice 60A de granulométrie $5\text{-}40\mu\text{m}$ (Kieselgel) ou $40\text{-}63\mu\text{m}$ (SDS). Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été faites sur feuille d'aluminium avec gel de silice 60 F₂₅₄ (SDS).

Les **solvants de synthèse** sont purifiés et/ou séchés suivant les protocoles usuels (sodium/benzophénone pour le THF et l'éther éthylique).

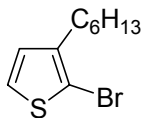
Les abréviations utilisées sont les suivantes :

- DMF : *N,N*-diméthylformamide
- NBS : *N*-bromosuccinimide
- THF : tétrahydrofurane
- $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$: chlorure de 1,3-(diphénylphosphinopropane) nickel (II)

3-Hexylthiophène.

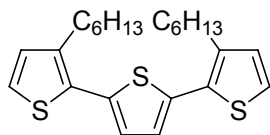
Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de 16,9 mL (0,12 mol) de 1-bromohexane dans 30 mL d'éther sec est ajoutée à une suspension de 3,04 g (0,125 mol) de copeaux de magnésium dans 5 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le bromure d'hexylmagnésium formé est ajouté goutte à goutte à une solution préalablement refroidie à 0°C, de 16,3 g (0,1 mol) de 3-bromothiophène et 0,3 g de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 150 mL d'éther sec. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, il est jeté sur un mélange de 100 mL de glace et 150 mL d'acide chlorhydrique 4M, puis dilué avec 150 mL d'éther. La phase aqueuse est extraite plusieurs fois à l'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées successivement deux fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis une fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et filtration, le solvant est évaporé. L'huile résiduelle est distillée au Kugelrohr pour donner 15,22 g de produit attendu sous la forme d'une huile incolore (rendement : 90%).

RMN 1H ($CDCl_3$): 7.24 (dd, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz), 6.94 (dd, 1H, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 6.92 (dd, 1H, $^4J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 2.63 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.62 (quint, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.35-1.29 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz)

2-Bromo-3-hexylthiophène.

A une solution de 2,5 g (14,9 mmol) de 3-hexylthiophène dans 25 mL de DMF préalablement refroidie à 0°C, est ajoutée dans l'obscurité, une solution de 2,61 g (14,8 mmol) de NBS dans 20 mL de DMF. Au terme de l'addition, le mélange est sorti du bain de glace et agité une nuit à température ambiante. Après ajout de 50 mL d'eau, la phase aqueuse est extraite quatre fois par de l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées cinq fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 3,53 g d'une huile jaune pâle (rendement : 96%).

RMN 1H ($CDCl_3$): 7.18 (d, 1H, $^3J = 5.5$ Hz), 6.79 (d, 1H, $^3J = 5.5$ Hz), 2.56 (t, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 1.57 (quint, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 1.35-1.28 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, $^3J = 8.0$ Hz)

3,3''-Dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène.

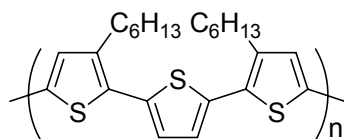
A une suspension de 0,29 g (12,14 mmol) de copeaux de magnésium dans 3 mL d'éther sec, est ajoutée, sous azote, une solution de 1,5 g (6,07 mmol) de 2-bromo-3-hexylthiophène et 0,53 mL (6,07 mmol) de 1,2-dibromoéthane dans 15 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est mis aux ultrasons pendant 15 minutes, puis porté à reflux pendant 1h30. Après refroidissement, le réactif de Grignard formé est prélevé à la seringue et ajouté goutte à goutte à un mélange refroidi à 0°C de 0,49 g (2,02 mmol) de 2,5-dibromothiophène et 110 mg de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 35 mL d'éther sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, il est versé sur un mélange de 50 mL d'acide chlorhydrique 2M et 50 mL de glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 0,58 g du produit attendu sous la forme d'une huile jaune pâle (rendement : 69%).

RMN 1H ($CDCl_3$): 7.18 (d, 2H, $^3J = 5.0$ Hz), 7.05 (s, 2H), 6.94 (d, 2H, $^3J = 5.0$ Hz), 2.78 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.65 (quint, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.40-1.28 (m, 12H), 0.88 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 139.7, 136.0, 130.4, 130.1, 126.1, 123.7, 31.7, 30.7, 29.3, 29.2, 22.6, 14.1

UV-Vis ($CHCl_3$): $\lambda = 338$ nm

SM (Maldi-TOF): 416.3 [M^+] ($M = 416.2$ pour $C_{24}H_{32}S_3$)

Poly(3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène).

Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de 0,78 g (4,8 mmol) de $FeCl_3$ anhydre dans 30 mL de chloroforme sec est agitée vigoureusement. A ce mélange sont ajoutés goutte à goutte, 0,5 g (1,2 mmol) de 3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène dans 8 mL de chloroforme sec. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit. Le polymère formé est précipité par ajout de 100 mL de méthanol puis laisser floclulé une nuit. Il est récupéré par filtration sur fritté puis lavé plusieurs fois au méthanol. Le polymère subit alors un dédopage dans 150 mL d'un mélange méthanol/ammoniaque (5:1), sous agitation pendant deux heures puis au repos une heure. Après une nouvelle filtration, le polymère est fractionné grâce à un appareil de Soxhlet en utilisant la séquence d'extraction suivante : acétone, puis hexane, puis dichlorométhane, et pour finir, chloroforme.

Rendement global de 98%, avec fraction acétone : 190 mg (39%) ; fraction hexane : 58 mg (12%) ; fraction dichlorométhane : 134 mg (27%) ; fraction chloroforme : 110 mg (22%).

Les caractéristiques de la fraction chloroforme sont les suivantes :

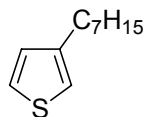
RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.08 (s. el., 2H), 7.02 (s. el., 2H) 2.78 (s. el., 4H), 1.69 (s. el., 4H), 1.30 (s. el., 12H), 0.90 (s. el., 6H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 140.4, 135.8, 134.8, 129.5, 126.6, 125.9, 31.8, 30.5, 29.6, 29.2, 22.7, 14.1

UV-Vis ($CHCl_3$) : $\lambda = 464$ nm

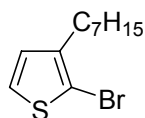
(film) : $\lambda = 510$ nm, 547 nm, 586 nm

SEC $M_n = 12700$ g.mol $^{-1}$ / $M_w = 21100$ g.mol $^{-1}$ / $I_p = 1.66$

3-Heptylthiophène.

Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de 9,4 mL (0,06 mol) de 1-bromoheptane dans 15 mL d'éther sec est ajoutée à une suspension de 1,52 g (0,075 mol) de copeaux de magnésium dans 3 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le bromure d'heptylmagnésium formé est ajouté goutte à goutte à une solution préalablement refroidie à 0°C, de 8,15 g (0,05 mol) de 3-bromothiophène et 0,15 g de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 75 mL d'éther sec. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, il est versé dans un mélange de 50 mL de glace et 75 mL d'acide chlorhydrique 4M, puis dilué avec 75 mL d'éther. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 50 mL d'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées successivement deux fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis une fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et filtration, le solvant est évaporé. L'huile résiduelle est distillée au Kugelrohr pour donner 8,40 g de produit attendu sous la forme d'une huile incolore (rendement : 92%).

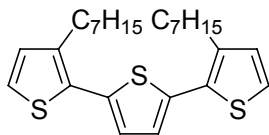
RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.24 (dd, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz), 6.94 (dd, 1H, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.92 (dd, 1H, $^4J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 2.62 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.62 (quint, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.33-1.27 (m, 8H), 0.88 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz)

2-Bromo-3-heptylthiophène.

A une solution de 2,5 g (13,7 mmol) de 3-heptylthiophène dans 25 mL de DMF préalablement refroidie à 0°C, est ajoutée dans l'obscurité, une solution de 2,41 g (13,6 mmol) de NBS dans 20 mL de DMF. Au terme de l'addition, le mélange est sorti de la glace et agité une nuit à température ambiante. Après ajout de 50 mL d'eau, la phase aqueuse est extraite quatre fois par de l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées cinq fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 3,39 g d'huile jaune pâle (rendement : 95%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.18 (d, 1H, ³J = 5.5 Hz), 6.79 (d, 1H, ³J = 5.5 Hz), 2.56 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.57 (quint, 2H, ³J = 7.5 Hz), 1.33-1.27 (m, 8H), 0.88 (t, 3H, ³J = 7.0 Hz)

3,3''-Diheptyl-2,2':5',2''-terthiophène.



A une suspension de 0,29 g (12,14 mmol) de copeaux de magnésium dans 3 mL d'éther sec, est ajoutée, sous azote, une solution de 1,59 g (6,07 mmol) de 2-bromo-3-heptylthiophène et 0,53 mL (6,07 mmol) de 1,2-dibromoéthane dans 15 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est mis aux ultrasons pendant 15 minutes, puis porté à reflux pendant 1h30. Après refroidissement, le réactif de Grignard formé est prélevé à la seringue et ajouté goutte à goutte à un mélange refroidi à 0°C de 0,49 g (2,02 mmol) de 2,5-dibromothiophène et 110 mg de Ni(dppp)Cl₂ dans 35 mL d'éther sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, il est versé sur un mélange de 50 mL d'acide chlorhydrique 2M et 50 mL de glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 0,67 g du produit attendu sous la forme d'une huile jaune pâle (rendement : 74%).

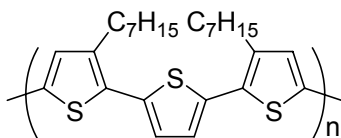
RMN ¹H (CDCl₃) : 7.18 (d, 2H, ³J = 5.0 Hz) 7.05 (s, 2H), 6.94 (d, 2H, ³J = 5.0 Hz), 2.78 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.65 (quint, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.40-1.24 (m, 16H), 0.87 (t, 6H, ³J = 7.0 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 139.7, 136.0, 130.4, 130.1, 126.0, 123.7, 31.8, 30.8, 29.5, 29.3, 29.2, 22.7, 14.1

UV-Vis (CHCl₃) : λ = 338 nm

SM (Maldi-TOF) : 441.1 [M⁺] (M = 444.2 pour C₂₆H₃₆S₃)

Poly(3,3''-diheptyl-2,2':5',2''-terthiophène).



Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de 0,58 g (3,6 mmol) de FeCl₃ anhydre dans 23 mL de chloroforme sec est agitée vigoureusement. A ce mélange est ajoutée goutte à goutte, une solution de 0,40 g (0,9 mmol) de 3,3''-diheptyl-2,2':5',2''-terthiophène dans 6 mL de chloroforme sec. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit, puis versé dans 100 mL de méthanol pour précipiter le polymère formé. Ce dernier floccule une nuit. Il est alors récupéré par filtration sur fritté puis lavé plusieurs fois au méthanol. Le polymère est dédopé dans 140 mL d'un mélange méthanol/ammoniacque (5:1), sous agitation pendant deux heures puis au repos une heure. Après une nouvelle filtration, le polymère est fractionné grâce à un appareil de Soxhlet en utilisant, la séquence d'extraction suivante : acétone, puis hexane, puis dichlorométhane, et pour finir, chloroforme.

Rendement global de 84%, avec fraction acétone : 85 mg (25%) ; fraction hexane : 73 mg (22%) ; fraction dichlorométhane : 102 mg (31%) ; fraction chloroforme : 75 mg (22%).

Les caractéristiques de la fraction chloroforme sont les suivantes :

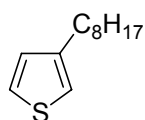
RMN ¹H (CDCl₃) : 7.08 (s. el., 2H), 7.02 (s. el., 2H) 2.78 (s. el., 4H), 1.69 (s. el., 4H), 1.30 (s. el., 16H), 0.89 (s. el., 6H)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 140.5, 135.8, 134.8, 129.5, 126.6, 125.9, 31.9, 30.6, 29.61, 29.60, 29.2, 22.7, 14.2

UV-Vis (CHCl₃) : λ = 466 nm

(film) : λ = 515 nm, 547 nm, 589 nm

SEC M_n = 14600 g.mol⁻¹ / M_w = 20700 g.mol⁻¹ / I_p = 1.42

3-Octylthiophène.

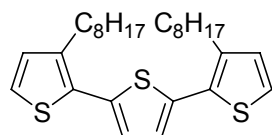
Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de 10,4 mL (0,06 mol) de 1-bromooctane dans 15 mL d'éther sec est ajoutée à une suspension de 1,52 g (0,075 mol) de copeaux de magnésium dans 3 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le bromure d'octylmagnésium formé est ajouté goutte à goutte à une solution préalablement refroidie à $0^\circ C$, de 8,15 g (0,05 mol) de 3-bromothiophène et 0,15 g de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 75 mL d'éther sec. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, il est versé dans un mélange de 50 mL de glace et 75 mL d'acide chlorhydrique 4M, puis dilué avec 75 mL d'éther. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 50 mL d'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées successivement deux fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis une fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et filtration, le solvant est évaporé. L'huile résiduelle est distillée au Kugelrohr pour donner 7,54 g de produit attendu sous la forme d'une huile incolore (rendement : 77%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.24 (dd, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz), 6.94 (dd, 1H, $^3J = 5$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.92 (dd, 1H, $^4J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 2.62 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.62 (quint, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.35-1.26 (m, 10H), 0.88 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz)

2-Bromo-3-octylthiophène.

A une solution de 2,5 g (12,7 mmol) de 3-octylthiophène dans 25 mL de DMF préalablement refroidie à $0^\circ C$, est ajoutée dans l'obscurité, une solution de 2,25 g (12,6 mmol) de NBS dans 20 mL de DMF. Au terme de l'addition, le mélange est retiré de la glace et agité à température ambiante une nuit. Après ajout de 50 mL d'eau, la phase aqueuse est extraite quatre fois par de l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées cinq fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 3,16 g d'huile jaune pâle (rendement : 90%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.18 (d, 1H, $^3J = 5.5$ Hz), 6.79 (d, 1H, $^3J = 5.5$ Hz), 2.56 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.57 (quint, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.32-1.25 (m, 10H), 0.88 (t, 3H, $^3J = 7.0$ Hz)

3,3''-Dioctyl-2,2':5',2''-terthiophène.

A une suspension de 0,37 g (15,22 mmol) de copeaux de magnésium dans 4 mL d'éther sec, est ajoutée, sous azote, une solution de 2,13 g (7,74 mmol) de 2-bromo-3-octylthiophène et 0,67 mL (7,74 mmol) de 1,2-dibromoéthane dans 20 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est mis aux ultrasons pendant 15 minutes, puis porté à reflux pendant 1h30. Après refroidissement, le réactif de Grignard formé est prélevé à la seringue et ajouté goutte à goutte à un mélange refroidi à $0^\circ C$ de 0,63 g (2,58 mmol) de 2,5-dibromothiophène et 130 mg de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 35 mL d'éther sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, il est versé sur un mélange de 75 mL d'acide chlorhydrique 2M et 75 mL de glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite trois fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 0,75 g du produit attendu sous la forme d'une huile jaune pâle (rendement : 61%).

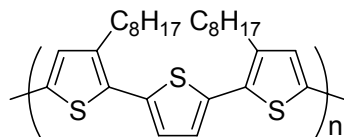
RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.18 (d, 2H, $^3J = 5.0$ Hz) 7.05 (s, 2H), 6.94 (d, 2H, $^3J = 5.0$ Hz), 2.78 (t, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.65 (quint, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.39-1.26 (m, 20H), 0.87 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 142.0, 139.6, 136.2, 129.9, 125.9, 123.7, 31.9, 30.7, 29.5, 29,4 29.2, 29.1, 22.6, 14.1

UV-Vis ($CHCl_3$) : $\lambda = 338$ nm

SM (Maldi-TOF) : 472.2 [M⁺] (M = 472.2 pour C₂₈H₄₀S₃)

Poly(3,3''-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophène).



Sous atmosphère inerte (N₂), une solution de 1,03 g (6,3 mmol) de FeCl₃ anhydre dans 40 mL de chloroforme sec est agitée vigoureusement. A ce mélange est ajoutée goutte à goutte, une solution de 0,75 g (1,59 mmol) de 3,3''-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophène dans 10 mL de chloroforme sec. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit. Le polymère formé est précipité dans 130 mL de méthanol pour floculation une nuit. Il est récupéré par filtration sur fritté puis lavé plusieurs fois au méthanol. Le polymère est dédopé dans 180 mL d'un mélange méthanol/ammoniaque (5:1), sous agitation pendant deux heures puis au repos une heure. Après une nouvelle filtration, le polymère est fractionné grâce à un appareil de Soxhlet en utilisant la séquence d'extraction suivante : acétone, puis hexane, puis dichlorométhane, et pour finir, chloroforme.

Rendement global de 97%, avec fraction acétone : 117 mg (16%) ; fraction hexane : 139 mg (19%) ; fraction dichlorométhane : 242 mg (33%) ; fraction chloroforme : 230 mg (32%).

Les caractéristiques de la fraction chloroforme sont les suivantes :

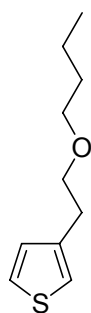
RMN ¹H (CDCl₃) : 7.08 (s. el., 2H), 7.02 (s. el., 2H) 2.78 (s. el., 4H), 1.69 (s. el., 4H), 1.29 (s. el., 20H), 0.88 (s. el., 6H)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 140.5, 135.8, 134.8, 129.5, 126.6, 125.9, 31.9, 30.6, 29.63, 29.61, 29.5, 29.3, 22.7, 14.2

UV-Vis (CHCl₃) : λ = 462 nm
(film) : λ = 512 nm, 542 nm, 589 nm

SEC M_n = 11900 g.mol⁻¹ / M_w = 22800 g.mol⁻¹ / I_p = 1.92

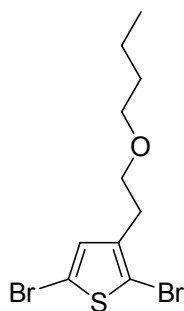
3-(Oxa-3-heptyl)thiophène.



2 g (15,6 mmol) de 3-(2-hydroxyéthyl)thiophène, 1,29 g (19,5 mmol) de potasse à 85%, finement broyée, 3,26 mL (31,2 mmol) de chlorobutane et 0,71 mL (1,6 mmol) d'Aliquat 336 sont introduits dans un réacteur à micro-ondes muni d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant. Sous atmosphère inerte (N₂), le mélange est soumis à une irradiation micro-ondes d'une puissance de 80 W. La puissance est ensuite réglée automatiquement par l'appareil pour ne pas dépasser 75°C. L'irradiation est arrêtée après 30 minutes. Après refroidissement, le mélange est dilué avec 30 mL d'éther éthylique et lavé à l'eau. La phase aqueuse est extraite une fois à l'éther. Les phases étherées sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/éther éthylique (4/1)) pour donner 1,94 g d'huile incolore (rendement : 68%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 7.24 (dd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 3.0 Hz), 7.02 (dd, 1H, ⁴J = 3.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz), 6.98 (dd, 1H, ³J = 5.0 Hz, ⁴J = 1.0 Hz), 3.63 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 3.45 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 2.91 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 1.57 (quint, 2H, ³J = 7.0 Hz), 1.37 (sext, 2H, ³J = 7.0 Hz), 0.92 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz)

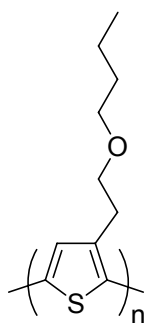
RMN ¹³C (CDCl₃) : 139.4, 128.5, 125.1, 121.0, 71.0, 70.8, 31.8, 30.7, 19.4, 13.9

2,5-Dibromo-3-(oxa-3-heptyl)thiophène.

A une solution de 1,44 g (7,8 mmol) de 3-(oxa-3-heptyl)thiophène dans 15 mL de DMF préalablement refroidie à 0°C et placée dans l'obscurité, est ajoutée goutte à goutte une solution de 3,06 g (17,2 mmol) de NBS dans 20 mL de DMF. Au terme de l'addition, le mélange est sorti de la glace et agité à température ambiante pendant une nuit. Après ajout de 50 mL d'eau, la phase aqueuse est extraite deux fois par de l'éther éthylique. Les phases organiques sont réunies, lavées six fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/éther éthylique (4/1)) pour donner 2,60 g d'huile incolore (rendement : 97%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 6.87 (s, 1H), 3.55 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 3.43 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 2.79 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.55 (quint, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.36 (sext, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 0.92 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 139.6, 131.4, 110.3, 108.9, 70.8, 69.4, 31.7, 30.1, 19.3, 13.9

Poly-3-(oxa-3-heptyl)thiophène.

Sous atmosphère d'azote, 2,44 mL (7,3 mmol) de bromure de méthylmagnésium (3M dans l'éther diéthylique) sont ajoutés à une solution de 2,5 g (7,3 mmol) de monomère dibromé dans 50 mL de THF anhydre. Le mélange est porté à reflux pendant 20 heures avant d'ajouter 80 mg de $Ni(dppp)Cl_2$. Le mélange est chauffé pendant 24 heures supplémentaires. Après refroidissement, le mélange est versé dans 400 mL de méthanol afin de faire précipiter le polymère. Après que ce dernier ait floculé, il est récupéré par filtration dans une cartouche Soxhlet, et soumis à une extraction solide/liquide en utilisant la séquence suivante de solvants : méthanol, hexane puis chloroforme.

La fraction chloroforme est évaporée pour donner 600 mg de polymère (rendement : 45%).

A ce stade, les thiophènes terminaux des chaînes de polymère portent encore des atomes de brome. Pour éliminer ces derniers, et les remplacer par des atomes d'hydrogène, le polymère subit un traitement particulier.

Procédure de débromation :

60 mg de polymère sont dissous dans 14 mL de THF. 1,5 mL d'acide acétique, 3 mL d'eau puis 1,2 g de poudre de zinc sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux pendant 3 heures.

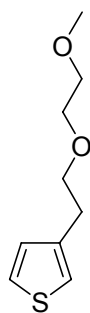
Après refroidissement le zinc est éliminé par filtration puis le mélange est versé dans le méthanol pour précipiter à nouveau le polymère. Après avoir été isolé, ce dernier est alors lavé plusieurs fois au méthanol.

RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.09 (s, 1H), 3.71 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 3.49 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 3.09 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.60 (quint, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.40 (sext, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 0.93 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 136.2, 133.5, 131.7, 129.2, 70.9, 70.4, 31.8, 29.9, 19.4, 14.0

UV-Vis ($CHCl_3$) : $\lambda = 440$ nm
(film) : $\lambda = 511$ nm, 603 nm

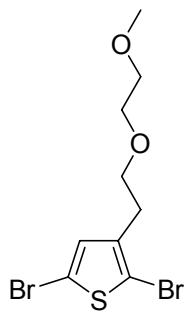
SEC $M_n = 20700$ g.mol $^{-1}$ / $M_w = 32100$ g.mol $^{-1}$ / $I_p = 1.55$

3-(Dioxa-3,6-heptyl)thiophène.

2 g (15,6 mmol) de 3-(2-hydroxyéthyl)thiophène, 1,29 g (19,5 mmol) de potasse à 85%, finement broyée, 2,85 mL (31,2 mmol) de 2-chloroéthylméthyléther et 0,71 mL (1,6 mmol) d'Aliquat 336 sont introduits dans un réacteur à micro-ondes muni d'un agitateur magnétique et surmonté d'un réfrigérant. Sous atmosphère inerte (N_2), le mélange est soumis à une irradiation micro-ondes d'une puissance de 80 W. La puissance est ensuite régulée automatiquement par l'appareil pour ne pas dépasser 85°C. L'irradiation est arrêtée après 30 minutes. Après refroidissement, le mélange est dilué avec 30 mL d'éther éthylique et lavé à l'eau. La phase aqueuse est extraite une fois à l'éther. Les phases étherées sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/éther éthylique (2/3)) pour donner 2,04 g d'huile incolore (rendement : 70%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.24 (dd, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz), 7.03 (dd, 1H, $^4J = 3.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.98 (dd, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 3.69 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz), 3.63-3.61 (m, 2H), 3.56-3.54 (m, 2H), 3.39 (s, 3H), 2.95 (t, 2H, $^3J = 7.5$ Hz)

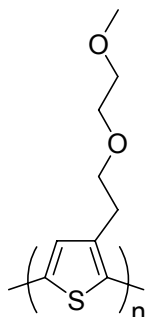
RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 139.0, 128.5, 125.2, 121.1, 71.9, 71.6, 70.1, 59.1, 30.6

2,5-Dibromo-3-(dioxa-3,6-heptyl)thiophène.

A une solution de 1,86 g (10 mmol) de 3-(dioxa-3,6-heptyl)thiophène dans 20 mL de DMF préalablement refroidie à 0°C et placée dans l'obscurité, est ajoutée goutte à goutte une solution de 3,91 g (22 mmol) de NBS dans 25 mL de DMF. Au terme de l'addition, le mélange est sorti de la glace et agité à température ambiante pendant une nuit. Après ajout de 70 mL d'eau, la phase aqueuse est extraite deux fois par de l'éther éthylique. Les phases organiques sont réunies, lavées six fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole/éther éthylique (4/1)) pour donner 3,40 g d'huile incolore (rendement : 99%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 6.89 (s, 1H), 3.63-3.60 (m, 4H), 3.55-3.53 (m, 2H), 3.39 (s, 3H), 2.82 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 139.4, 131.4, 110.4, 109.0, 71.9, 70.2, 70.0, 59.1, 29.9

Poly-3-(dioxa-3,6-heptyl)thiophène.

Sous atmosphère d'azote, 3,1 mL (9,3 mmol) de bromure de méthylmagnésium (3M dans l'éther diéthylique) sont ajoutés à une solution de 3,2 g (9,3 mmol) de monomère dibromé dans 50 mL de THF anhydre. Le mélange est porté à reflux pendant 24 heures avant d'ajouter 100 mg de $Ni(dppp)Cl_2$. Le mélange est chauffé pendant 28 heures supplémentaires. Après refroidissement, le mélange est versé dans 500 mL de méthanol afin de faire précipiter le polymère. Après que ce dernier ait floculé, il est récupéré par filtration dans une cartouche Soxhlet, et soumis à une extraction solide/liquide en utilisant la séquence suivante de solvants : méthanol, hexane puis chloroforme.

La fraction chloroforme est évaporée pour donner 760 mg de polymère (rendement : 44%).

Le polymère obtenu subit le même traitement de débromation, précédemment décrit.

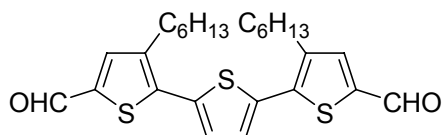
RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.07 (s, 1H), 3.78 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 3.68-3.66 (m, 2H), 3.59-3.57 (m, 2H), 3.40 (s, 3H), 3.13 (t, 2H, $^3J = 7.0$ Hz)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 135.9, 133.5, 131.8, 129.2, 71.2, 71.0, 70.3, 59.1, 29.8

UV-Vis (CHCl₃) : $\lambda = 433$ nm
 (film) : $\lambda = 518$ nm, 550 nm, 602 nm

SEC $M_n = 19500$ g.mol⁻¹ / $M_w = 28500$ g.mol⁻¹ / $I_p = 1.46$

5,5''-Diformyl-3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène.



Sous atmosphère inerte (N₂), 0,78 mL (10,08 mmol) de DMF puis 0,63 mL (6,72 mmol) de POCl₃ sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 0,7 g (1,68 mmol) de 3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène dans 20 mL de 1,2-dichloroéthane. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 heures, puis après refroidissement, hydrolysé avec une solution aqueuse molaire d'acétate de sodium pendant 4 heures. Après ajout de chloroforme, les phases sont séparées, et la phase aqueuse est extraite 3 fois avec du chloroforme. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole (3/2)) pour donner 0,62g de solide orange (rendement : 78%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 9.85 (s., 2H), 7.62 (s., 2H), 7.28 (s., 2H), 2.83 (t, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.70 (quint, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.41 (quint, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.32 (m, 8H), 0.90 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz)

RMN ¹³C (CDCl₃) : 182.6, 141.0, 140.8, 140.1, 138.9, 136.7, 128.0, 31.6, 30.3, 29.5, 29.2, 22.6, 14.1

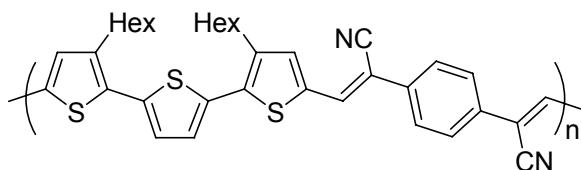
Point de Fusion : 72°C

UV (CHCl₃) : $\lambda = 398$ nm

SM (Maldi-TOF) : 472.2 [M⁺] (M = 472.2 pour C₂₆H₃₂O₂S₃)

IR (cm⁻¹) : 1657 (C=O)

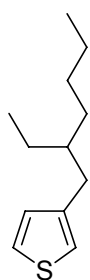
Polymère Poly(CN1)



Sous atmosphère inerte, une solution de 480 mg (1,01 mmol) de 5,5''-diformyl-3,3''-dihexyl-2,2':5',2''-terthiophène dans 10 mL de THF est ajoutée à 159 mg (1,01 mmol) de 1,4-dicyanométhylbenzène en suspension dans 25 mL de *tert*-butanol. Après dissolution complète des réactifs, 251 mg (2,02 mmol) de tertiobutylate de potassium et quelques gouttes d'hydroxyde de tetrabutylammonium (1M dans le méthanol) sont rajoutés. Le mélange réactionnel est alors chauffé à 50°C pendant 4h, puis versé dans le méthanol pour faire précipiter le polymère. Après filtration dans une cartouche Soxhlet, le polymère est lavé au méthanol, puis à l'hexane, et enfin au chloroforme. Le solide très peu soluble récupéré dans la cartouche (210 mg, 35%) est d'un aspect sombre avec des reflets métalliques.

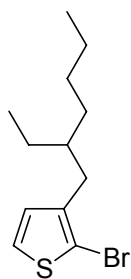
IR (cm⁻¹) : 2206 (C≡N)

UV-Vis (α -dichlorobenzène) : $\lambda = 585$ nm, 641 nm

3-(2-Ethylhexyl)thiophène.

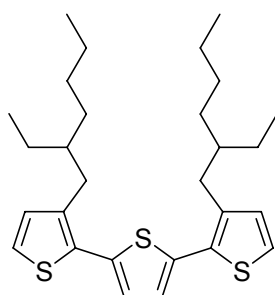
Sous atmosphère inerte (N_2), une solution de 25 mL (0,14 mol) de 1-bromo-2-éthylhexane dans 25 mL d'éther sec est ajoutée à une suspension de 3,65 g (0,15 mol) de copeaux de magnésium dans 10 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement, le réactif de Grignard formé est ajouté goutte à goutte à une solution préalablement refroidie à $0^\circ C$, de 20 g (0,12 mol) de 3-bromothiophène et 0,36 g de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 180 mL d'éther sec. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, il est versé dans un mélange de 150 mL de glace et 200 mL d'acide chlorhydrique 4M, puis dilué avec 100 mL d'éther. La phase aqueuse est extraite trois fois avec 100 mL d'éther. Les phases organiques sont réunies et lavées successivement deux fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis une fois à l'eau. Après séchage sur $MgSO_4$ et filtration, le solvant est évaporé. L'huile résiduelle est distillée sous vide (T_{eb} $102-104^\circ C$ sous 2 mbar) pour donner 20 g d'huile incolore (rendement : 85%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.23 (dd, 1H, $^3J = 5.0$ Hz, $^4J = 3.0$ Hz), 6.91-6.89 (m, 2H), 2.56 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.59-1.51 (m, 1H), 1.32-1.20 (m, 8H), 0.91-0.85 (m, 6H)

2-Bromo-3-(2-éthylhexyl)thiophène.

A une solution de 1,55 g (7,9 mmol) de 3-(2-éthylhexyl)thiophène dans 12 mL de DMF préalablement refroidie à $0^\circ C$, est ajoutée dans l'obscurité, une solution de 1,39 g (7,8 mmol) de NBS dans 11 mL de DMF. Au terme de l'addition, le mélange est retiré du bain de glace puis agité à température ambiante pendant une nuit. Après ajout de 30 mL d'eau, la phase aqueuse est extraite trois fois par de l'éther. Les phases organiques sont réunies, lavées six fois avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis deux fois à l'eau, séchées sur $MgSO_4$, filtrées et concentrées. Le résidu est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 2,05 g d'huile jaune pâle (rendement : 95%).

RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.18 (d, 1H, $^3J = 5.6$ Hz), 6.76 (d, 1H, $^3J = 5.6$ Hz), 2.49 (d, 2H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.62-1.57 (m, 1H), 1.32-1.24 (m, 8H), 0.88 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz)

3,3''-Di(2-éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène.

A une suspension de 0,36 g (14,8 mmol) de copeaux de magnésium dans 3 mL d'éther sec, est ajoutée, sous azote, une solution de 2,05 g (7,45 mmol) de 2-bromo-3-(2-éthylhexyl)thiophène et 0,64 mL (7,45 mmol) de 1,2-dibromoéthane dans 15 mL d'éther sec. Au terme de l'addition, le mélange est mis aux ultrasons pendant 20 minutes, puis porté à reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le réactif de Grignard formé est ajouté goutte à goutte à un mélange refroidi à $0^\circ C$ de 0,60 g (2,48 mmol) de 2,5-dibromothiophène et 65 mg de $Ni(dppp)Cl_2$ dans 25 mL d'éther sec. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, il est versé sur un mélange de 30 mL d'acide chlorhydrique 3M et 20 mL de glace. Après décantation, la phase aqueuse est extraite quatre fois à l'éther diéthylique. Les phases organiques sont réunies, lavées une fois à l'eau, séchées sur sulfate de magnésium, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée sur gel de silice (éluant : éther de pétrole) pour donner 0,80 g du produit attendu sous la forme d'une huile jaune (rendement : 68%).

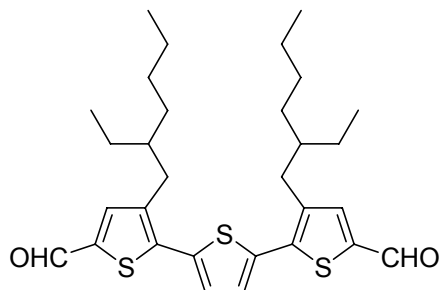
RMN 1H ($CDCl_3$) : 7.18 (d, 2H, $^3J = 5.5$ Hz) 7.04 (s, 2H), 6.91 (d, 2H, $^3J = 5.5$ Hz), 2.72 (d, 4H, $^3J = 7.0$ Hz), 1.67-1.62 (m, 2H), 1.33-1.22 (m, 16H), 0.88-0.82 (m, 12H)

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) : 139.0, 136.1, 130.9, 130.5, 126.4, 123.6, 40.3, 33.4, 32.5, 28.7, 25.7, 23.1, 14.1, 10.7

UV-Vis (CHCl₃) : $\lambda = 333$ nm

SM (Maldi-TOF) : 472.1 [M⁺] (M = 472.2 pour C₂₈H₄₀S₃)

5,5''-Diformyl-3,3''-di(2-éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène.



Sous atmosphère inerte (N₂), 0,79 mL (10,15 mmol) de DMF puis 0,63 mL (6,77 mmol) de POCl₃ sont ajoutés goutte à goutte à une solution de 0,80 g (1,68 mmol) de 3,3''-di(2-éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène dans 20 mL de 1,2-dichloroéthane. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 25 heures. Après contrôle par CCM indiquant la présence de produit de départ, 0,26 mL (3,38 mmol) de DMF puis 0,32 mL (3,38 mmol) de POCl₃ sont rajoutés, et le mélange est laissé à reflux pendant 7 heures supplémentaires.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est hydrolysé avec une solution aqueuse molaire d'acétate de sodium pendant une nuit. Après ajout de chloroforme, les phases sont séparées, et la phase aqueuse est extraite 3 fois avec du chloroforme. Les phases organiques sont réunies, séchées sur MgSO₄, filtrées puis concentrées. L'huile résiduelle est purifiée par chromatographie sur gel de silice (éluant : dichlorométhane/éther de pétrole (1/1)) pour donner 0,72g d'une huile marron orangé (rendement : 80%).

RMN ¹H (CDCl₃) : 9.86 (s., 2H), 7.56 (s., 2H), 7.27 (s., 2H), 2.77 (d, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.71-1.64 (m, 2H), 1.31-1.20 (m, 16H), 0.87 (t, 12H, ³J = 7.5 Hz)

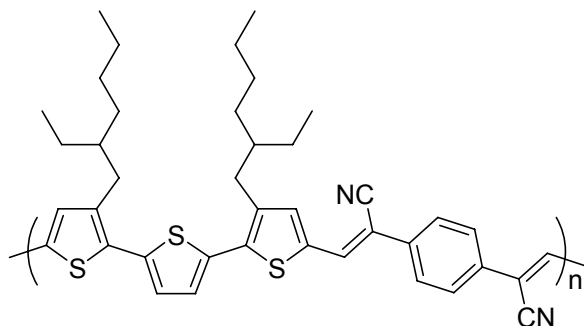
RMN ¹³C (CDCl₃) : 182.7, 140.8, 140.6, 140.3, 139.4, 136.7, 128.2, 40.1, 33.6, 32.4, 28.6, 25.7, 23.0, 14.1, 10,7

UV-Vis (CHCl₃) : $\lambda = 395$ nm

SM (Maldi-TOF) : 528.0 [M⁺] (M = 528.2 pour C₃₀H₄₀O₂S₃)

IR (cm⁻¹) : 1667 (C=O)

Polymère Poly(CN2)



A une suspension de 153 mg (0,98 mmol) de 1,4-dicyanométhylbenzène dans 25 mL de *tert*-butanol est ajoutée, sous atmosphère inerte d'azote, une solution de 520mg (0,98 mmol) de 5,5''-diformyl-3,3''-di(2éthylhexyl)-2,2':5',2''-terthiophène dans 15 mL de THF. Après dissolution complète des réactifs, 243 mg (2,16 mmol) de tertiobutylate de potassium et quelques gouttes d'hydroxyde de tetrabutylammonium (1M dans le méthanol) sont rajoutés. Le mélange réactionnel est alors chauffé à

50°C pendant 5h puis versé dans 300 mL de méthanol pour faire précipiter le polymère. Après filtration dans une cartouche Soxhlet, le polymère est lavé au méthanol, à l'hexane, puis au chloroforme. Le solide très peu soluble récupéré dans la cartouche (230mg, 36%) est d'un aspect sombre avec des reflets métalliques.

IR (cm⁻¹) : 2204 (C≡N)

UV-Vis (α -dichlorobenzène) : $\lambda = 595$ nm, 654 nm

Mode de fabrication des composants électroniques

Les mesures d'épaisseur de couches ont été réalisées au LPMI à l'ENSAM d'Angers, sur un *profilomètre* Veeco Dektak3.

Le fullerène C₆₀ (99+ %) provient de MER Corporation. Le PCBM est synthétisé d'après une procédure issue de la littérature (J. Org. Chem. **1995**, *60*, 532). Le Baytron PH500 (PEDOT-PSS) a gracieusement été donné par HC Stark. Les plaques d'ITO ($\leq 20 \Omega/\square$) proviennent de la société Merck.

Cellules photovoltaïques organiques (PV)

Les cellules photovoltaïques fabriquées au laboratoire sont de deux sortes :

- Structure bicouche (ITO/Baytron/donneur/accepteur/Al),
- Structure en réseaux interpénétrés (ITO/Baytron/donneur : accepteur/Al).

Sur une plaque de verre recouverte d'ITO (oxyde d'indium et d'étain) préalablement gravée afin de créer une séparation entre anode et cathode, sont déposés successivement du PEDOT-PSS, une couche de donneur puis d'accepteur (structure bicouche) ou bien une couche donneur-accepteur (réseaux interpénétrés), et finalement une couche d'aluminium. Cette dernière couche est déposée en utilisant un cache spécifique.

La préparation des composants commence par la gravure des plaques de verre recouvertes d'une pellicule d'ITO (2,5x2 cm). Pour cela chaque plaque est recouverte entièrement d'un morceau de scotch, puis une partie du scotch est retirée afin de former un « T ». Cette partie libre de scotch est nettoyée à l'acétone pour éliminer les traces de colle. Les plaques sont plongées dans l'acide chlorhydrique concentré pendant une demi-heure afin d'ôter l'ITO sur la partie non protégée. Après lavage abondant à l'eau et vérification de la gravure, la totalité du scotch est retirée. Ensuite les plaques gravées subissent un nettoyage aux ultrasons (cycles de 10 minutes dans l'eau distillée, puis l'acétone, et enfin l'éthanol).

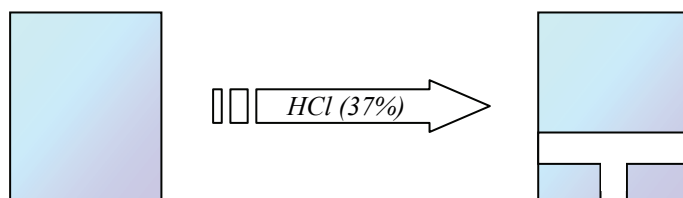
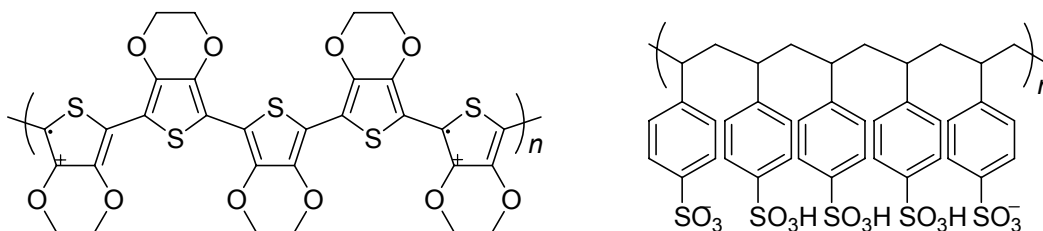


Schéma d'une plaque d'ITO avant (à gauche) et après (à droite) gravure

Après séchage par soufflage d'azote sous pression, l'ITO est recouvert d'un polymère, le PEDOT-PSS (poly(éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate), Baytron P).



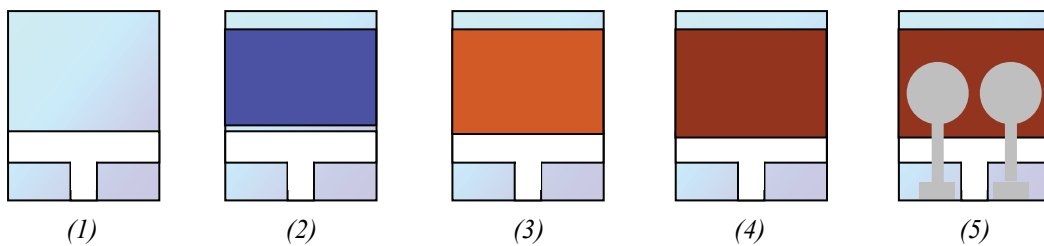
PEDOT-PSS (Baytron P)

Le film de PEDOT-PSS est déposé par spin-coating (5000 tours/min). Avant le dépôt, le Baytron P en suspension, préalablement chauffé à 60°C, est filtré à l'aide d'une seringue sur laquelle est adapté un filtre (0.45 µm).

Après dépôt, l'excédent de polymère présent sur les parties inférieure et supérieure de la plaque est enlevé à l'aide d'un coton-tige imbibé d'eau distillée (cela permettra de pouvoir prendre ultérieurement les contacts de mesures) (2). Les plaques sont ensuite placées à l'étuve à 140°C pendant 10 minutes.

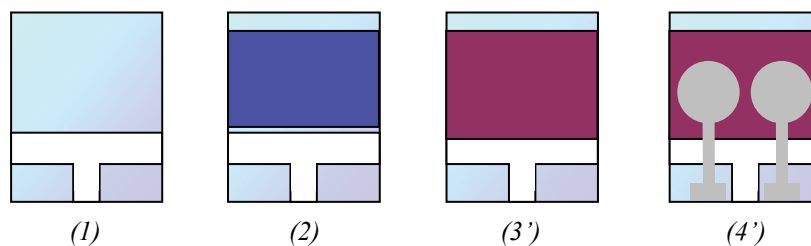
L'étape suivante varie en fonction du type de cellules photovoltaïques désirées :

- Dans le cas des cellules en bicouche, le dépôt suivant est celui du composé donneur d'électrons qui est réalisé par spin-coating avec des solutions de 10 mg/mL dans le chlorobenzène. L'excès de composé donneur d'électrons est ôté à l'aide d'un coton-tige imbibé de chlorobenzène (élimination de l'excédent sur la partie inférieure, en dessous du « T »), ceci pour éviter les courts circuits par la suite (3). Le composé accepteur d'électrons utilisé est le C_{60} déposé par évaporation sous vide avec un cache (4). Finalement les deux électrodes en aluminium sont déposés par évaporation sous vide à travers un masque en forme d'altère dont les plus petits cotés représentant la cathode doivent se trouver sur les plots viers de tout composé (5).

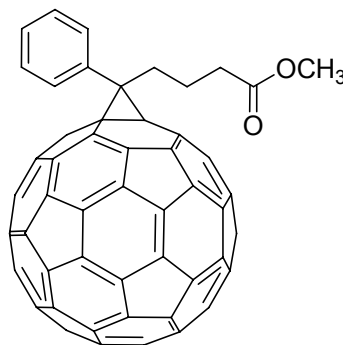


Etapes du procédé d'élaboration d'une cellule PV bicouche

- Dans le cas des cellules à réseaux interpénétrés, on dépose par spin-coating une solution contenant le mélange du composé donneur d'électrons et du composé accepteur d'électrons, le PCBM (1-(3-méthoxycarbonyl)-propyl-1-1-phényl-(6,6) C_{61} , dérivé soluble du C_{60}), dans le chlorobenzène (3'). Après les nettoyages au coton-tige, l'aluminium est déposé comme précédemment par évaporation (4'). Dans les deux types d'architecture (bicouches ou réseaux interpénétrés), la surface active de la cellule est de 0,29 cm².



Etapes du procédé d'élaboration d'une cellule PV en réseaux interpénétrés



Molécule de PCBM

Les cellules sont ensuite conservées sous argon dans une boîte à gants (200B, MBraun) pour être testées. Les caractéristiques courant-tension $J = f(V)$ sont obtenues dans l'obscurité et sous éclairage grâce à une unité de source et mesure Keithley 236 et à un simulateur solaire (Solar Constant 575 PV, Steuernagel Lichttechnik GmbH) équipé d'une lampe aux halogénures métalliques, donnant accès à une source lumineuse dont la courbe de distribution spectrale est très proche du spectre solaire global (AM1.5). La puissance de l'éclairage incident, pouvant varier de 3 mW/cm² à 100 mW/cm², est mesurée grâce à un puissance-mètre (13PEM001, Melles Griot). L'échantillon connecté à chaque électrode est placé soit dans une boîte étanche à la lumière pour les mesures à l'obscurité, soit dans le champ du simulateur fixé sous la boîte à gants.

Transistors à effet de champ organique (OFET)

Avant toute utilisation, le « wafer » commercial constitué de silicium cristallin (dopé n⁺⁺) servant de grille et recouvert d'une fine couche (200 nm) d'isolant SiO₂, est nettoyé par soufflage d'azote sous pression afin d'ôter la poussière ou les impuretés résiduelles. À l'aide d'acide fluorhydrique, une partie de la silice est gravée afin de laisser apparaître le silicium cristallin. Cette étape sert à réaliser la grille du transistor et permet de venir positionner une des pointes du microcontacteur lors de la mesure du transistor. La couche de semi-conducteur organique est ensuite déposée par spin-coating sur la totalité du wafer. Pour ce faire, le composé est préalablement dissous dans du chlorobenzène (généralement, solution de concentration 10 mg/mL). Pour finir, un dépôt d'or réalisé par évaporation sous vide permet de former les électrodes de drain et de source grâce à l'utilisation d'un masque dont la géométrie conduit à l'élaboration de 10 transistors sur un même wafer. Chaque transistor a un canal d'une longueur de 5000 μm et d'une largeur de 60 μm. Ceux-ci sont ensuite testés en boîte à gants, à température ambiante à l'aide d'un appareil Agilent 4155C.

La série de mesures effectuées ainsi que les différents traitements mathématiques permettent d'évaluer la mobilité d'un transistor.

Nouveaux polymères π -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

Résumé :

Ce travail porte sur la synthèse de nouveaux polymères conjugués à base de thiophène et leur utilisation comme matériaux actifs donneurs dans des cellules photovoltaïques organiques.

Après une introduction exposant les concepts de base de la conversion photovoltaïque, une première partie est dédiée à la synthèse et la caractérisation de polymères intrinsèquement régio-réguliers obtenus par oxydation chimique à partir de motifs 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophènes.

La seconde partie est consacrée à l'élaboration de polythiophènes régio-réguliers, analogues au poly(3-hexylthiophène) P3HT. Les polymères dont les chaînes substituantes incorporent des fonctions éther, ont été obtenus par une réaction de métathèse de Grignard (GRIM).

La dernière partie porte sur la synthèse de polymères Donneur-Accepteur à gap réduit obtenus par condensation de Knoevenagel. Dans tous les cas, les polymères synthétisés ont été incorporés dans des cellules solaires afin d'évaluer leur potentiel pour la conversion photovoltaïque.

Mots clés : Cellules solaires organiques, polymères conjugués, polymères à faible gap, hétérojonction Donneur-Accepteur, régio-régularité

New π -conjugated polymers for photovoltaic conversion of solar energy

Abstract:

This work deals with the synthesis of new conjugated polymers based on thiophene and their utilization as active donor materials in photovoltaic devices.

After an introductory chapter presenting the basic concepts for photovoltaic solar energy conversion, the first part is dedicated to the synthesis and characterization of intrinsically regioregular polymers obtained by chemical oxidation of 3,3''-dialkyl-2,2':5',2''-terthiophene units.

The second part of the work is devoted to the synthesis of regioregular polythiophenes, derivatized by oligo(oxyethylene) side chains by Grignard metathesis (GRIM).

The last part concerns the synthesis of low band gap Donor-Acceptor polymers obtained by Knoevenagel condensation.

All new polymers have been used as active materials for the fabrication of organic solar cells to evaluate their potentialities for photovoltaic conversion.

Key words: Organic solar cells, conjugated polymers, low band gap, donor-acceptor heterojunction, regioregularity