HAL
open science

# Photovoltaïque organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques

Damien Le Borgne

▶ **To cite this version:**

Damien Le Borgne. Photovoltaïque organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques. Chimie organique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30147 . tel-01559280

**HAL Id: tel-01559280**

**https://theses.hal.science/tel-01559280**

Submitted on 10 Jul 2017

**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.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

# DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par **LE BORGNE Damien**
Le **4 octobre 2016**

**Photovoltaïque Organique : étude des interactions électroniques aux interfaces des hétérojonctions organiques**

---

## Ecole doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Chimie moléculaire - CO 046

## Unité de recherche :

CNRS-UPR 8241 Laboratoire de Chimie de Coordination

UMR 5213 Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie

## Directrices de thèse :

Dr. Kathleen MOINEAU CHANE-CHING
Dr. Christina VILLENEUVE-FAURE

## Jury :

| | | |
|---|---|---|
| Agnès RIVATON | Directrice de Recherche - ICCF | Rapporteur |
| Philippe LECLERE | Senior Research Associate - FNRS | Rapporteur |
| Vincent PAILLARD | Professeur - CEMES | Examinateur |
| Christophe COUDRET | Chargé de Recherche - IMRCP | Examinateur |
| Kathleen MOINEAU CHANE-CHING | Directrice de Recherche – LCC, Invitée | Directrice de thèse |
| Christina VILLENEUVE-FAURE | Maitre de Conférence – Laplace, Invitée | Directrice de thèse |

# Remerciements

# Remerciements

Ce travail est le résultat d'une collaboration entre deux laboratoires, le Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) et le Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (Laplace), ainsi que de la participation de nombreuses personnes que je souhaite remercier chaleureusement.

Tout d'abord, je tiens à remercier Kathleen Moineau Chane-Ching et Christina Villeneuve-Faure pour m'avoir encadré, accueilli au sein de leur laboratoire et mis à disposition tous les outils nécessaires au bon déroulement de ma thèse. Je suis extrêmement reconnaissant de l'encadrement qu'elles m'ont offert, de leur grande disponibilité, de leur patience, de leur confiance et également des nombreuses opportunités qu'elles m'ont offertes tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier Kathleen Moineau Chane-Ching pour ses conseils, pour m'avoir fait partager ses connaissances, son expertise, et sa vision non seulement de la chimie, et du domaine du photovoltaïque organique mais également du milieu de la recherche.

Je tiens ensuite à remercier Christina Villeneuve-Faure qui m'a enseigné le fonctionnement de l'AFM, puis m'a aidé à comprendre les mécanismes physiques et m'a aidé à progresser en termes de rigueur scientifique et pédagogie.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de mon jury de thèse. Je remercie le Dr. Agnès Rivaton et le Dr. Philippe Leclère qui ont accepté d'évaluer ce travail ainsi que pour leurs conseils et commentaires avisés. Je tiens également à remercier le Pr. Vincent Paillard et le Dr. Christophe Coudret d'avoir pris part à mon jury de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux.

Je remercie les organismes payeurs, la COMUE de Toulouse et la Région Midi-Pyrénées, pour le financement de mes travaux.

J'adresse de chaleureux remerciements à l'ensemble de l'équipe « Molécules et Composites pour l'Optique » du LCC ainsi que l'équipe « Diélectriques Solides et Fiabilité » du Laplace pour m'avoir accueilli pendant ces trois ans de thèse. Je tiens en particulier à remercier le Dr. Isabelle Sasaky pour ses nombreux conseils de chimie et techniques qu'elle a su me donner.

Je tiens également à remercier le Dr. Isabelle Seguy et le Dr. Eléna Bedel-Pereira du LAAS et le Pr. Fabienne Alary du LCPQ qui ont été des acteurs majeurs dans mon projet de thèse et sans qui ce dernier n'aurait pas été possible.

Je tiens également à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont aidé à la réalisation du projet et des nombreuses analyses qui ont été nécessaires, Vincent, Alix, Alain, Stéphanie, Barabara, Francis, David, Yannik, Christian, Corinne. Je tiens en particulier à remercier Alix et Alain pour leur participation au projet et surtout pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et grâce à qui j'ai eu l'occasion de bien rire au fils de ces années.

Je remercie tous les étudiants, post-doc ou thésards avec qui j'ai partagé cette aventure humaine et scientifique, et essayé de comprendre le pourquoi du comment lorsqu'il y en avait un. Merci pour ces trois années d'amitié, de soutien, de Sports et de super soirées. Merci à Daniel qui m'a transmis sa passion pour la chimie et m'a énormément aidé à mon arrivée, et à C.C. avec qui nous avons partagé ces trois années de thèse. Merci à Florian de m'avoir dépanné plus d'une fois avec l'AFM. Merci à Vincent pour m'avoir montré comment faire une valise pour une semaine de conférence. Merci à Jo et Gigi sans qui ces conférences n'auraient pas été aussi mémorables. Merci à tous les personnes du LCC avec qui j'ai partagé ces trois années.

Merci à tous mes amis sur Toulouse, pour le soutien dans les bons et mauvais moments. Je pense qu'il est également nécessaire de remercier l'Evasion pour tous ces bons et mauvais moments matinaux. Ainsi qu'à tous ceux d'Huelgoat et de Berrien que je n'ai pas pu voir aussi souvent que je l'aurais voulu.

Enfin je remercie mes parents, mon frère ainsi que toute ma famille pour leur soutien et sans lesquels je n'en serais pas là aujourd'hui.

# Abréviations

# Liste des abréviations

| | |
|---|---|
| **[Ni(4dopedt)$_2$]** | nickel bis[1,2-di(3',4'-di-n-decyloxyphenyl)ethene-1,2-dithiolene] |
| **A** | Semi-conducteur organique accepteur d'électrons |
| **AE** | Affinité électronique |
| **AFM** | Microscope à Force Atomique |
| **AM 1.5** | Conditions d'éclairement qui correspond à ciel parfaitement clair et dégagé, sous un Soleil d'inclinaison de 42° |
| **ATG** | Analyse thermogravimétrique |
| **BC** | Bande de conduction |
| **BHJ** | Hétérojonction en volume (Bulk Heterojunction) |
| **BT** | Benzothiadiazole |
| **BV** | Bande de valence |
| **C-AFM** | AFM en mode conduction (conductive AFM) |
| **CL** | Cristal liquide |
| **CLC** | Cristal liquide colonnaire |
| **CMD** | Mécanisme de complexation et déprotonation (concerted metalation/deprotonation) |
| **D** | Semi-conducteur organique donneur d'électrons |
| **DFBT** | Difluorobenzothiadiazole |
| **DFT** | Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) |
| **DSC** | Calorimétrie différentielle à balayage |
| **E** | Champ électrique |
| **ECS** | Electrode au calomel saturée |
| **Eg** | Bande interdite (band gap) |
| **EQE (IPCE)** | Rendement quantique externe |
| **FF** | Facteur de forme (Fill Factor) |
| **FWHM** | Largeur à mi-hauteur (Full Width Half Maximun) |
| **HOMO** | Orbitale liante la plus haute en énergie (Highest Occupied Molecular Orbital) |
| **I** | Intensité du courant |
| **Ip** | Potentiel d'ionisation |
| **ITO** | Oxyde d'indium et d'étain |
| **Jsc** | Courant de court-circuit (Short circuit current) |
| **KFM** | Microscopie à sonde de Kelvin (Kelvin Force Microscopy) |
| **Ld** | Longueur de diffusion des excitons |
| **LiF** | Fluorure de lithium |
| **LUMO** | Orbitale vacante de plus basse énergie (Lowest unoccupied Molecular Orbital) |
| **OPV** | Photovoltaïque organique |
| **P3HT** | Poly(3-hexylthiophène) |
| **P3HT RR** | Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (RR) |
| **P3HT Rra** | Poly(3-hexylthiophène) régioirrégulier (RRa) |

| | |
|---|---|
| **$PC_{61}BM$** | [6,6]-phenyl-$C_{61}$-butanoate de méthyle |
| **$PC_{71}BM$** | [6,6]-phenyl-$C_{71}$-butanoate de méthyle |
| **pC-AFM** | Photoconductive AFM |
| **PCE** | Rendement de conversion énergétique (Power Conversion Efficiency) |
| **PEDOT:PSS** | Poly(3,4-ethylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) |
| **POM** | Microscopie Optique Polarisée |
| **PV** | Photovoltaïque |
| **RBM** | Mode de respiration du cycle (Ring Breathing Mode) |
| **RMN** | Résonance Magnétique Nucléaire |
| **SAXS** | Diffusion des rayons X aux petits angles |
| **SC** | Semi-conducteur |
| **SCLC** | Mesure de courant limité par charge d'espace |
| **SEAr** | Substitution électrophile aromatique |
| **SM** | Petites molécules (Small molecule) |
| **Voc** | Tension de circuit ouvert (open circuit voltage) |

# Sommaire

Introduction générale ..... 1

Chapitre 1 : Photovoltaïque organique : problématiques et axes d'amélioration ..... 5

1. Contexte socio-économique: l'énergie photovoltaïque ..... 9

2. Le photovoltaïque organique ..... 11

2.1 Généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques ..... 11

2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique ..... 13

2.3 Structure des cellules photovoltaïques organiques ..... 16

2.4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire ..... 19

2.5 Evolution de l'OPV ..... 21

3. Voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques ..... 24

3.1 Des fullerènes vers les petites molécules acceptrices ..... 25

3.2 Ingénierie moléculaire ..... 31

3.3 Contrôle de la morphologie des couches actives ..... 36

4. Caractérisation à l'échelle nanométrique des couches actives ..... 41

4.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible ..... 41

4.2 Spectroscopie Raman ..... 43

4.3 Microscopie à Force Atomique ..... 46

5. Conclusions et objectifs de la thèse ..... 49

6. Références bibliographiques ..... 51

Chapitre 2: Influence sur l'organisation des chaînes de P3HT, d'une petite molécule aux propriétés cristallines liquides ..... 65

1. Introduction ..... 71

2. Partie expérimentale ..... 74

2.1 Présentation des matériaux ..... 74

2.2 Réalisation des films ..... 74

2.3 Méthodes d'analyses ..... 74

2.4 Recuits thermiques ..... 78

3. Mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] : influence de l'épaisseur du film ..... 79

3.1 Etude des films de P3HT pur ..... 80

3.2 Etude des mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 ..... 84

3.3 Conclusions concertant l'influence du [Ni(4dopedt)$_2$] sur l'organisation et les propriétés électriques du P3HT ..... 90

4. Etude *in-situ* de l'évolution de la morphologie par traitement thermique ..... 92

4.1 Etude par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ..... 92

4.2 Etude *in-situ* du P3HT ..... 93

4.3 Etude *in-situ* de [Ni(4dopedt)$_2$] ..... 94

4.4 Etude *in-situ* du mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 ..... 95

5. Influence de traitement thermique sur la morphologie et les propriétés des mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] ..... 99

5.1 Etude des films fins (épaisseur < 50 nm) ..... 99

5.2 Etude des films épais (épaisseur > 150 nm) ..... 110

6. Conclusion ..... 119

7. Références bibliographiques ..... 121

Chapitre 3 : Synthèse de nouvelles petites molécules oblongues fluorées ..... 125

1. Objectifs et stratégie de synthèse ..... 129

1.1 Petites molécules acceptrices ..... 129

1.2 Choix des fragments ..... 130

1.3 Aspect impact environnemental : vers des procédés de synthèse plus verts ..... 134

1.4 Molécules cibles ..... 137

2. Arylation directe ..... 138

2.1 Méthodes de couplage aryle-aryle ..... 138

2.2 L'hétéroarylation directe des halogénures d'aryle ..... 141

3. Synthèse des briques élémentaires de benzothiadiazole ..... 144

3.1 5,6-Difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ..... 145

3.2 4,7-Dibromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ..... 145

3.3 4-Bromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ..... 146

4. Synthèse des intermédiaires 1, 2, 3, 4 et 5 par réaction de couplage aryle-aryle ..... 147

4.1 Synthèse du fragment 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 1) ..... 148

4.2 Synthèse du fragment 5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde (molécule 2) ..... 161

4.3 Synthèse du 5-(7-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde (molécule 3) ..... 162

4.4 Synthèse du 5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophène]-5-carboxaldéhyde) (molécule 4) ..... 162

4.5 Synthèse du 5,5'{[9,9-bis(2-éthylhexyle)-9H-fluorène-2,7-diyl]bis(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)]}di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 5) ..... 163

4.6 Synthèse du 5,5'{[4,4-bis(2-éthylhexyle)-4H-silolo[3,2-b :4,5-b']bisthiene-2,6-diyl]bis(5,6-dilfuoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)}di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 13) ..... 165

5. Réaction de Knoevenagel pour la synthèse des molécules 6 à 12 ..... 166

6. Conclusion ..... 168

7. Références bibliographiques ..... 171

Chapitre 4 : Relations structures chimiques – propriétés optoélectroniques ..... 179

1. Introduction ..... 183

2. Présentation des molécules et protocoles expérimentaux ..... 183

2.1 Présentation des molécules ..... 183

2.2 Réalisation des films ..... 185

2.3 Spectroscopie d'absorption, d'émission et d'excitation UV-visible ..... 186

2.4 Voltammétrie cyclique ..... 188

2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) & Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ..... 190

2.6 Microscopie Optique Polarisée (POM) ..... 191

2.8 AFM ..... 191

3. Etude des propriétés optiques (absorption et fluorescence) en solution ..... 191
3.1 Absorption en solution ..... 191
3.2 Emission et excitation en solution ..... 194
3.3 Conclusion des effets des substitutions sur les propriétés optiques ..... 199
4. Etude des propriétés électrochimiques ..... 200
4.1 Etude des molécules CAO et CAEH ..... 200
4.2 Etude des molécules $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ ..... 202
4.3 Etude des molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$ ..... 203
4.4 Etude de la molécule $CAEHT_2F_2$ ..... 205
4.5 Etude de la molécule $CAO_3F$ ..... 206
4.6 Etude de la molécule FLUOCAOF ..... 207
4.7 Conclusions ..... 208
5. Etude des propriétés structurelles ..... 211
5.1 Etude de thermogravimétrie ..... 211
5.2 Etude en calorimétrie différentielle à balayage ..... 213
6. Etude du comportement en film ..... 220
6.1 Etude de la topographie de surface des films ..... 220
6.2 Etude des propriétés d'absorption et d'émission en film ..... 223
7. Conclusion ..... 228
8. Références bibliographiques ..... 233
Conclusions générales ..... 237
Annexes ..... 243
1. Spectroscopie Raman : principe et théorie du Raman ..... 247
2. Microscopie à Force Atomique ..... 253
3. Protocoles de synthèses ..... 259
Communications et publications ..... 273

# Introduction générale

# Introduction générale

Pour subvenir aux besoins énergétiques mondiaux, et en tenant compte de la diminution des ressources fossiles, il est nécessaire de diversifier les ressources d'énergie et de se tourner vers les énergies renouvelables. Dans ce contexte, l'énergie photovoltaïque apparaît comme une alternative intéressante. Aujourd'hui, 99% des cellules photovoltaïques sont à base de silicium. En parallèle, d'autres technologies à base de matériaux organiques tendent à se développer pour résoudre en particulier le problème des coûts de production.

Le photovoltaïque organique est un domaine relativement récent puisqu'il a émergé dans les années 90, et a connu depuis un fort développement surtout à partir du début des années 2000 avec des avancées scientifiques et technologiques fructueuses. Aujourd'hui, quelques entreprises telles que Heliatek, Mitsubishi Chemical, Belectric, BASF, Merck ou Armor investissent dans le développement de cette technologie. Le photovoltaïque organique possède deux avantages par rapport à la filière du silicium qui sont i) de probables faibles coûts de production, et ii) un champ d'application potentiellement élargi grâce à la flexibilité et à la légèreté des cellules organiques.

Le photovoltaïque organique est un domaine fortement multidisciplinaire nécessitant des compétences pointues en ingénierie moléculaire et macromoléculaire, en physico-chimie et physique des matériaux. Les rendements de conversion énergétique peuvent être améliorés en travaillant en amont sur la compréhension des mécanismes chimiques et physico-chimiques mis en œuvre dans les matériaux actifs et sur les aspects technologiques des dispositifs photovoltaïques. Le travail d'équipe est donc primordial. La multidisciplinarité des équipes et laboratoires toulousains qui ont été impliqués dans ce travail de thèse représente le point fort de cette étude.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les relations entre la structure chimique des molécules composant les matériaux organiques et leurs propriétés optoélectroniques lorsqu'ils sont déposés sous forme de films minces. Les résultats obtenus dans cette thèse permettront de concevoir par la suite des matériaux et des cellules plus efficaces grâce à une meilleure compréhension des mécanismes en jeu. Dans ce cadre, nous nous sommes tournés d'une part vers l'étude de l'organisation d'un mélange volumique constitué d'un matériau accepteur d'électrons à la capacité d'auto-organisation et d'un polymère donneur d'électrons. D'autre part, nous nous sommes intéressés à la conception et à la synthèse de petites molécules

acceptrices d'électrons, puis à leurs caractérisations chimiques et structurelles pour mettre en évidence des relations structures-propriétés afin d'optimiser les systèmes photovoltaïques organiques.

Ce manuscrit s'articule autour de ces différentes approches et est organisé en quatre chapitres.

Un premier chapitre introductif nous permettra de présenter le contexte scientifique dans lequel se situent ces recherches. Les principales propriétés des semi-conducteurs organiques, ainsi que le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques seront détaillés. Puis nous développerons les différentes voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques ainsi que les techniques de caractérisation associées.

Dans le second chapitre, nous présenterons une étude menée sur l'organisation moléculaire des matériaux organiques en film mince. L'objectif de cette partie est de mettre en évidence le caractère organisateur d'une petite molécule aux propriétés cristallines liquides sur les chaînes d'un polymère dans le cas d'un mélange en volume. L'étude de l'influence de l'épaisseur et de recuits thermiques sur un tel mélange sera ensuite détaillée.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons à la conception et à la synthèse de petites molécules fluorées oblongues comme nouveaux potentiels accepteurs d'électrons. Les synthèses décrites mettent à profit une méthode de couplage innovante, l'arylation directe.

Dans le quatrième chapitre, nous caractériserons les molécules synthétisées pour mettre en relation leurs structures chimiques à leurs propriétés optoélectroniques. Nous nous appuierons pour cela sur les résultats des analyses électroniques, électrochimiques, thermiques, et de microscopie optique et à champ proche.

Enfin, nous finirons par les conclusions générales et les perspectives concernant ce travail de thèse.

En partie annexe, nous présenterons les modes opératoires et conditions de synthèses, le principe des méthodes de caractérisation (Raman et AFM), ainsi que les articles publiés à ce jour dans le cadre de cette étude et la liste des différentes communications (orales et posters) associées.

# Chapitre 1 : Photovoltaïque organique : problématiques et axes d'amélioration

Chapitre 1 : Photovoltaïque organique : problématiques et axes d'amélioration ..... 5

1. Contexte socio-économique: l'énergie photovoltaïque ..... 9

2. Le photovoltaïque organique ..... 11

2.1 Généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques ..... 11

2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique ..... 13

2.2.1 Absorption des photons et génération d'excitons ..... 14

2.2.2 Diffusion des excitons ..... 15

2.2.3 Dissociation des excitons ..... 15

2.2.4 Transport des charges et collecte aux électrodes ..... 16

2.3 Structure des cellules photovoltaïques organiques ..... 16

2.3.1 Structure bicouche ..... 17

2.3.2 Structure interpénétrée ..... 18

2.3.3 Structure interdigitée ..... 18

2.4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire ..... 19

2.5 Evolution de l'OPV ..... 21

2.5.1 Historique de l'OPV ..... 21

2.5.2 Des polymères aux petites molécules ..... 22

3. Voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques ..... 24

3.1 Des fullerènes vers les petites molécules acceptrices ..... 25

3.1.1 Avantages et inconvénients des fullerènes comme molécules acceptrices ..... 25

3.1.2 Une alternative aux fullerènes : les petites molécules acceptrices ..... 26

3.1.3 Cas particulier de la famille des molécules oblongues ..... 29

3.2 Ingénierie moléculaire ..... 31

3.2.1 Amélioration de la largeur spectrale du domaine d'absorption ..... 31

3.2.2 Modification des substituants ..... 31

3.2.2.1 Influence des chaînes alkyles ..... 32

3.2.2.2 Influence des atomes de fluor ..... 33

3.3 Contrôle de la morphologie des couches actives ..... 36

3.3.1 Méthodes physico-chimiques ..... 37

3.3.2 Utilisation des cristaux liquides ..... 37

3.3.2.1 Généralités sur les cristaux liquides ..... 37

3.3.2.2 Applications des cristaux liquides à l'OPV ..... 40

4. Caractérisation à l'échelle nanométrique des couches actives ..... 41

4.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible ..... 41

4.2 Spectroscopie Raman ..... 43

4.2.1 Présentation de la spectroscopie Raman ..... 43

4.2.2 Cas particulier du P3HT ..... 44

4.3 Microscopie à Force Atomique ..... 46

4.3.1 Présentation de l'AFM ..... 46

4.3.2 Exemples d'étude par C-AFM ..... 47

4.3.3 pC-AFM ..... 48

5. Conclusions et objectifs de la thèse ..... 49

6. Références bibliographiques ..... 51

## 1. Contexte socio-économique: l'énergie photovoltaïque

La population mondiale dépasse aujourd'hui sept milliards d'habitants, et devrait atteindre neuf milliards d'ici cinquante ans, ce qui entraînera une augmentation de la consommation d'énergie, notamment dans les pays en voie de développement. Aujourd'hui, la consommation mondiale d'énergie requiert les combustibles fossiles à hauteur de 81 %, le nucléaire pour 5 % et les énergies renouvelables pour 14 %[1]. Les réserves de pétrole sont estimées à près de 140 milliards de tonnes ce qui représente, au rythme actuel de consommation, plus de 42 années de réserve. Les réserves actuellement exploitées de gaz naturel et de charbon sont respectivement estimées à 65 ans et à 160 ans[1,2]. Au-delà du problème des réserves disponibles s'ajoute celui de la formation de gaz à effet de serre lors de l'utilisation de ces combustibles fossiles.

Dans ce contexte, la diversification des sources d'énergie est une nécessité, ainsi que le développement des énergies renouvelables, afin de satisfaire cette consommation en énergie grandissante. Parmi les énergies renouvelables, l'énergie solaire présente des avantages indéniables, puisque cette dernière est inépuisable et abondante. A la fin de l'année 2014, l'ensemble du photovoltaïque (PV) mondial ne représentait qu'un peu plus de 1 % de la demande mondiale en électricité, malgré une augmentation d'un facteur 100 en 14 ans[3,4]. Le marché du photovoltaïque est donc en pleine évolution. Cela se traduit par l'amélioration des rendements de conversion énergétique ainsi que par la diminution des coûts de production des dispositifs photovoltaïques qui ont permis de réduire leur prix de 75 % en moins de 10 ans.

Les panneaux solaires les plus largement utilisés et commercialisés, sont constitués de silicium. Il existe majoritairement deux technologies, celle à base de silicium cristallin (monocristallin, polycristallin) et celle à base de silicium amorphe. Celle à base de silicium cristallin est la plus répandue, et permet d'obtenir les meilleurs rendements de conversion énergétique (27,6 % et 20,8 % respectivement pour les cellules à base de silicium monocristallin et polycristallin[5]). Leur principale limitation a longtemps été le temps de retour sur investissement énergétique (l'énergie nécessaire à leur fabrication dépassait celle générée pendant leur durée de vie, aucune économie n'étant réalisée). Aujourd'hui, le temps de retour sur investissement énergétique a été réduit et est inférieur à 2,5 années[6]. Le prix de revient de ces cellules, l'énergie importante nécessaire pour produire du silicium mono ou polycristallin, la masse des modules ainsi que leurs propriétés mécaniques sont des facteurs limitant le spectre des applications possibles, et ont amené le secteur du photovoltaïque à diversifier ses axes de recherches.

D'autres matériaux semi-conducteurs ont permis d'obtenir des dispositifs plus légers, plus flexibles pour répondre à de nouvelles applications[7]. Parmi ces matériaux, les plus disponibles sur le marché, on trouve le tellure de cadmium (CdTe), et les alliages de cuivre indium/gallium sélénium, qui fournissent des cellules présentant des rendements de 21,5 % et 21,7 % respectivement[5]. Leurs coûts de fabrication restent importants de par la rareté de ces matériaux ou leur toxicité. D'autres dispositifs photovoltaïques comme les cellules de type tandem (silicium amorphe/silicium multicristallin) et les cellules multi-jonctions à base d'arséniure de gallium (GaAs) ont vu le jour. Ces dernières offrent des rendements plus élevés (jusqu'à 46 %)[5]. Cependant, leur rapport coûts/performances reste trop élevé pour les applications visant le grand public. Elles sont principalement dédiées aux technologies de pointe développées dans le secteur de l'aérospatial.

Parallèlement au développement de ces technologies, une autre a vu le jour : le photovoltaïque organique (OPV). Dans les cellules dites organiques, la couche active est constituée de matériaux organiques. Les techniques industrielles de mise en œuvre des couches organiques, (telle que l'impression par jet d'encre) nécessitant une faible quantité de matière, et pouvant être réalisées à température ambiante sur de grands substrats flexibles et semi-transparents, laissent présager des coûts de fabrication moindres. L'OPV n'a pas pour but de remplacer les technologies existantes mais de venir les compléter en s'adaptant aux besoins du marché. Ses caractéristiques de mise en œuvre permettent d'espérer des applications nouvelles telles que des applications flexibles plus adaptées à l'architecture, ou encore permettre le développement de technologies nomades adaptées aux téléphones et aux ordinateurs. Il existe trois types de cellules organiques : les cellules à colorants, également appelées cellules de Grätzel[8] du nom de leur inventeur, les cellules tout-organique et les cellules à base de pérovskites organiques[9].

Ces cellules photovoltaïques organiques présentent encore certains inconvénients qui limitent leur commercialisation, tels que leur faible rendement de photoconversion et leur durée de vie limitée. Ces inconvénients nécessitent par conséquent des améliorations pour parvenir à une viabilité économique et un développement industriel à grande échelle. Dans ce but, des recherches sont activement menées pour améliorer ces points ainsi que pour faciliter la mise en œuvre des matériaux. Ainsi, les rendements de conversion ont doublé au cours des dix dernières années et de nombreux progrès ont été faits notamment concernant la stabilité des

matériaux. Outre l'augmentation des performances de ces cellules innovantes, l'objectif est de réduire les coûts de production ainsi que le développement de technologies mettant en œuvre des procédés les plus écologiques possibles.

## 2. Le photovoltaïque organique

### 2.1 Généralités sur les matériaux semi-conducteurs organiques

Depuis que H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid et A. J. Heeger ont démontré en 1977 que la conductivité des polymères conjugués peut être contrôlée par dopage, un nouveau champ de recherches a émergé[10]. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 2000. Depuis, les polymères conjugués ont été utilisés avec succès dans plusieurs domaines tels que les diodes électroluminescentes ou les cellules solaires.

Dans les semi-conducteurs organiques, tels que les polymères conjugués, les liaisons entre les atomes de carbone qui forment le squelette du polymère sont alternativement simples et doubles; cette structure insaturée permet une délocalisation électronique (ou conjugaison) le long du squelette. Comme le montre la figure 1, les atomes de carbone constituant le squelette conjugué sont dans un état d'hybridation $sp^2$. Chacun des trois électrons de valence de l'orbitale hybride $sp^2$ participe à trois liaisons simples dites de type σ avec trois atomes voisins, le quatrième étant logé dans une orbitale $p_z$ à l'origine de la formation d'une liaison π.

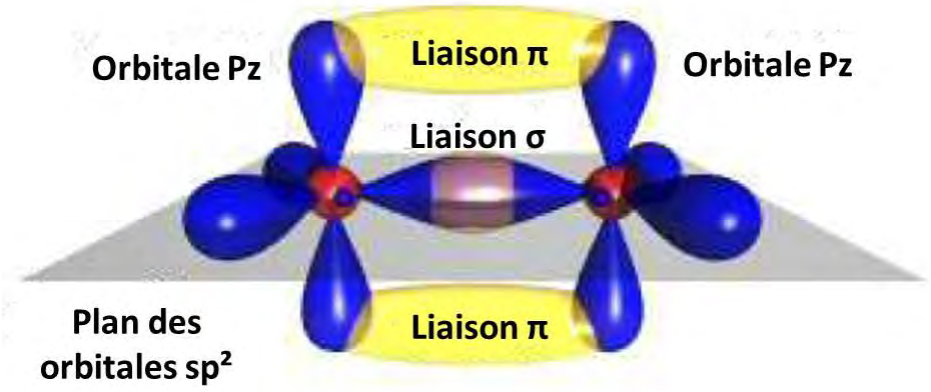



**Figure 1: schéma des orbitales et des liaisons de la molécule d'éthylène[11]**

Par recouvrement des liaisons π, une délocalisation électronique peut s'établir au sein de la structure conjuguée. Cette délocalisation est à l'origine d'une conductivité électrique faible le long du squelette (entre $10^{-6}$ et $10^{2}$ S/cm) qui peut être activée thermiquement. C'est pourquoi ces matériaux organiques π-conjugués sont dit semi-conducteurs intrinsèques.

Une des conséquences importantes de leur structure conjuguée est que la majorité de ces matériaux sont rigides, et donc insolubles et infusibles. Cet inconvénient a pu être contourné grâce à des modifications chimiques, notamment par l'introduction sur la chaîne principale de groupements latéraux solubilisants.

Ces semi-conducteurs organiques sont en général classés en deux catégories : les molécules de faibles masses molaires nommées « petites molécules » et les polymères. La figure 2 présente des exemples parmi les principales familles de semi-conducteurs organiques.

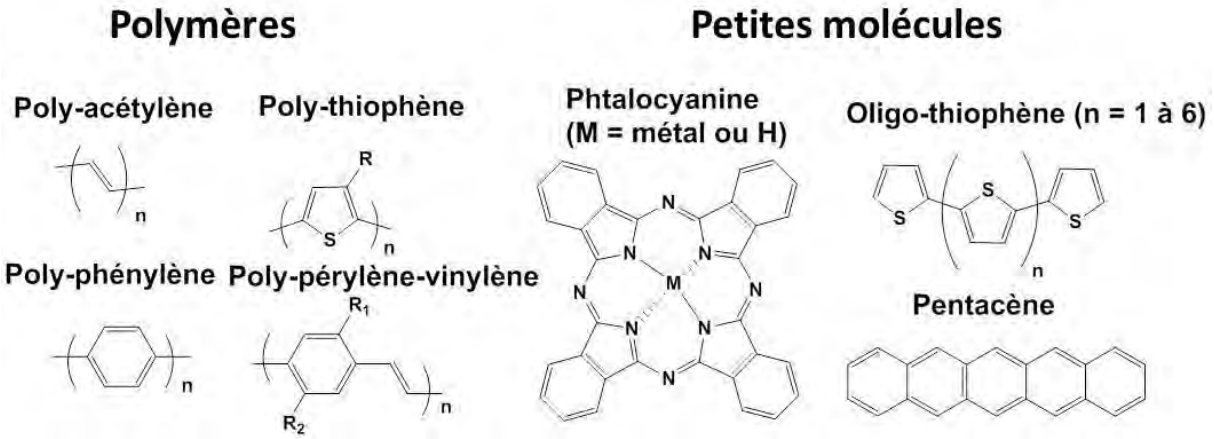



**Figure 2: exemples de structures chimiques de polymères et de petites molécules**

Un électron peut passer de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) à l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital) s'il a assez d'énergie pour franchir la largeur du gap HOMO-LUMO, appelé bande interdite (Eg). De façon générale, la bande interdite d'un semi-conducteur organique est inférieure à 3 eV. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, l'orbitale HOMO d'un semi-conducteur organique est analogue à la bande de valence (BV) d'un semi-conducteur inorganique et l'orbitale LUMO à la bande de conduction (BC).

On peut distinguer deux types de semi-conducteurs organiques. Des semi-conducteurs de type donneur d'électrons (D) qui sont de bons conducteurs de trous et possèdent une HOMO d'énergie élevée (cf. Figure 3). Les semi-conducteurs de type accepteur d'électrons (A) qui sont de bons conducteurs d'électrons et possèdent une LUMO de basse énergie. Dans le cas des cellules OPV, un couple D-A est choisi en fonction du niveau d'énergie de leurs HOMO et LUMO respectives[12]. Ainsi le matériau donneur (D), dont le potentiel d'ionisation (IP) est plus faible que celui du matériau accepteur (A) donnera facilement un électron au matériau

(A) (cf. Figure 3) qui acceptera facilement un électron puisque son affinité électronique (AE) est plus élevée que celle du matériau (D) (cf. Figure 3).

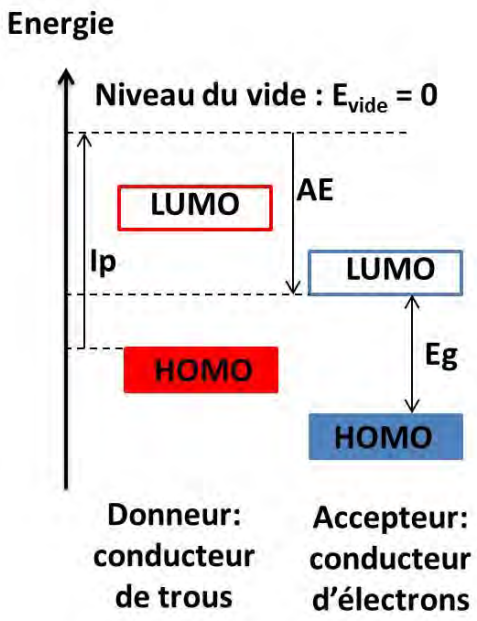



**Figure 3 : diagramme d'énergie des orbitales frontières des matériaux D et A**

Les mobilités des porteurs charges dans les semi-conducteurs organiques sont plus faibles que dans le silicium (environ 1000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour le silicium monocristallin et entre 0,1 et 1 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour le silicium amorphe). A titre d'exemple, la plupart des polymères organiques ont une mobilité entre $10^{-4}$-$10^{-3}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$. La détermination des mobilités de porteurs de charges dans les matériaux organiques est un sujet controversé. En effet, les valeurs obtenues dépendent des méthodes de mesures utilisées (mesure de temps de vol (TOF), caractérisation de matériaux en configuration transistors à effet de champ ou diode, mesure de courant limité par charge d'espace (SCLC))[13].

## 2.2 Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Comme le montre la figure 4, une cellule photovoltaïque organique est constituée d'une couche photosensible organique (formée des matériaux de type A et D), prise en sandwich entre deux électrodes, dont l'une d'elle doit être transparente afin de permettre le passage des photons dans la couche active. La composition et la structure de la couche active seront détaillées par la suite (cf. partie 2.3). Lors de l'absorption de la lumière par la couche active, des porteurs de charges sont générés puis transportés au sein de la couche et collectés au niveau des électrodes. De cette façon, une cellule photovoltaïque organique convertit la lumière en électricité.

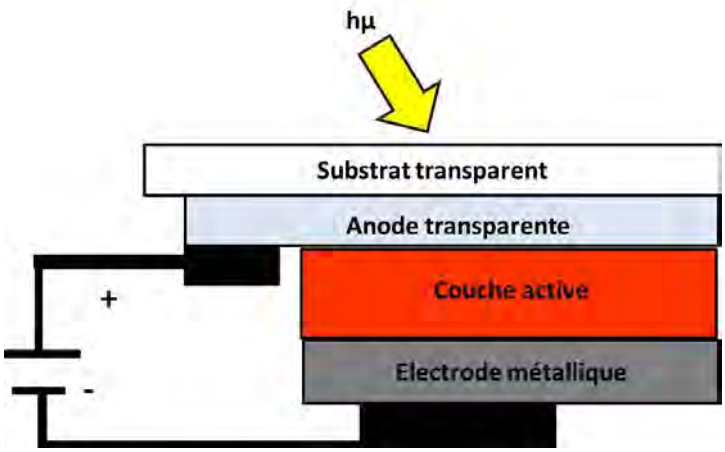



**Figure 4 : schéma d'une cellule solaire organique**

Dans la suite, nous allons détailler le processus de la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique dans une cellule photovoltaïque organique de type bicouche en considérant le cas où seul le matériau donneur absorbe la lumière du Soleil. Comme le montre la figure 5, le processus de conversion se déroule alors en quatre étapes successives :

1. Absorption des photons et génération des excitons
2. Diffusion des excitons
3. Dissociation des excitons
4. Transport des charges et collecte aux électrodes

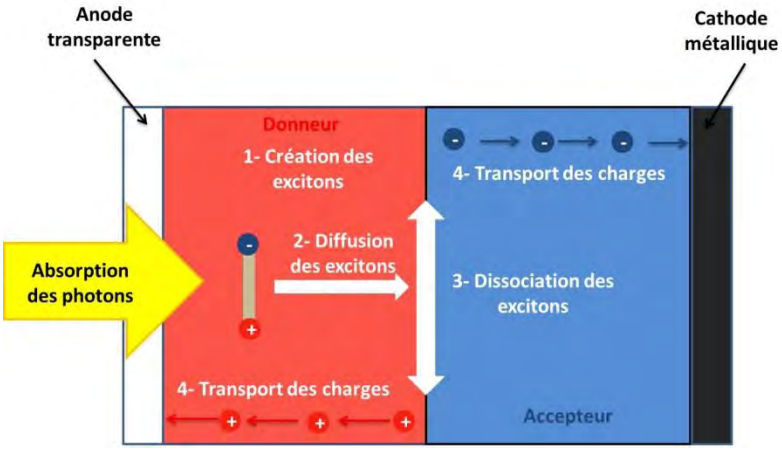



**Figure 5 : principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique**

### *2.2.1 Absorption des photons et génération d'excitons*

L'absorption des photons dans le matériau se traduit par le passage d'un électron du niveau de la HOMO vers celui de la LUMO. Le couple électron-trou ainsi créé est appelé exciton. Cet exciton est de type Frenkel, car la paire électron-trou est liée par une force d'interaction électrostatique dont l'énergie de liaison est importante (de l'ordre de 0,1 à 0,5 eV). Les

excitons possèdent une durée de vie très courte, de l'ordre de la nanoseconde, au-delà de laquelle ils peuvent disparaitre de manière radiative (fluorescence ou phosphorescence) ou non radiative (vibration ou rotation des molécules).

Cette étape de conversion peut être optimisée par utilisation d'un matériau à large spectre d'absorption afin d'augmenter le nombre de photons absorbés, et donc le nombre d'excitons générés.

### *2.2.2 Diffusion des excitons*

Les excitons peuvent diffuser dans la structure sur une distance caractéristique du matériau appelée longueur de diffusion des excitons ($L_D$). Il faut donc que la distance entre le site de génération de l'exciton et le site de dissociation de l'exciton soit inférieure à $L_D$. La présence de pièges et défauts dans les matériaux organiques limite la valeur de $L_D$ qui dépend donc fortement du matériau et de son degré d'organisation au niveau moléculaire.

L'optimisation de $L_D$ est obtenue en améliorant la structuration du matériau. Dans les polymères semi-conducteurs cette distance peut atteindre 10 nm. Par exemple, dans le cas du poly(3-hexylthiophène) (P3HT), cette valeur varie entre 3 à 7 nm en fonction de la cristallinité du polymère[14].

### *2.2.3 Dissociation des excitons*

La dissociation des excitons nécessite une énergie supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton. La dissociation des charges ne peut donc pas se produire spontanément à température ambiante et nécessite la présence d'un champ électrique local. A l'interface D-A, un champ électrique interne est créé, grâce à la différence de potentiel entre le matériau donneur et le matériau accepteur, capable de surpasser l'attraction entre l'électron et le trou. A l'interface D-A, l'exciton est alors dissocié en un électron transféré sur la LUMO de l'accepteur et un trou sur la HOMO du donneur.

Comme le montre la figure 6, pour que la paire électron-trou soit dissociée, il est nécessaire que l'énergie finale (celle des deux charges séparées $E_{CT} = I_P – AE$) soit inférieure à l'énergie initiale (celle de l'exciton $E_{EX}$)[15]. Les positions relatives des orbitales HOMO et LUMO des matériaux D et A déterminent par conséquent l'efficacité de la dissociation des excitons. En particulier, le décalage entre les niveaux énergétiques LUMO doit être supérieur à 0,3 eV[16]. Ces conditions imposent donc le choix du couple D et A utilisé pour la cellule.

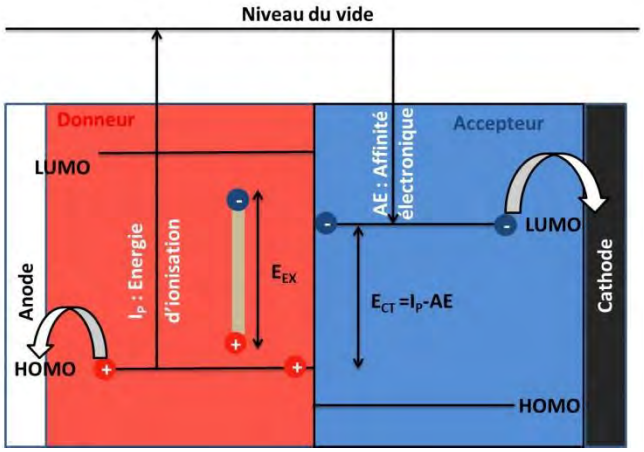



**Figure 6 : dissociation des charges**

### *2.2.4 Transport des charges et collecte aux électrodes*

Les porteurs de charges doivent être collectés aux électrodes pour générer un courant électrique. Cette étape est souvent limitée par leur faible valeur de mobilité ($\mu < 1$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ pour les matériaux organiques), ce qui augmente le risque de recombinaison des charges sur leur trajet vers les électrodes. De plus, un équilibre entre les mobilités des trous et des électrons, respectivement dans le donneur et l'accepteur, est nécessaire pour éviter l'apparition de charges d'espace. Le transport des charges électriques est en outre très dépendant de la pureté des matériaux puisque les impuretés se comportent comme des pièges.

La collection des charges peut être optimisée, soit par l'amélioration de la cristallinité et la pureté de la couche active, soit par l'utilisation de couches intermédiaires dont le rôle est de favoriser leur évacuation vers leurs électrodes respectives.

## 2.3 Structure des cellules photovoltaïques organiques

L'efficacité de la conversion photovoltaïque repose sur l'ensemble des quatre étapes précédemment décrites. Si l'une d'elle est défaillante, l'ensemble de la conversion sera affecté. Par conséquent pour obtenir de bons rendements de conversion, il est nécessaire que les matériaux D et A présentent un spectre d'absorption le plus large possible, que les positions en énergie de leurs orbitales HOMO et LUMO soient adaptées l'une à l'autre ainsi qu'aux travaux de sortie des électrodes, et que la morphologie de la couche active soit optimisée.

La figure 7 représente la structure type d'un dispositif OPV. Une anode transparente, en général à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO) déposée sur un substrat (de verre ou plastique souple) permet l'absorption de la lumière incidente. Elle est le plus souvent recouverte d'une couche de transport intermédiaire, à base de poly(3,4-

éthylènedioxythiophène) dopé au poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS). Cette couche permet de réduire l'effet de la rugosité de l'ITO, et d'améliorer la collection des charges. La couche active organique est ensuite déposée sur cette couche de PEDOT:PSS. De la même manière, une couche interfaciale peut également être déposée entre la couche active et la cathode métallique, pour favoriser la collecte des électrons. De façon générale, cette couche est en fluorure de lithium (LiF). La cathode métallique déposée le plus souvent par évaporation sous vide est suffisamment épaisse pour réfléchir les rayons lumineux transmis.

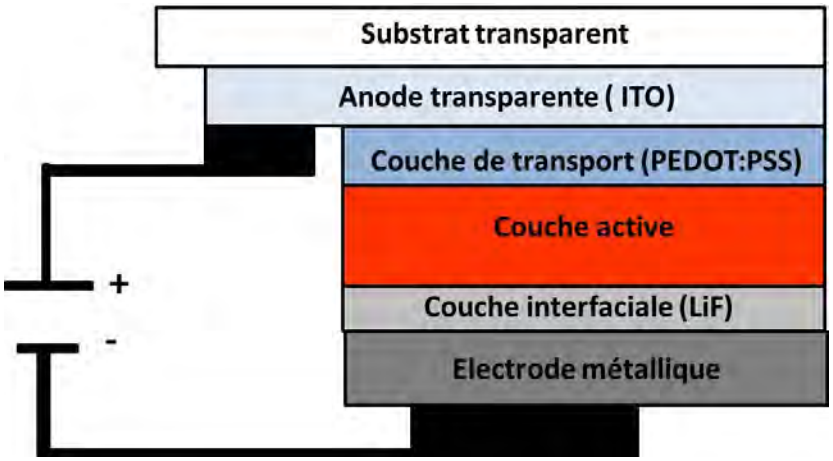



**Figure 7 : structure type d'une cellule OPV**

Comme représenté en figure 8, les couches actives des cellules photovoltaïques organiques peuvent être classées en fonction de leur structure: monocouche, bicouche, réseau interpénétré et réseau interdigité. Une description brève de ces structures est donnée dans cette partie. Le cas de la structure monocouche (cf. Figure 8-a) ne sera pas traité du fait de ses faibles rendements de conversion (inférieurs à 0,1 %).

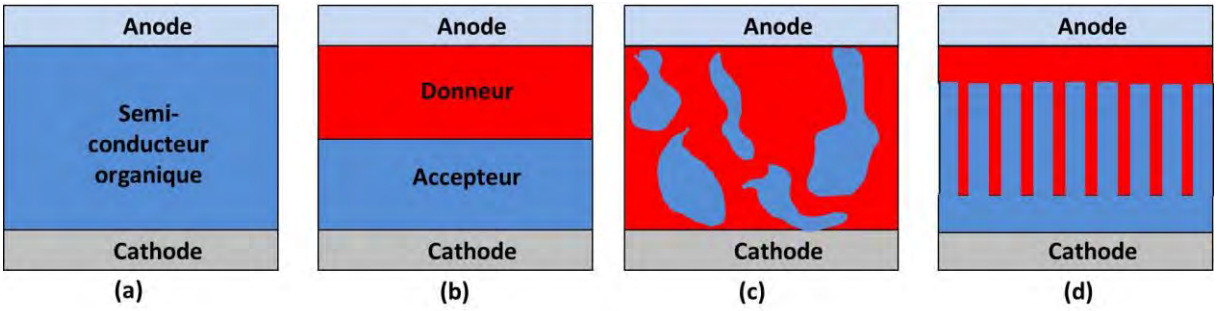



**Figure 8 : illustration des quatre principales morphologies de couches actives organiques : (a) structure monocouche ; (b) structure bicouche; (c) structure interpénétrée; (d) structure interdigitée**

### *2.3.1 Structure bicouche*

Une structure bicouche est composée d'une jonction planaire séparant le matériau accepteur et le matériau donneur (cf. Figure 8-b). Cette jonction planaire est également qualifiée de

jonction hétérogène ou hétérojonction D-A. Une telle hétérojonction permet la dissociation des excitons par transfert de charge à l'interface D-A.

Dans ces structures, l'épaisseur des couches doit idéalement être inférieure à la longueur de diffusion des excitons (quelques nanomètres) pour réduire les pertes par recombinaison, mais dans la pratique, cela n'est pas le cas. Ainsi seule une partie du matériau est actif dans le processus OPV (quelques nanomètres de part et d'autre de l'interface).

### *2.3.2 Structure interpénétrée*

La structure interpénétrée est un mélange aléatoire en volume d'un semi-conducteur organique D et d'un semi-conducteur organique A (cf. Figure 8-c), noté BHJ (pour « bulk heterojunction »). Dans une telle structure, la surface de l'interface D-A est plus importante car répartie sur tout le volume, offrant ainsi une plus grande probabilité de dissociation pour les excitons. Le transport de charges s'effectue ensuite par des chemins de percolation à travers les domaines des matériaux. La contrainte imposée par une telle structure est donc de maîtriser la morphologie du mélange (formation de nanodomaines dont les dimensions sont proches des longueurs de diffusion des excitons) pour éviter les recombinaisons de charges. Les domaines percolés D et A doivent être en contact avec leurs électrodes respectives pour que la collecte des charges ait lieu. Ainsi des domaines isolés seront optiquement actifs mais électriquement inactifs. Bien que le transport de charge soit moins efficace que dans le cas des bicouches (désordre des molécules plus important dû au mélange), le rendement de conversion de ces cellules est supérieur car l'interface D-A est plus importante.

L'efficacité d'une telle architecture repose sur la maîtrise de la taille des domaines et leur organisation. L'objectif est de tendre vers une structure idéale : la structure interdigitée.

### *2.3.3 Structure interdigitée*

La structure interdigitée correspond à une hétérojonction en volume optimisée comme représenté en figure 8-d. La couche active est composée d'un réseau nanostructuré de D et A. Cette nanostructuration correspond à un réseau de colonnes ou de lamelles D et A orientées perpendiculairement aux électrodes. Elle permet d'obtenir des tailles de domaine contrôlées de manière à augmenter la surface de l'interface D-A et permettre des chemins de percolation continus de D et de A jusqu'aux électrodes. La dimension de ces colonnes doit être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons et une couche mince de A ou de D, respectivement à la cathode ou à l'anode, est nécessaire.

## 2.4 Caractéristiques électriques d'une cellule solaire

Pour déterminer les paramètres caractéristiques d'une cellule solaire, l'évolution de la densité de courant (J) en fonction de la tension (V) appliquée aux bornes de la cellule est mesurée sous obscurité puis sous éclairement. Les caractéristiques J-V typiques d'une cellule photovoltaïque sont représentées en figure 9[17].

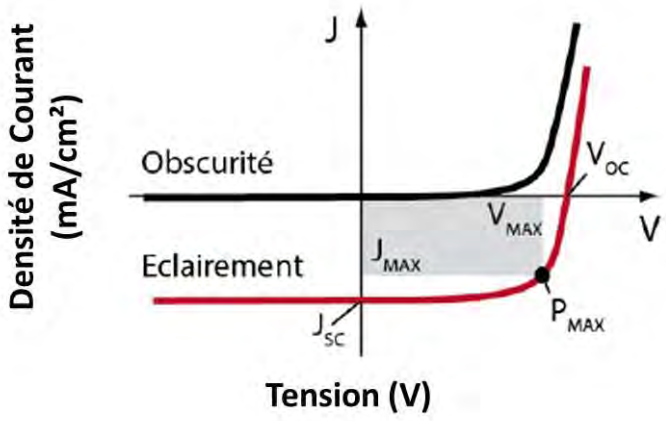



**Figure 9 : caractéristiques densité courant (J) *vs* tension (V) sous obscurité et éclairement. Voc : tension de circuit ouvert, Jsc : courant de court-circuit, Pmax : puissance maximale délivrée par la cellule et ses coordonnées Jmax et Vmax**

La caractéristique J-V sous obscurité est celle d'une diode avec un courant très faible (qq fA) pour une tension inférieure à la tension de seuil. Au-delà de la tension de seuil, le courant augmente rapidement. Sous éclairement, un courant est généré spontanément en l'absence de champ électrique appliqué, c'est le photocourant. Pour caractériser le fonctionnement d'une cellule, cinq paramètres sont définis et étudiés (cf. Figure 9) :

- Le courant de court-circuit (Jsc) qui correspond au courant délivré par la cellule sous éclairement lorsque la tension appliquée est nulle. Ce paramètre est donc fortement influencé par l'absorbance du matériau, la mobilité des porteurs de charges et la morphologie des couches actives (surface de l'interface D-A et chemins de percolation).
- La tension de circuit ouvert (Voc) qui correspond à la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule sous éclairement. Cette valeur de la tension est au maximum égale à la différence d'énergie entre les niveaux énergiques de la HOMO du donneur et de la LUMO de l'accepteur à une constante empirique près d'environ 0,3 eV[16].
- Le facteur de forme (FF) qui est le rapport entre la puissance électrique maximale fournie ($P_{maxfourni}$) sur la puissance maximale théorique ($P_{maxthéorique}$). La puissance

maximale théorique correspond au produit de la tension en circuit ouvert par le courant de court-circuit. La puissance électrique maximale délivrée par la cellule correspond à l'aire sous la courbe (cf. Figure 9). A cette puissance maximale est attribué un point la courbe de puissance maximum (Pmax) auquel on associe les coordonnées Jmax et Vmax :

$$FF = \frac{P_{maxfourni}}{P_{maxthéorique}} = \frac{Jmax \times Vmax}{Voc \times Jsc} \qquad (1)$$

Le FF dépend de la mobilité des porteurs et de la qualité des interfaces D-A et matériau/électrode. Plus ce paramètre est proche de 100 %, plus on tend vers « une cellule idéale ». La limite théorique des facteurs de forme prédite par W. Shockley et H. J. Queisser[18] est de l'ordre de 75-85 %. En prenant en compte les pertes électriques, des facteurs de forme de l'ordre de 70-80 % peuvent être attendus[19] comme déjà été reporté dans la littérature[20].

- Le rendement de conversion énergétique (PCE) est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule ($P_{maxfourni}$) et la puissance lumineuse incidente ($P_{in}$). Ce rendement s'exprime selon la relation suivante :

$$PCE = \frac{P_{maxfourni}}{P_{in}} = \frac{Voc \times Jsc \times FF}{P_{in}} \qquad (2)$$

- Le rendement quantique externe ou EQE (External Quantum Efficiency), également nommée IPCE (Incident Photon-to-Current Efficency), est un paramètre régulièrement étudié. Il correspond au nombre d'électrons collectés par photon incident. Il se déduit de la réponse spectrale de la cellule solaire en fonction de chaque longueur d'onde (rapport entre la densité de courant de court-circuit pour une longueur d'onde donnée sur l'intensité lumineuse par unité de surface).

Toutes ces grandeurs doivent être déterminées dans des conditions d'illumination particulières[21], qui sont une référence dans la communauté du photovoltaïque depuis 2008[22]. Elles correspondent à la température de 25°C et à une densité de puissance incidente de 100 $mW.cm^{-2}$, avec un nombre de masse d'air 1,5 (AM1.5). Le coefficient AM caractérise l'effet de l'épaisseur d'atmosphère sur la radiation solaire. Quand le Soleil fait un angle de 48° par rapport au zénith, la lumière incidente a un coefficient nommé AM1.5. La répartition spectrale du spectre solaire AM1.5 est donnée en figure 10.

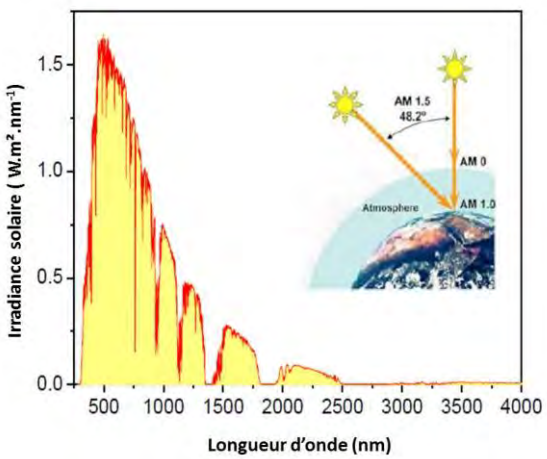



**Figure 10 : spectre solaire dans les conditions AM 1.5 de test standard pour le photovoltaïque[23]**

Lorsque l'efficacité d'une cellule OPV est étudiée, il est nécessaire de considérer l'ensemble des conditions de la mesure (taille de la cellule, utilisation d'un masque ou non, qualité de la calibration du spectre AM1.5, etc.), ainsi que le rendement quantique externe, afin d'obtenir des résultats comparables et reproductibles[24-26].

## 2.5 Evolution de l'OPV

### *2.5.1 Historique de l'OPV*

L'origine des cellules OPV remonte à 1959 avec les travaux de H. Kallmann et M. Pope qui ont utilisé de l'anthracène et observé un effet photovoltaïque[27]. En 1978, des chercheurs de l' « IBM Thomas J. Watson Research Center » prévoyaient que les valeurs des rendements de conversion photovoltaïque des systèmes OPV pourraient dépasser 1 %[28]. Ce rendement est atteint pour la première fois en 1986 par C.W. Tang[29] avec les premières cellules solaires organiques bicouches réalisées avec des petites molécules : une phtalocyanine de cuivre (comme donneur d'électrons) et un dérivé de pérylènetétracarboxylique (comme accepteur d'électrons). Jusqu'à l'an 2000, cette valeur a parfois été reproduite[30] mais jamais améliorée. En revanche, à partir du début du XXI$^{e}$ siècle, les rendements ont commencé à croitre régulièrement pour atteindre aujourd'hui 11,7 %[31].

Les matériaux utilisés dans les cellules OPV peuvent être divisés en deux familles, les polymères et les petites molécules. Les cellules de type polymère-fullerène ont été parmi les plus développées et ont ouvert la voie à de nombreux progrès et à de nouvelles architectures. Parmi ces cellules, les polymères tels que les polythiophènes, les poly(p-paraphénylènevinylène) ainsi que leur dérivés (cf. Figure 11) : poly(3-hexylthiophène) (P3HT), MEH-PPV et MDMO-PPV, associés aux accepteurs de type fullerène, tels que [6,6]-

phenyl-$C_{61}$-butanoate de méthyle $PC_{61}BM$ et $PC_{71}BM$ (cf. Figure 11), ont fait l'objet de nombreux travaux.

Le système P3HT/$PC_{61}BM$ reste un système de référence pour l'étude et l'optimisation de cellules OPV malgré son rendement de conversion modeste, de l'ordre de 5 %[32,33].

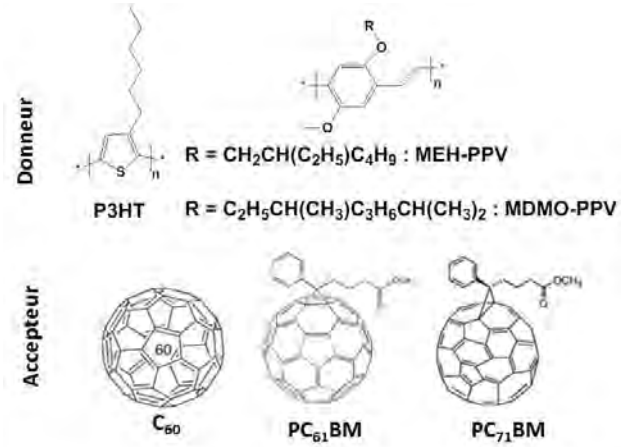



**Figure 11 : structure chimique du poly(3-hexylthiophene) (P3HT), du MEH-PPV et du MDMO-PPV ; fullerène $C_{60}$, [6,6]-phenyl-$C_{61}$-butanoate de méthyle ($PC_{61}BM$) et [6,6]-phenyl-$C_{71}$-butanoate de méthyle ($PC_{71}BM$)**

### *2.5.2 Des polymères aux petites molécules*

A l'heure actuelle, les rendements de conversion des mélanges polymère-fullerène restent parmi les meilleurs en OPV[34-36]. Le record pour un tel système a été obtenu par J. Zhao *et al.*[31], en associant un polymère donneur le PffBT4T-$C_9C_{13}$ (cf. Figure 12) au $PC_{71}BM$ conduisant à un rendement de conversion de 11,7 %. Les paramètres de la cellule sont un Voc = 0,79 V, un Jsc = 20,2 mA.cm$^{-2}$ et un FF = 74 % pour une surface de mesure de 5,9 mm². Ce rendement est le meilleur à l'heure actuelle avec notamment un facteur de forme FF proche de la limite théorique et un courant de court-circuit Jsc record. Il a été obtenu par dépôt avec un solvant non halogéné le 1,2,4-trimethylbenzene et un nouveau additif le 1-phénylnaphthalène.

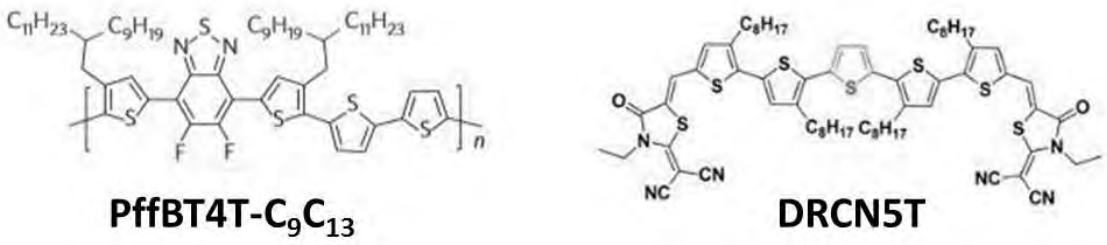



**Figure 12 : structure chimique du polymère donneur PffBT4T-$C_9C_{13}$ et de la petite molécule donneuse DRCN5T**

Cependant malgré des rendements record, les polymères présentent un certain nombre d'inconvénients. Ils sont difficiles à purifier (élimination des catalyseurs, terminaisons de

chaînes variables). De plus, ils peuvent présenter des problèmes de régiorégularité et de polydispersité d'un lot à l'autre, ce qui modifie les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO et la morphologie des couches.

Les petites molécules conjuguées attirent de plus en plus l'attention des chercheurs car elles possèdent une structure bien définie et sont plus faciles à purifier que les polymères. Cette particularité permet un contrôle plus facile des niveaux énergétiques. Leurs structures étant souvent inspirées de celles des polymères, les chercheurs parviennent aujourd'hui à moduler la largeur de leur bande interdite, de sorte que de nombreuses petites molécules donneuses conduisent à d'excellents résultats[37-39].

En particulier, B. Kan *et al.*[40] ont récemment proposé d'associer la petite molécule donneuse DRCN5T (cf. Figure 12) au $PC_{71}BM$ et ont obtenu, sur une surface active de 4 mm², un rendement de conversion de 10,08 % avec les paramètres des cellules suivants : Voc = 0,92 V, FF = 69 %, Jsc = 15,88 $mA.cm^{-2}$. Ce système présente une forte valeur de Voc liée à l'énergie des niveaux des orbitales frontières plus facile à modifier sur les petites molécules, un bon Jsc et un très bon FF bien qu'inférieure à la limite théorique.

Les petites molécules peuvent être classées en deux catégories, celles déposables en solution (solubles) et celles déposables par évaporation. Le dépôt en solution présente des coûts de mise en œuvre plus faibles et est plus facilement réalisable à échelle industrielle. Par conséquent, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à ces dernières.

Dans le cas des petites molécules, il est possible, par ingénierie moléculaire de contrôler leur domaine d'absorption, leurs niveaux énergétiques frontières, leur organisation en film, leur solubilité, etc. Aujourd'hui, le grand désavantage des petites molécules par rapport aux polymères reste leur mise en œuvre en film plus difficile. Les cellules à base de petites molécules possèdent en général de bons Voc, et de plus en plus d'entre elles présentent des facteurs de forme se rapprochant de la limite théorique[41].

Nous venons de voir l'attrait grandissant des petites molécules donneuses en OPV. Ces dernières apparaissent comme une alternative attractive aux polymères. Afin de développer de des cellules à base de petites molécules performantes, il est nécessaire d'optimiser non seulement ces molécules mais également le comportement de ces dernières dans la couche active des cellules. Dans ce but, nous nous proposons d'étudier l'importance de l'ingénierie

moléculaire, l'amélioration et la caractérisation de la morphologie de la couche active pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques.

## 3. Voies explorées pour améliorer les performances photovoltaïques

La figure 13 résume les différents leviers d'optimisation des couches actives pour l'OPV. Il faut donc développer et maintenir conjointement ces différents aspects pour obtenir un couple D-A le plus efficace possible.

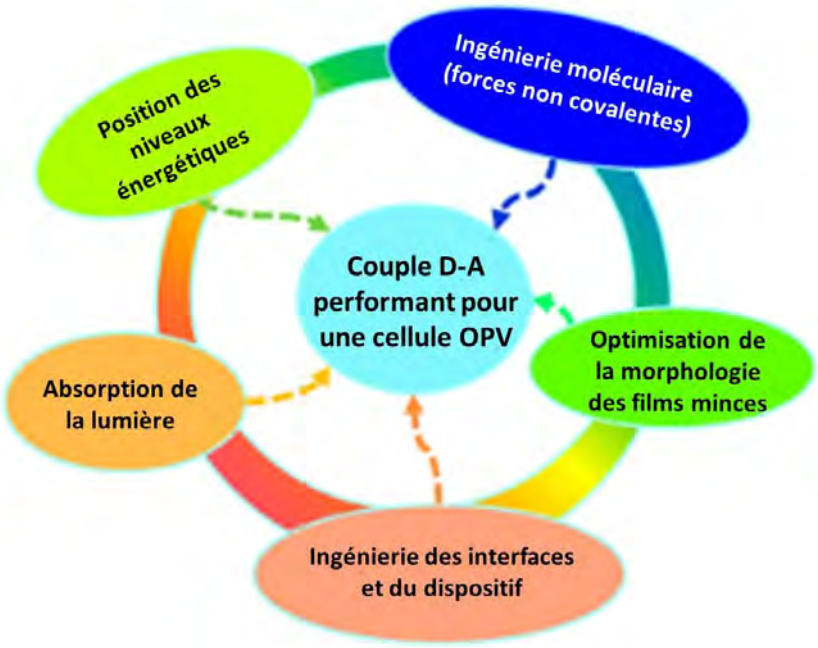



**Figure 13 : illustration des cinq leviers d'optimisation des matériaux pour l'OPV[42]**

La première étape dans la conception de nouveaux matériaux pour l'OPV prend en compte deux caractéristiques primordiales : le domaine d'absorption de la lumière et la position des niveaux énergétiques frontières du couple D-A.

La seconde étape consiste à étudier la morphologie de la couche active qui joue un rôle essentiel dans la conversion des photons en porteurs de charge. Il est nécessaire de concevoir des matériaux menant à une morphologie de la couche active adéquate. Dans ce but, les sources d'interactions non-covalentes, telles que les forces de Van der Waals, l'empilement π-π, les moments dipolaires et les liaisons hydrogène, qui contrôlent l'agrégation et la séparation de phase des mélanges D-A en film, sont à considérer. C'est pourquoi la conception de la conformation, du squelette conjugué et des substituants sont trois paramètres primordiaux pour améliorer la mise en forme et permettre un contrôle de la morphologie du film. Ainsi, nous allons nous intéresser à ces leviers d'optimisation via l'ingénierie

moléculaire de petites molécules et notamment l'impact des substituants du squelette conjugué sur la morphologie de la couche active.

La dernière étape pour obtenir des matériaux OPV efficaces repose sur l'ingénierie de ces matériaux dans un dispositif photovoltaïque. Dans ce but, il est nécessaire de comprendre, contrôler, et optimiser la morphologie de la couche active. Cette optimisation repose tout d'abord sur sa caractérisation notamment via les techniques de spectroscopie et de caractérisation à l'échelle nanométrique. Les différentes techniques physico-chimiques utilisées seront détaillées dans la suite.

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux efficaces pour l'OPV, notre attention s'est portée en particulier sur les petites molécules acceptrices.

## 3.1 Des fullerènes vers les petites molécules acceptrices

Pendant de nombreuses années, le développement de nouveaux matériaux pour l'OPV s'est concentré sur les matériaux donneurs auxquels étaient associés des accepteurs de type fullerène. Aujourd'hui, de plus en plus de molécules alternatives aux fullerènes voient le jour.

### *3.1.1 Avantages et inconvénients des fullerènes comme molécules acceptrices*

A l'heure actuelle, la plupart des cellules OPV, présentant de hauts rendements (autour de 10 %), utilisent des dérivés de fullerène comme accepteurs (cf. Figure 11). L'utilisation importante de dérivés de fullerène comme accepteurs est en grande partie due à leurs avantages :

i. Une capacité à former des réseaux de domaines de phase de tailles nanométriques en BHJs avec des donneurs polymères.
ii. Une grande affinité électronique.
iii. Une grande mobilité d'électrons dans les trois dimensions de l'espace (de l'ordre de 0,1-0,2 $cm^2V^{-1}s^{-1}$)[43].
iv. Une bonne stabilité chimique et électrochimique du $C_{60}$, $C_{70}$, et de leurs dérivés[44,45].
v. Un transfert d'électron photo-induit extrêmement rapide (de l'ordre du picoseconde) d'un polymère conjugué vers le fullerène[46,47].

Cependant, les fullerènes possèdent un certain nombre de limites :

i. Ils possèdent une absorption faible dans la partie visible du spectre solaire, limitant la photo-génération des charges dans les domaines accepteurs[48,49].

ii. Il est extrêmement difficile de modifier leurs niveaux énergiques. Cela impose des conditions sur les donneurs qui leur sont associables et limite le choix des molécules utilisables. D'après le modèle de Scharber[19,50], cela limite également l'efficacité de conversion maximale pour un donneur associé au PCBM à 13 % maximum.

iii. La synthèse de dérivés fullerènes de bonne qualité pour des applications en électronique organique est coûteuse et requiert beaucoup d'énergie, à cause des faibles rendements de fabrication et de la difficulté de purification[51].

iv. Des interactions polaires font migrer le PCBM dans les couches actives vers l'interface PEDOT:PSS, causant un enrichissement en fullerène à la proximité de l'anode[52], ce qui diminue la résistance de la cellule face à la rupture mécanique et cause la délamination de la couche active[53].

De nouveaux accepteurs organiques plus faciles à modifier et constitués de fragments organiques moins chers apparaissent comme une alternative nécessaire. Ces dix dernières années, de nouveaux accepteurs non fullerènes ont été développés et associés à un grand nombre de donneurs.

### *3.1.2 Une alternative aux fullerènes : les petites molécules acceptrices*

Pour être une alternative possible aux fullerènes, ces nouveaux accepteurs doivent présenter des propriétés similaires à celles des fullerènes : un transfert de charge efficace entre le donneur et l'accepteur, des domaines nanométriques, ainsi qu'une bonne mobilité des électrons. Cependant, pour pouvoir les concurrencer, ils doivent également posséder un spectre d'absorption plus large, des niveaux énergétiques d'orbitales frontières plus facilement modifiables, une synthèse plus aisée, et avoir une meilleure solubilité avec des solvants non chlorés. Ainsi ces dernières années, de nombreuses petites molécules acceptrices ont été développées présentant des performances encourageantes notamment en matière de Jsc et Voc[48,49,54-59].

Ces petites molécules acceptrices peuvent être classées en trois grandes catégories[59]:

- Les pérylènes diimides et autres cycles aromatiques fusionnés. Les pérylènes diimides sont parmi les accepteurs les plus étudiés de par leur grande affinité électronique et leur bonne mobilité des électrons. Cependant, ils présentent des difficultés de mise en œuvre en film du fait d'un fort empilement π-π, conduisant à la formation de grands domaines (de l'ordre de quelques centaines de nanomètres) limitant la séparation des excitons. Pour ces molécules, l'enjeu est donc d'obtenir des domaines nanométriques

tout en conservant de bonnes mobilités de charges. Le meilleur rendement de conversion décrit à ce jour avec un tel système est de 7,4 %[60]. Il est détenu par D. Meng *et al.*[60] qui ont associé un polymère donneur le PDBT-T1 à une petite molécule acceptrice, le SdiPBI-Se (cf. Figure 14) dans une cellule de surface active égale à 3,14 mm² dont les paramètres sont les suivants : Voc = 0,96 V, Jsc = 12,5 mA.cm$^{-2}$ et FF = 70 %. Cette cellule possède un excellent Jsc, un très bon Voc proche de 1 V et un facteur de forme parmi les plus élevé reporté pour cette famille d'accepteurs.

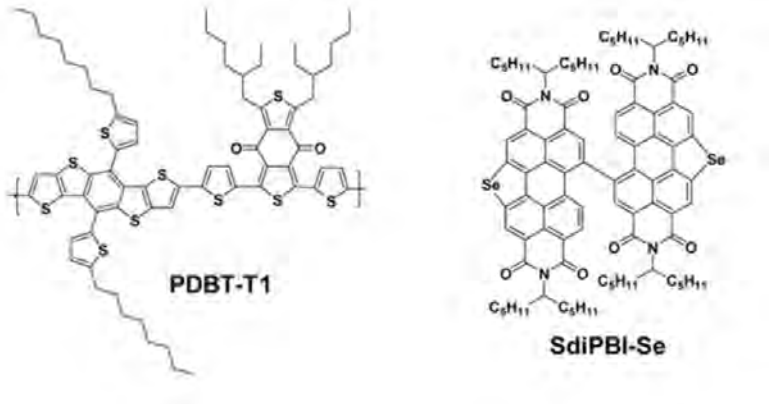



**Figure 14 : structure chimique du polymère donneur le PDBT-T1 et de la molécule acceptrice SdiPBI-Se**

- Les molécules possédant une symétrie rotationnelle telles que les corannulène, truxenone, métallophthalocyanines et subphthalocyanines. Un des meilleurs rendements décrits à ce jour pour cette famille de molécules est de 6,9 %[61]. Il est détenu par K. Cnops *et al.*[61] qui ont associé, en hétérojonction planaire, deux subphthalocyanines de cette même famille, l'une donneuse (SubNc) et l'autre acceptrice ($Cl_6$-SubPc-Cl) (cf. Figure 15). Avec une cellule de surface active égale à 13,4 mm², les paramètres suivants ont été mesurés : Voc = 1,04 V, Jsc = 10,1 mA.cm$^{-2}$ et FF = 67 %. Cette cellule, comparée à son homologue où l'accepteur est remplacé par le $C_{60}$, présente un meilleur Jsc attribué à la meilleure complémentarité de leurs spectres d'absorption. Ces excellentes valeurs de Jsc et FF sont également liées à l'optimisation du choix des électrodes et des couches interraciales[61].

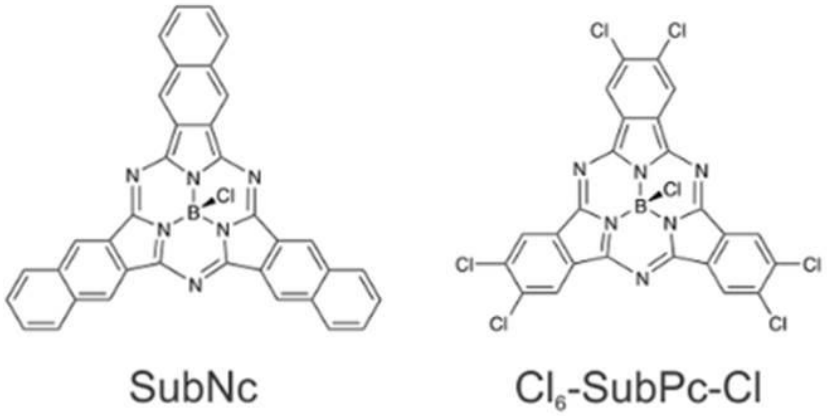



**Figure 15 : structure chimique de la molécule donneuse SubNc et de la molécule acceptrice $Cl_6$-SubPc-Cl**

- Les molécules dites de forme oblongue possédant une alternance de fragments D et A (exemple en figures 16 et 17). Ces dernières sont composées de fragments A tels que le benzothiadiazole, le dikétopyrrolopyrrole, ou le vinazène ; et de fragments D tels que le thiophène, le fluorène, le dithiénylsilole… (cf. Figure 17). Très récemment, W. Zhao *et al.*[62] ont développé une petite molécule acceptrice ITIC (cf. Figure 16) et l'ont associée au polymère donneur PBDBT-T pour obtenir un rendement de conversion photovoltaïque record pour les accepteurs non-fullerènes de 10,8 %. La cellule possède une surface active mesurée de 0,64 cm² et les paramètres mesurés sont les suivants : Voc = 0,89 V, Jsc = 16,1 mA.cm$^{-2}$ et FF = 75 %. Ce rendement surpasse pour la première fois celui de son équivalent avec un fullerène ($PC_{71}BM$) notamment du fait d'une meilleure absorption de la lumière. Il est nécessaire de souligner l'excellent FF présenté par la cellule proche de la limite théorique ainsi que la surface importante de la cellule en comparaison avec les autres cellules présentant des PCE record.

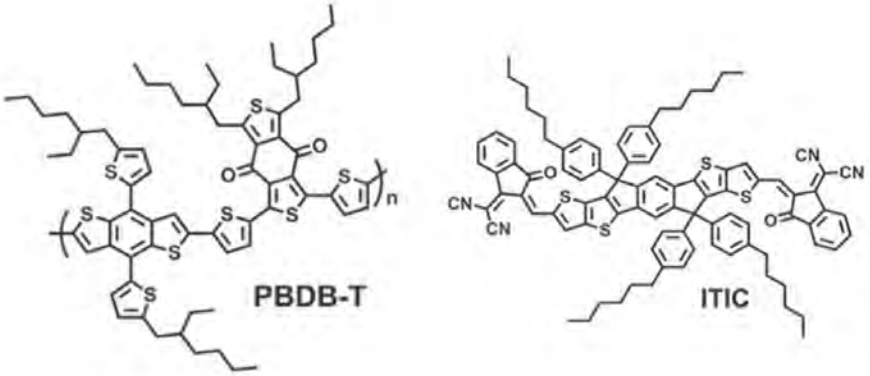



**Figure 16 : structure chimique du polymère donneur PBDB-T et de la molécule acceptrice ITIC**

### *3.1.3 Cas particulier de la famille des molécules oblongues*

La famille des molécules oblongues a retenu notre attention et plus particulièrement celles possédant des fragments benzothiadiazoles, fluorènes et dithiénylsiloles qui présentent des résultats extrêmement prometteurs de par leur synthèse flexible à partir de fragments à faibles coûts. En effet, ce type de structure permet une synthèse étape par étape de chacun des fragments avant de les assembler. Leur alternance en fragments riches et pauvres en électrons permet d'obtenir une structure conjuguée de type push-pull, qui conduit à une diminution la largeur de la bande interdite.

Dans la majorité des cas, ces molécules sont symétriques et se construisent autour d'un cœur central donneur auquel s'ajoutent des fragments donneurs/accepteurs puis des fragments terminaux accepteurs généralement liées par une fonction vinylique (cf. Figure 17). Ce fragment central riche en électrons et porteur de chaînes aliphatiques, tels que le fluorène, le dibenzosilole, l'indacenodithiophène, permet d'améliorer la solubilité de la molécule. Il est rapporté dans la littérature des exemples de telles molécules possédant un fragment central accepteur d'électrons tels que le benzothiadiazole[63,64]. Cependant les cellules utilisant ces molécules aux cœurs accepteurs présentent des rendements de conversions photovoltaïques inférieures à celles utilisant des molécules aux cœurs donneurs. L'utilisation de fragments insaturés entre le cœur et les fragments terminaux accepteurs permet d'étendre la conjugaison de la molécule et de moduler les orbitales frontières.

La figure 17 présente des exemples de petites molécules acceptrices non fullerène de la famille des molécules oblongues qui ont été développées ces dernières années et associées au P3HT.

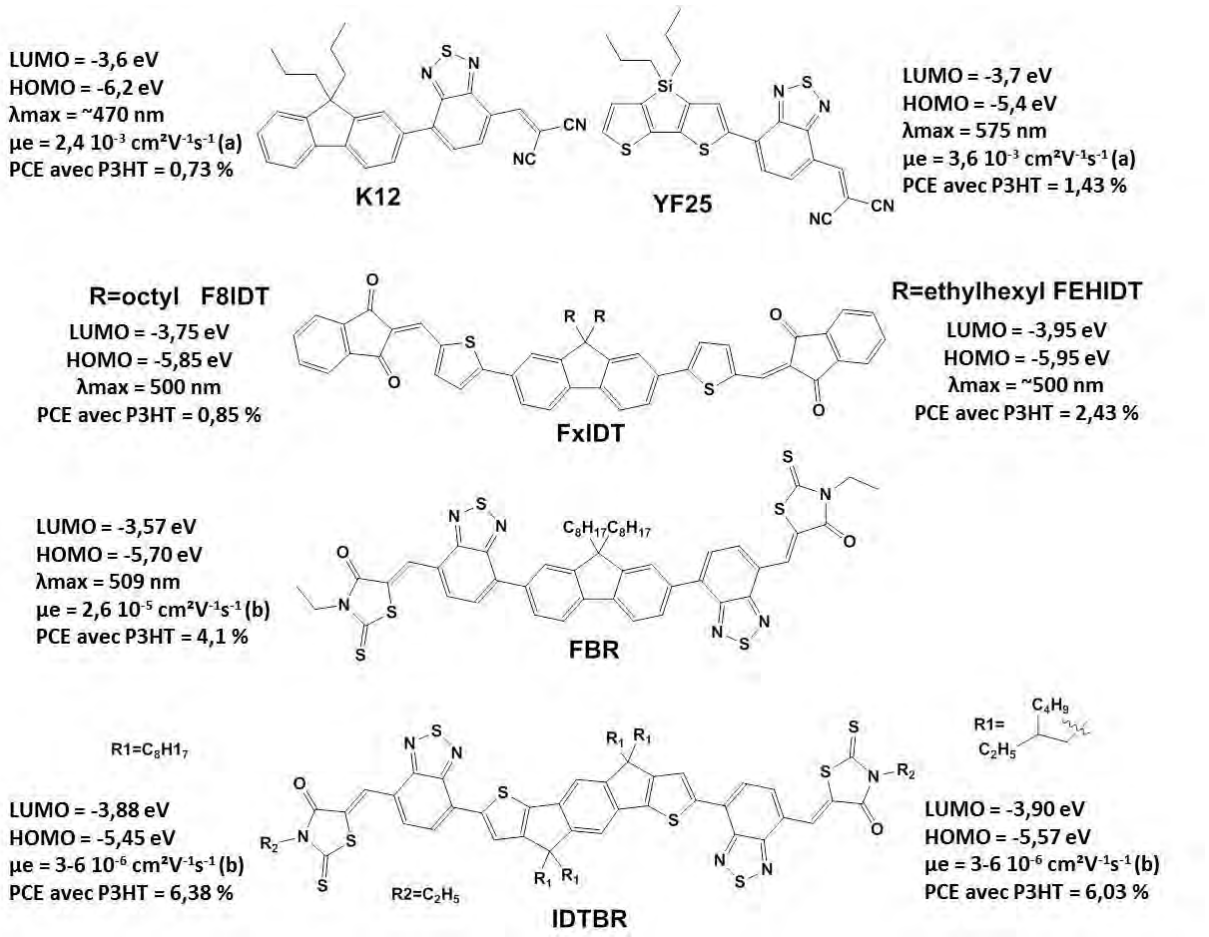



**Figure 17 : structures chimiques des molécules K12[65], YF25[66], FxIDT[67] avec R = octyle (F8IDT) et R = éthylhexyle (FEHIDT), FBR[68] et IDTBR[69]. Les mobilités des electrons ($\mu_e$) ont été mesurées dans un transistor organique pour le cas (a)[70] et par SCLC en mélange avec le P3HT dans le cas (b) ; $\lambda_{max}$ est le maximun d'absorption de la molécule**

La comparaison de ces différentes molécules montre que par ingénierie moléculaire, il a été possible d'améliorer les rendements de conversion. En effet, remplacer le cœur di-n-propylefluorène de la molécule K12 par le cœur di-n-dithiénylsilole de la molécule YF25 a permis d'étendre le domaine d'absorption dans le proche infrarouge et de doubler le rendement de conversion. La molécule FxIDT est un dérivé symétrique inspiré de la molécule K12 où la fonction benzothiadiazole-dicyanovinyle est remplacée par un thiophène-inda-1,3-fione, et a permis de réduire la largeur de la bande interdite pour obtenir un rendement de conversion de 2,43 % avec le P3HT.

Dernièrement, la molécule FBR[68] associée au P3HT a conduit à un rendement de conversion de 4,1 %. Remplacer le cœur fluorène de FBR par un cœur indacenodithiophène, a permis d'augmenter la planéité de la molécule, d'élargir le spectre d'absorption et le rendre plus complémentaire avec celui du P3HT. Ainsi la molécule IDTBR a permis d'obtenir un rendement de 6,38 % avec le P3HT[69].

La comparaison des propriétés de ces différentes molécules oblongues démontrent l'efficacité de l'ingénierie moléculaire pour contrôler les propriétés des molécules (par exemple les niveaux énergétiques) et ainsi modifier les propriétés des cellules. Nous verrons dans la suite comment cette ingénierie moléculaire peut être appliquée à d'autres types de molécules.

## 3.2 Ingénierie moléculaire

Elle repose sur trois axes d'optimisation primordiaux que nous allons considérer : le domaine spectrale d'absorption des molécules, la position de leurs niveaux énergétiques et la modulation des forces de Van der Waals. Cette dernière sera obtenue par l'introduction sur les molécules d'atomes de fluor ainsi que par la modification des chaînes aliphatiques.

### *3.2.1 Amélioration de la largeur spectrale du domaine d'absorption*

Une des voies possibles pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques est le développement de nouveaux matériaux possédant un meilleur recouvrement spectral avec le spectre du Soleil. Un faible recouvrement spectral conduit à une faible génération de charges. Par exemple, le P3HT possède une largeur de bande interdite optique autour de 1,9 eV, et absorbe donc les photons dont les longueurs d'onde sont inférieures à 650 nm. Dans les conditions AM 1.5 (cf. Figure 10), à 650 nm, seulement 22,4 % des photons incidents du Soleil peuvent être collectés[71]. En comparaison, une molécule possédant une largeur de bande interdite optique de 1,1 eV, absorbe les photons dont les longueurs d'onde sont inférieures à 1130 nm, et permet donc de collecter 77 % des photons incidents[71].

Cependant, la diminution de la largeur de bande interdite (par modification de la position des niveaux énergétiques des HOMO et LUMO des deux matériaux A et D) peut provoquer une diminution très importante du Voc et/ou de l'efficacité du transfert de charge à l'interface D/A[72,73].

L'objectif est donc d'améliorer l'absorption des photons sans impacter ces facteurs. Pour cela, nous envisageons la synthèse de molécules acceptrices non fullerène possédant une absorption en adéquation avec le spectre solaire. Ainsi, nous pourrions accéder à un système où les excitons peuvent être générés dans le D et le A, ce qui augmente le nombre de porteurs de charge générés.

### *3.2.2 Modification des substituants*

La valeur de la largeur de la bande interdite dépend d'un certain nombre de variables[74] notamment des effets de substitution qui contribuent à moduler les positions des niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO (ajout de groupements de type donneur

ou accepteur d'électrons). L'ajout de substituants ou leur modification permet donc de modifier les propriétés optoélectroniques et également le comportement en film des molécules conjuguées (empilement, agrégation, séparation de phase). L'ajout de ces substituants modifie également la mobilité des porteurs de charges et la solubilité des molécules.

Dans cette partie, nous développerons deux sortes de substitutions : celles par des atomes de fluor, et celles par des chaînes aliphatiques, en examinant notamment l'influence de la nature de ces chaînes.

#### 3.2.2.1 Influence des chaînes alkyles

L'influence des chaînes alkyles est importante dans la conception de molécules pour l'OPV car elles confèrent leur solubilité aux molécules conjuguées et leur permettent donc d'être déposables à la tournette. Cependant, les chaînes alkyles ajoutent en contrepartie des gênes stériques pouvant limiter l'empilement π-π et l'agrégation. Il est alors nécessaire de trouver le bon équilibre entre solubilité et l'empilement π- π.

Plusieurs paramètres sont donc à prendre en compte tels que l'influence de la nature des chaînes (linéaire ou ramifiée), leur position sur le squelette π-conjugué et leur longueur. La sélection des chaînes alkyles est donc aussi importante que choisir le squelette conjugué. Historiquement, une attention importante a été portée sur l'étude du squelette des molécules. Cependant ces dernières années de nombreuses études ont été consacrées à l'influence des chaînes alkyles[63,75-78]. Selon les chaînes utilisées, la mobilité des porteurs de charges, la stabilité thermique, la morphologie des couches actives et le rendement de conversion peuvent être considérablement augmentés[79].

Un exemple récemment publié est l'évolution de la molécule donneuse SMPV1[80] vers la molécule BTR[41] (cf. Figure 18).

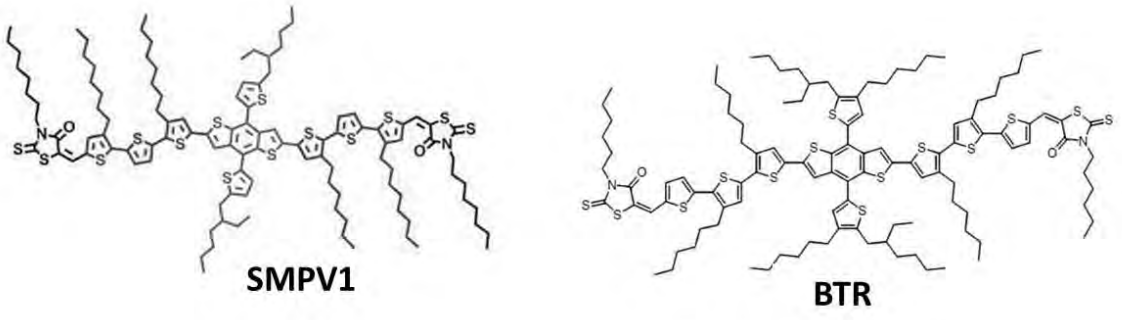



**Figure 18 : structure chimique des molécules SMPV1 et BTR**

Par modification des chaînes alkyles et de leur position sur le squelette de la molécule SMPV1, il a été possible d'obtenir la molécule BTR qui possède des propriétés cristallines liquides nématiques.

Ainsi en conservant les excellentes propriétés optoélectroniques de SMPV1 (positionnement des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO) (cf. Tableau 1), le changement des chaînes alkyles a permis d'obtenir une meilleure mobilité des porteurs de charges et une mise en film plus aisée. Au niveau de la cellule (en association avec le $PC_{71}BM$), cela s'est traduit par un maintien du Voc et une augmentation du rendement de conversion à 9,3 % et du FF à 77 % (cf. Tableau 1).

**Tableau 1 : principale propriétés des molécules SMPV1 et BTR et leur caractéristiques mesurées pour des cellules OPV en utilisant du à du $PC_{71}BM$ comme accepteur. Les mobilités des porteurs de charges ont été mesurées par SCLC**

| | **Molécule SMPV1** | **Molécule BTR** |
|---|---|---|
| **HOMO (eV)** | -5,5 | -5,3 |
| **LUMO (eV)** | -3,6 | -3,5 |
| **$\mu_e$ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)** | $3,3\ 10^{-4}$ | $9,6\ 10^{-3}$ |
| **PCE (%)** | 7,02 | 9,30 |
| **$V_{OC}$ (V)** | 0,9 | 0,9 |
| **Jsc ($mA.cm^{-2}$)** | 12,17 | 13,40 |
| **FF (%)** | 70 | 77 |

La position des chaînes, sur le squelette conjugué, des molécules a également son importance. Dans le cas de mélange polymère-fullerène, il est généralement considéré que les fragments riches en électrons du polymère ne doivent pas porter de chaînes alkyles latérales afin de faciliter le transfert de charge vers le fullerène[81]. De la même manière, la localisation des chaînes alkyles sur les fragments riches en électrons sera préférée dans le cas de petites molécules acceptrices, afin de faciliter l'interaction entre le donneur et les fragments pauvres en électrons de l'accepteur.

#### 3.2.2.2 Influence des atomes de fluor

Un substituant largement utilisé pour modifier les propriétés optoélectroniques et physico-chimiques des molécules pour l'OPV est l'atome de fluor. Parmi les éléments chimiques, il est le plus électronégatif et l'un des plus petits. Il se substituera donc à un atome d'hydrogène sans augmenter la gêne stérique, tout en modifiant les propriétés électroniques de la molécule.

Dans la littérature, de nombreux groupes de recherche reportent l'amélioration des rendements de conversion de leurs polymères donneurs par ajout d'atomes de fluor, notamment en l'ajoutant sur le fragment benzothiadiazole[82-93]. Parmi ces exemples, l'ajout

d'atomes de fluor sur le benzothiadiazole influence non seulement les valeurs de la Voc, mais également du FF et du Jsc. Ces effets de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor se résument de manière générale par :

- Dans la plupart des cas, une diminution identique de l'énergie des niveaux de la HOMO et la LUMO. Ainsi, la largeur de la bande interdite n'est pas modifiée. Cependant, la diminution du niveau énergétique de la LUMO n'est pas systématique.
- Une augmentation importante du coefficient d'extinction molaire.
- Une augmentation de la planéité du squelette conjugué. Les molécules fluorées ont tendance à s'agréger ce qui modifie complètement leur organisation en film et peut conduire à une plus grande pureté au sein des phases D-A[90], ainsi qu'à une réduction la taille des nanodomaines[83,87,88].

Bien que les hypothèses principales pour expliquer l'amélioration du PCE évoquent l'augmentation du Voc (niveau HOMO plus bas pour les matériaux D) ou les possibles interactions secondaires (liaisons C-F…H, C-F…S) menant à une morphologie en film optimisée, les effets de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor ne sont pas encore clairement élucidés. Il est encore difficile de prévoir à l'heure actuelle les effets de cette substitution sur la morphologie du film mince, la génération, la recombinaison et la mobilité des porteurs de charges.

Afin de comprendre l'origine de l'amélioration des performances de leur polymère[84,85] donneur après introduction d'atomes de fluor C. B. Nielsen *et al.*[94] ont récemment proposé une étude basée sur des calculs théoriques. Afin d'éliminer les incertitudes intrinsèques aux polymères (différences de masse molaire, régiorégularité, etc…), ils ont mené cette étude en comparant le fragment 4,7-dithiéno-2,1,3-benzothiadiazole (DTBT) à son homologue fluoré le 5,6-difluoro-4,74,7-dithiéno-2,1,3-benzothiadiazole (DTDFBT)[94] (cf. Figure 19).

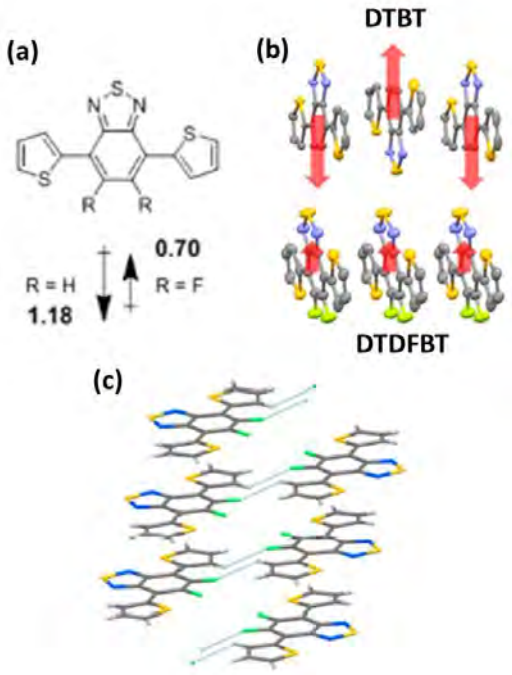



**Figure 19 : (a) structure chimique et moment dipolaire du 4,7-dithiéno-2,1,3-benzothiadiazole (R = H) (DTBT) et de son homologue fluoré le 5,6-difluoro-4,74,7-dithiéno-2,1,3-benzothiadiazole (R = F) (DTDFBT) ; (b) alignement des moments dipolaire ; (c) interaction intermoléculaire H-F dans les cristaux de DTDFBT[94]**

En étudiant les structures des monocristaux, et les moments dipolaires calculés par DFT, ils ont démontré que l'introduction des atomes de fluor sur la molécule a une nette influence sur le moment dipolaire total (en termes d'orientation et d'intensité).

En effet, la molécule non fluorée présente un moment dipolaire significativement plus intense (cf. Figure 19-a). Ils supposent que ce moment dipolaire plus intense est responsable de l'alignement antiparallèle des molécules adjacentes de DTBT (cf. Figure 19-b). Pour le DTDFBT, qui possède un moment dipolaire plus faible, les molécules adjacentes s'alignent de manière parallèle perpendiculairement à la direction de l'empilement π- π. Selon les auteurs, cet alignement du DTDFBT n'est pas uniquement dû aux effets stabilisateurs des interactions dipôle-dipôle, mais également aux fortes interactions intra- et intermoléculaires observées dans le cristal (interactions fortes H-F) (cf. Figure 19-c). Ces interactions fortes peuvent notamment être déterminantes pour le transport de charge à longue distance.

Ainsi, il est attendu que de ces molécules, selon qu'elles sont fluorées ou non, présentent des comportements différents en film selon la polarité du solvant utilisé.

La plupart des études de l'influence des atomes de fluor sur les matériaux pour l'OPV portent sur les polymères donneurs, peu d'études étant réalisées sur des petites molécules[95-98]. Parmi

ces molécules, il est intéressant de citer la molécule fluorée p-DTS(FBTTH$_2$)$_2$ (cf. Figure 20) qui est une des petites molécules donneuses performantes avec un rendement de 7,01 % associée au PC$_{71}$BM (Jsc = 14,2 mA.cm$^{-2}$, Voc = 0,77 V, FF = 73 % pour une surface active de 4,5 mm²)[95,96]. Les effets des atomes de fluor sur des matériaux accepteurs sont plus rares, bien que des travaux pionniers ouvrent la voie à de tels matériaux[93].

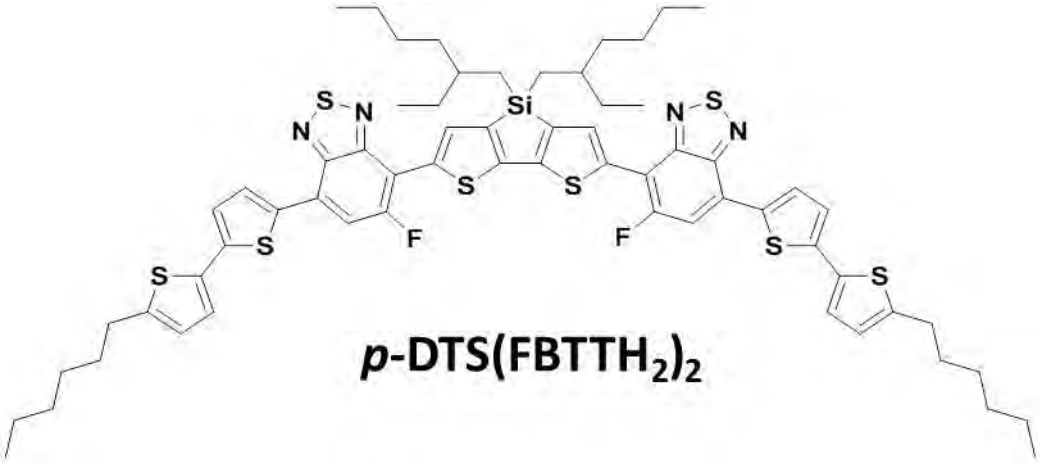



**Figure 20 : structure chimique du p-DTS(FBTTH$_2$)$_2$[95,96]**

En conclusion, les molécules fluorées présentent un grand potentiel pour le développement de nouveaux systèmes OPV. Bien, que le rôle exact des atomes de fluor soit encore mal connu, leur utilisation apparaît comme une stratégie relativement efficace pour modifier les niveaux énergétiques des orbitales frontières, ainsi que pour potentiellement modifier l'organisation des molécules en film mince (taille et pureté des domaines).

### 3.3 Contrôle de la morphologie des couches actives

La morphologie de la couche active joue un rôle primordial dans le transport des charges. Au sein des domaines D-A, la mobilité des porteurs de charge doit être suffisamment élevée (de l'ordre de $10^{-4}$-$10^{-3}$ cm$^2$V$^{-1}$s$^{-1}$) et équilibrée (similaire pour les électrons et les trous). Or, la plupart des polymères, de par leur caractère amorphe, présentent une mobilité souvent inférieure à $10^{-4}$ cm$^2$V$^{-1}$s$^{-1}$. De plus, dans la pratique, les hétérojonctions en volume n'engendrent pas une séparation de phase contrôlée. Il est cependant nécessaire de maîtriser l'organisation intermoléculaire au sein des nanodomaines, la taille de ces derniers et leur percolation dans les BHJs.

Pour cela, il existe de nombreuses méthodes telles que les recuits thermiques, l'exposition aux vapeurs de solvant, l'ajout d'additifs ou l'utilisation de cristaux liquides pour ordonner les matériaux dans les BHJs.

### *3.3.1 Méthodes physico-chimiques*

Pour améliorer la morphologie de la couche active (organisation des molécules et taille des nanodomaines), les traitements post-dépôt, tels que les recuits thermiques ou l'exposition à des vapeurs de solvant, sont parmi les techniques les plus utilisées.

En effet, les dépôts à la tournette produisent généralement des mélanges intimes dans lesquels les molécules ne sont pas organisées. Les traitements post-dépôt permettent une meilleure ségrégation de phases entre les matériaux. Dans le cas des polymères, de nombreux paramètres sont à prendre en compte, tels que la régiorégularité, la masse moléculaire, le solvant utilisé, la composition du mélange D-A, la vitesse de montée en température du recuit thermique ainsi que la vitesse du refroidissement[32]. Dans le cas du système P3HT-$PC_{61}BM$, les recuits thermiques avant et après le dépôt de la cathode permettent une amélioration des performances photovoltaïques du système[99].

Ces méthodes physico-chimiques sont relativement simples à mettre en place mais coûteuses en énergie pour une éventuelle industrialisation. C'est pourquoi d'autres solutions sont proposées telles que l'agrégation des matériaux avant dépôt de la couche active[31], l'optimisation de la concentration en D et A dans les mélanges[100], l'utilisation de solvants, co-solvants et tensioactifs (additifs).

### *3.3.2 Utilisation des cristaux liquides*

Le transport de charges est fortement lié à la structure chimique du matériau. Par exemple, la planéité des molécules engendre une meilleure délocalisation intra-chaîne des électrons et favorise les interactions inter-chaînes. Pour rendre une molécule plus plane, il existe plusieurs solutions, comme diminuer les torsions entre deux unités conjuguées en jouant sur la nature et la position des groupements latéraux, ou introduire des motifs plans. Il existe également des matériaux conjugués de type cristaux liquides (CL) qui peuvent présenter des structures ordonnées[101] et par conséquent de bonnes propriétés de transport de charges.

#### 3.3.2.1 Généralités sur les cristaux liquides

Les CLs constituent un état de la matière possédant un degré d'organisation intermédiaire entre l'état liquide isotrope (aucun ordre à longue portée), et l'état cristallin (très ordonné) [102]. Le terme mésophase est utilisé pour désigner une phase intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide isotrope.

Les CLs peuvent être classés en fonction de la condition d'apparition des mésophases. Lorsque celles-ci apparaissent sous l'effet d'une variation de sa concentration dans un solvant donné, il s'agit d'un CL lyotrope. Lorsqu'elles apparaissent sous l'effet d'une variation de température, le CL est qualifié de thermotrope. L'apparition de ces mésophases peut se faire de façon réversible, en chauffant ou refroidissant, elles sont alors qualifiées de phases énantiotropes. Les phases métastables qui n'apparaissent qu'au refroidissement sont qualifiées phases monotropes.

Les mésophases ont pour origine le caractère anisotrope des molécules qui les composent. Ces molécules anisotropes peuvent être décrites par leurs formes géométriques. Les plus couramment rencontrées sont les formes de bâtonnets (calamitiques) et de disques (discotiques). L'auto-organisation de ces molécules dans les phases cristallines liquides provient de l'anisotropie des forces intermoléculaires (forces dispersives ou stériques) entre ces molécules. Les CLs sont en majorité composés de deux parties distinctes : un cœur rigide, le plus souvent aromatique, substitué par une ou plusieurs chaînes aliphatiques flexibles. Le cœur aromatique permet l'introduction de l'anisotropie géométrique, son incompatibilité chimique avec les chaînes aliphatiques apporte le caractère CL. Les mésophases présentent un ordre d'orientation à longue portée, mais conservent un ordre de type liquide dans une direction spatiale au moins. De ce fait, elles possèdent des propriétés anisotropes (optiques, diélectriques, magnétiques…).

Les cristaux liquides calamitiques présentent différentes phases classées selon leurs symétries (cf. Figure 21)[103,104] :

- La phase liquide isotrope.
- La phase nématique, où les molécules sont alignées les unes par rapport aux autres selon une direction définie (directeur n) mais ne possèdent pas d'ordre de position. Il s'agit de la phase la moins organisée de toutes les phases CLs.
- La phase smectique, où au-delà de l'ordre d'orientation, il existe également un ordre de position puisque les molécules s'arrangent par couches (cf. Figure 21). On distingue notamment, la phase smectique A où le directeur est perpendiculaire au plan des couches et la phase smectique C où il existe un angle d'inclinaison entre le directeur et la normale au plan des couches.

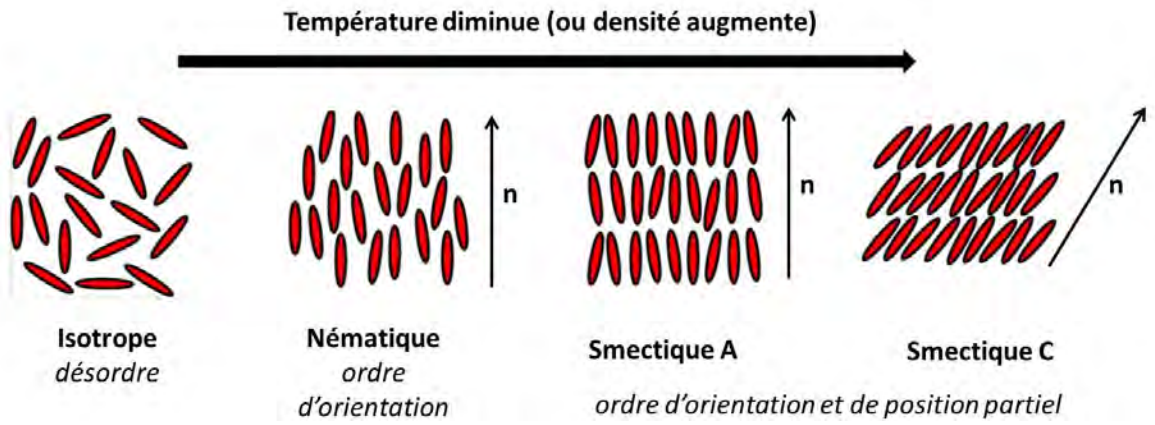



**Figure 21 : principales mésophases des cristaux liquides calamitiques. L'orientation spatiale moyenne des molécules selon leur grand axe est appelée directeur n**

Les molécules discotiques peuvent présenter des mésophases plus ou moins ordonnées dites colonnaires. Suivant la température ou la concentration, les molécules s'empilent pour former des colonnes. Cet empilement est favorisé par l'attraction entre les disques dû au recouvrement entre les orbitales π des cœurs aromatiques. Les colonnes peuvent s'organiser parallèlement entre elles pour former un réseau bidimensionnel hexagonal, rectangle ou oblique[105] (cf. Figure 22). Les molécules discotiques peuvent également former des mésophases nématiques discotiques dans lesquelles les disques s'organisent statistiquement selon une direction privilégiée sans former de colonne.

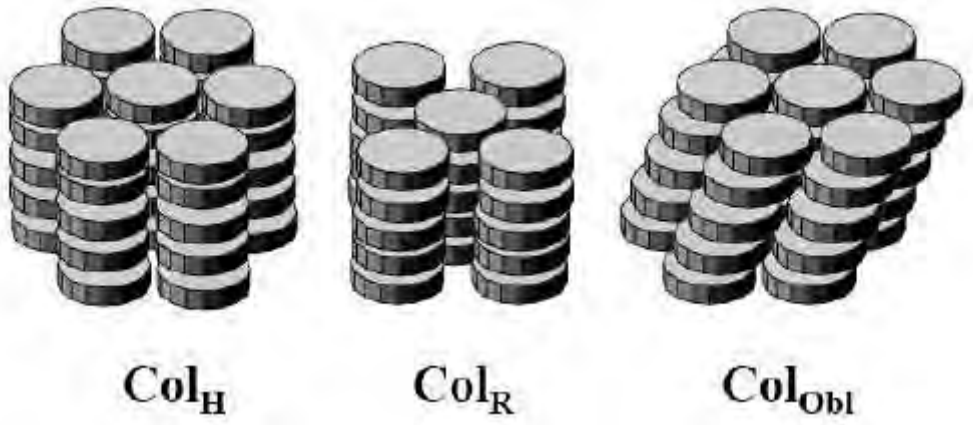



**Figure 22 : représentation schématique d'un arrangement hexagonal, rectangulaire et oblique dans la phase colonnaire[106]**

Les cristaux liquides présentent un intérêt tout particulier pour le transport de charges. Tout d'abord, le phénomène de micro-ségrégation qui s'observe dans ces matériaux, conduit à une superposition spontanée des parties aromatiques les unes sur les autres, donnant lieu à un recouvrement des orbitales. Ensuite, le caractère liquide confère aux CLs un effet auto-

réparateur de défauts de structure : les défauts peuvent se résorber sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui n'est pas le cas pour les phases cristallines. Enfin, les phases cristallines liquides peuvent être orientées et organisées sur de longues distances, notamment par des techniques de traitements de surface ou de recuits thermiques.
Des propriétés de transport de charges remarquables ont été observées aussi bien dans les phases cristallines liquides de type colonnaires (CLC) que de type smectiques[107]. Par exemple, des mobilités de trous de $10^{-3}$ à $10^{-1}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ ont été mesurées dans des phases CLs de type colonnaires de dérivés de triphénylène[108]. Par ailleurs, des valeurs de longueurs de diffusion des excitons dépassant 70 nm ont été mesurées dans des dérivés de triphénylène en phase CL colonnaire[109].

Dans les phases colonnaires, la mobilité des charges s'effectue essentiellement le long de l'axe des colonnes, tandis que dans les phases smectiques le transport de charges s'effectue dans le plan des couches. Quelle que soit la phase cristalline liquide, la forte anisotropie de mobilité des charges nécessite une orientation des molécules à grande échelle (colonnes ou couches smectiques perpendiculaires aux électrodes).
Les cristaux liquides semi-conducteurs suscitent beaucoup d'intérêt puisqu'ils présentent un grand potentiel pour des applications en électronique organique.

#### 3.3.2.2 Applications des cristaux liquides à l'OPV

Les cristaux liquides peuvent être utilisés comme additifs dans les cellules OPV pour améliorer l'organisation des couches actives et par conséquent la mobilité des porteurs de charges[110-113].

Afin de profiter de ces propriétés d'ordre structural, et de favoriser la création de nanodomaines présentant une bonne mobilité de charge, il est possible d'utiliser les cristaux liquides non pas comme additifs mais comme matériaux actifs de la cellule.

Il existe plusieurs exemples dans la littérature citant l'usage de cristaux liquides colonnaires en OPV, en structure BHJ ou en bicouche: un dérivé de l'hexabenzocoronène avec un dérivé du pérylène[114], des porphyrines associée au $C_{60}$[115], et un dérivé de décacyclène associé au polymère MEH-PPV[116]. Cependant, la plupart des dispositifs montrent des performances modestes avec des PCE inférieurs à 1 %.

Récemment, K. Sun *et al.*[41], ont synthétisé une petite molécule donneuse, le benzodithiophène terthiophène rhodanine (BTR) évoquée précédemment (cf. Figure 18) présentant un

comportement cristal liquide nématique qui, associée au $PC_{71}BM$, mène à un rendement de conversion de 9,3 % (cf. Tableau 1).

Ces études présentent l'impact de la modification des molécules sur le rendement de conversion de la cellule et ses paramètres, cependant l'influence du caractère cristal liquide sur l'organisation des molécules à l'échelle nanométrique au sein de la couche active n'est que très rarement développé. Pour mieux comprendre et améliorer la morphologie des couches actives et permettre ainsi l'amélioration des rendements de conversion des cellules photovoltaïques organiques, il est nécessaire de disposer de méthodes de caractérisation à l'échelle nanométrique.

## 4. Caractérisation à l'échelle nanométrique des couches actives

Pour caractériser et comprendre l'influence de la morphologie des couches actives sur les dispositifs OPV, différentes méthodes de caractérisation sont utilisées. Parmi celles-ci, nous aborderons plus en détails les méthodes telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible, la spectroscopie Raman ainsi que la microscopie à force atomique (AFM) et ses modes dérivés.

### 4.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode permettant d'étudier les transitions électroniques dans un composé. Elle peut notamment être utilisée pour étudier le comportement en films minces des molécules organiques. En effet, une augmentation de la conjugaison résultant de l'organisation moléculaire en phase condensée se traduit par des décalages du maximum d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde selon que la molécule est examinée en solution ou en film mince.

Cette méthode est communément utilisée pour l'étude de films de P3HT et des mélanges P3HT-$PC_{61}BM$[117,118]. L'apparition plus ou moins marquée d'un épaulement à ~605 nm sur la bande d'absorption (entre 400 et 650 nm) est liée à l'organisation des chaînes, comme mis en évidence par comparaison des spectres de films de P3HT régiorégulier (RR), régioirrégulier (RRa) (cf. Figure 23) et des mélanges P3HT-PCBM (recuits ou non) comme indiqué en figure 24.

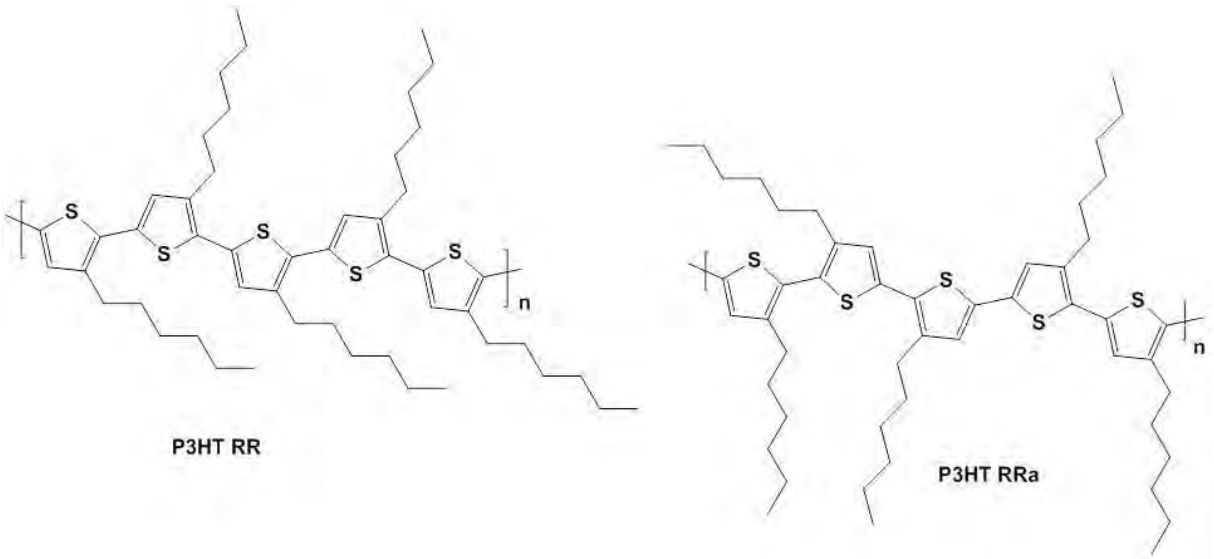



**Figure 23 : structure chimique du P3HT-RR et P3HT-RRa**

Les films de P3HT-RRa sont amorphes[119] et leur spectre d'absorption en film est similaire à celui du P3HT-RR ou -RRa en solution (cf. Figure 24-a). En effet, en solution diluée, les molécules de P3HT sont séparées les unes des autres et sans aucun ordre à longue distance, et reproduisent donc le comportement du P3HT-RRa en film mince.

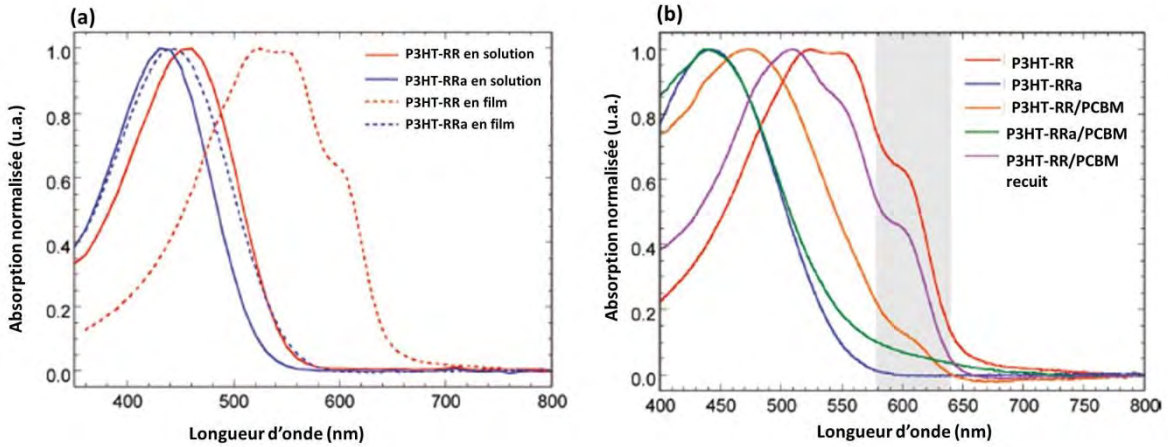



**Figure 24 : spectre UV-visible d'absorption (a) du P3HT RR, RRa en solution et en film ; (b) du P3HT-RR, P3HT-RRa, (P3HT-RR)-PCBM, (P3HT-RRa)-PCBM et (P3HT-RR)-PCBM recuit en film[117]**

En revanche, le spectre du P3HT-RR en film mince (cf. Figure 24-a) présente l'épaulement caractéristique des phases ordonnées du P3HT à 605 nm. Les films de P3HT-RR sont plus ordonnés, possèdent une conformation plus planaire et par conséquent une longueur de conjugaison plus importante que le P3HT-RRa.

L'ajout de PCBM dans le P3HT-RR introduit du désordre dans l'organisation des chaînes de P3HT, ce qui se traduit par une nette diminution de l'intensité de l'épaulement à 605 nm ainsi que par un déplacement vers les faibles longueurs d'onde de la bande d'absorption du P3HT.

Le traitement thermique conduit à la restauration de l'ordre dans le P3HT, ce qui se traduit par une ré-augmentation de l'intensité de l'épaulement à 605 nm et un déplacement vers le rouge de la bande d'absorption.

## 4.2 Spectroscopie Raman

### *4.2.1 Présentation de la spectroscopie Raman*

La spectroscopie Raman est une technique, découverte par C. V. Râman en 1928, qui permet d'étudier les modes de vibration des liaisons chimiques des molécules. Le principe de la spectroscopie Raman est décrit en annexe.

Cette technique associée, aux calculs par DFT des modes de vibrations de la molécule actifs en spectroscopie Raman, peut fournir des informations fondamentales sur la relation structure-propriété des matériaux. Les études en spectroscopie Raman sur les semi-conducteurs organiques sont en général réalisées dans des conditions hors résonance (les molécules sont excitées par une énergie incidente plus faible que leur bande interdite optique) pour éviter d'induire le phénomène de fluorescence qui pourrait masquer certains pics. La spectroscopie Raman en résonance (les molécules sont excitées à une longueur d'onde correspondant à une de ses transitions électroniques) conduit à une augmentation de l'intensité du signal Raman ainsi qu'à une diminution de la profondeur sondée liée à l'augmentation de l'absorption. Un faible signal Raman peut ainsi être amélioré.

Les défauts structuraux et le désordre vont modifier le spectre Raman d'un matériau. Ainsi, en analysant les pics, associées aux modes de vibration, composants le spectre Raman, il est possible d'obtenir des informations concernant :

i. Leur position, qui dépend de la vibration propre ainsi que des interactions avec l'environnement.
ii. Leur largeur prise à mi-hauteur (« full width at half maximum » ou FWHM) qui est reliée au degré d'organisation de la structure du matériau. Plus il y a de défauts, plus ce paramètre augmente.
iii. Leur intensité qui est influencée par différents paramètres tels que le désordre, la concentration ainsi que la longueur d'excitation. L'intensité du signal Raman, étant proportionnelle à l'inverse de la longueur d'onde à la puissance quatre, plus la source d'excitation est énergétique, plus l'intensité est élevée. De plus, la résonance s'accompagne d'une augmentation de l'intensité et le désordre diminue l'intensité.

Ainsi la spectroscopie Raman permet d'étudier la présence de défauts ou désordre dans les matériaux, ce qui en fait un outil intéressant pour l'étude de l'ordre dans les films minces notamment pour l'étude de film de P3HT.

### *4.2.2 Cas particulier du P3HT*

Selon la littérature, la spectroscopie Raman a largement été utilisée pour étudier le P3HT ou ses mélanges (notamment avec le PCBM) en fonction du procédé de fabrication. Dans le cas des mélanges P3HT-PCBM, le transfert de charge efficace entre ces matériaux permet une extinction de la fluorescence, permettant à la spectroscopie Raman en résonance d'être un excellent outil d'analyse.

Le cas particulier du P3HT est intéressant car dans ce cas, la spectroscopie Raman peut fournir des informations concernant la structure chimique du P3HT, le degré d'organisation des macromolécules en film mince ainsi que leur planéité. Il permet ainsi de mieux aborder le lien entre organisation et performances de cellules solaires à base de P3HT[117,118,120]. Pour de telles études, un certain nombre de paramètres sont à considérer, notamment, les modes de vibrations des liaisons du P3HT actifs en spectroscopie Raman qui sont résumés dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : les modes de vibrations du P3HT[117]**

| Fréquence de vibration ($cm^{-1}$) | Mode de vibration |
|---|---|
| 1445 | Mode d'élongation symétrique des liaisons C=C des cycles |
| 1381 | Mode d'élongation intra-cycle des liaisons C-C |
| 1208 | Mode d'élongation inter-cycle des liaisons C-C |
| 1180 | Mode de déformation des liaisons C-H avec celle d'élongation inter-cycle C-C |
| 728 | Mode de déformation des liaisons C-S-C |

Les deux modes principaux de vibration du squelette dans le plan sont le mode d'élongation intra-cycle des liaisons C-C (1381 $cm^{-1}$) et le mode d'élongation symétrique des liaisons C=C des cycles (1445 $cm^{-1}$). Ces deux modes qualifiés des modes de respirations du cycle (RBM) sont les plus étudiés du fait de leur sensibilité à la délocalisation des électrons π (donc à la longueur de conjugaison) des chaînes de P3HT[117].

Leurs intensités, positions et largeurs à mi-hauteur, ainsi que le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ sont les paramètres étudiés. Le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$, est le rapport des aires des pics du mode C-C et du mode C=C. Il permet d'évaluer la planéité du P3HT en film. En effet, une augmentation du rapport

$\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ est synonyme d'une augmentation de la densité d'électrons π dans les liaisons C-C résultant d'une meilleure planéité des chaînes de P3HT[118]. L'augmentation de la planéité favorise l'empilement π-π des chaînes du polymère et donc améliore l'ordre moléculaire[117,118].

W. C. Tsoi *et al.*[117] se sont intéressés à l'influence de l'organisation des chaînes de P3HT sur les spectres enregistrés en spectroscopie Raman. Ils ont étudié des films de P3HT-RR et -RRa, ainsi que des mélanges de P3HT-RR avec du PCBM (avant et après recuit). L'étude des spectres Raman de ces films (cf. Tableau 3) ainsi que la modélisation des spectres apportent une corrélation entre les spectres Raman du P3HT et son organisation en film mince (longueur de conjugaison, ordre, conformation de chaînes). La position du mode d'élongation intra-cycles des liaisons C-C (pic à 1381 $cm^{-1}$) n'est pas sensible au degré d'ordre moléculaire ainsi qu'à la longueur d'excitation, ainsi seule la position du pic du mode d'élongation symétrique des liaisons C=C est étudiée.

**Tableau 3 : résumé des positions et FWHM du mode de vibration C=C et du rapport Ic-c/Ic=c pour des films de P3HT-RRa, P3HT-RR, (P3HT-RR)-PCBM, et (P3HT-RR)-PCBM ayant subi un recuit thermique (140°C pendant 30 minutes) pour les longueurs d'excitation 785 nm (hors résonance) et 514 nm (en résonance) en spectroscopie Raman[117]**

| | **P3HT-RRa** | | **P3HT-RR** | | **(P3HT-RR)-PCBM** | | **(P3HT-RR)-PCBM recuit** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Longueur d'excitation Raman** | **785 nm** | **514 nm** | **785 nm** | **514 nm** | **785 nm** | **514 nm** | **785 nm** | **514 nm** |
| **Position du pic du mode d'élongation symétrique des liaisons C=C ($cm^{-1}$)** | 1446 | 1465 | 1446 | 1450 | 1446 | 1455 | 1446 | 1449 |
| **FWHM du pic ($cm^{-1}$)** | 109 | 39 | 32 | 31 | 39 | 39 | 26 | 32 |
| **Rapport Ic-c/c=c** | | ~0,10 | | ~0,14 | | ~0,13 | | ~0,14 |

Ainsi, en comparant les résultats obtenus avec ces différents films de P3HT et les mélanges de P3HT-PCBM (cf. Tableau 3), on peut observer:

- Une réduction de la largeur à mi-hauteur qui est significative d'une amélioration de l'ordre dans le film[121]. Comme cela est observable entre le P3HT ordonné (RR) et désordonné (Ra), ainsi que par l'effet du recuit sur les mélanges (P3HT-RR)-PCBM.
- Hors résonance, la position du pic du mode C=C est insensible à l'ordre[122].
- Dans des conditions de Raman résonant, un décalage de la position du mode C=C vers de plus bas nombres d'onde est représentatif d'une amélioration de l'ordre (augmentation de la longueur de conjugaison notamment).

- Une augmentation du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ entre le P3HT-RRa, et le P3HT-RR où les chaînes de P3HT sont les mieux organisées.

La spectroscopie Raman permet donc une analyse qualitative de l'organisation du P3HT en film mince.

## 4.3 Microscopie à Force Atomique

### *4.3.1 Présentation de l'AFM*

La Microscopie à Force Atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy ») a été développée en 1986 par G. Binning, C.F. Quate et C. Gerber[123]. Depuis son invention, la technique a été adaptée à différents environnements tels que les milieux liquides ou le vide et a été étendue à différents domaines (biologie, médecine, chimie, etc.). Depuis son invention de nombreux développements ont donné naissance à différents modes, dérivant de l'AFM qui peuvent être utilisés pour mesurer des propriétés variées à l'échelle nanométriques (électriques, mécaniques, …). De plus, peu ou pas de préparation de l'échantillon est nécessaire. Le fonctionnement de l'AFM, et quelques modes dérivés, est développé en annexe.

Les performances macroscopiques d'une cellule photovoltaïque peuvent être considérées comme une somme (complexe) de contributions locales (nanométrique)[124], notamment du fait des séparations de phase entre les matériaux. Ainsi l'AFM et ses modes dérivés permettent d'étudier à l'échelle nanométrique ces variations de propriétés et de les lier à la morphologie des films minces.

L'AFM est utilisée régulièrement pour caractériser la topographie et la rugosité des surfaces. En OPV, les images de phase peuvent donner de bonnes informations sur la distribution du donneur et de l'accepteur dans un mélange et l'interpénétration de leur réseau[125,126] et ainsi permettre la mesure de la taille des domaines.

Pour l'étude des cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique, l'AFM en mode conducteur (C-AFM) s'avère un des outils performants pour étudier la structuration des couches actives et leur ségrégation de phase. En effet, le C-AFM permet d'obtenir une cartographie des courants et ainsi déterminer la répartition des domaines conducteurs.

### *4.3.2 Exemples d'étude par C-AFM*

Les premières études par C-AFM des hétérojonctions en volume d'un mélange de polymères D-A ((MDMO-PPV)-PCNEPV), ont permis d'observer pour la première fois une variation des conductivités locales dans une hétérojonction, ainsi qu'une ségrégation de phase entre les polymères[127].

Ce type d'étude a été largement utilisé par la suite sur d'autre type de couple D-A tel que par exemple le P3HT-PCBM[128,129], démontrant ainsi l'intérêt du C-AFM pour l'étude des couches actives.

Les travaux de M. Osaka *et al.*[130] illustrent les potentialités de cette technique. Ces études par C-AFM ont permis d'investiguer l'effet de recuits thermiques sur des films de P3HT-RR (cf. Figure 25).

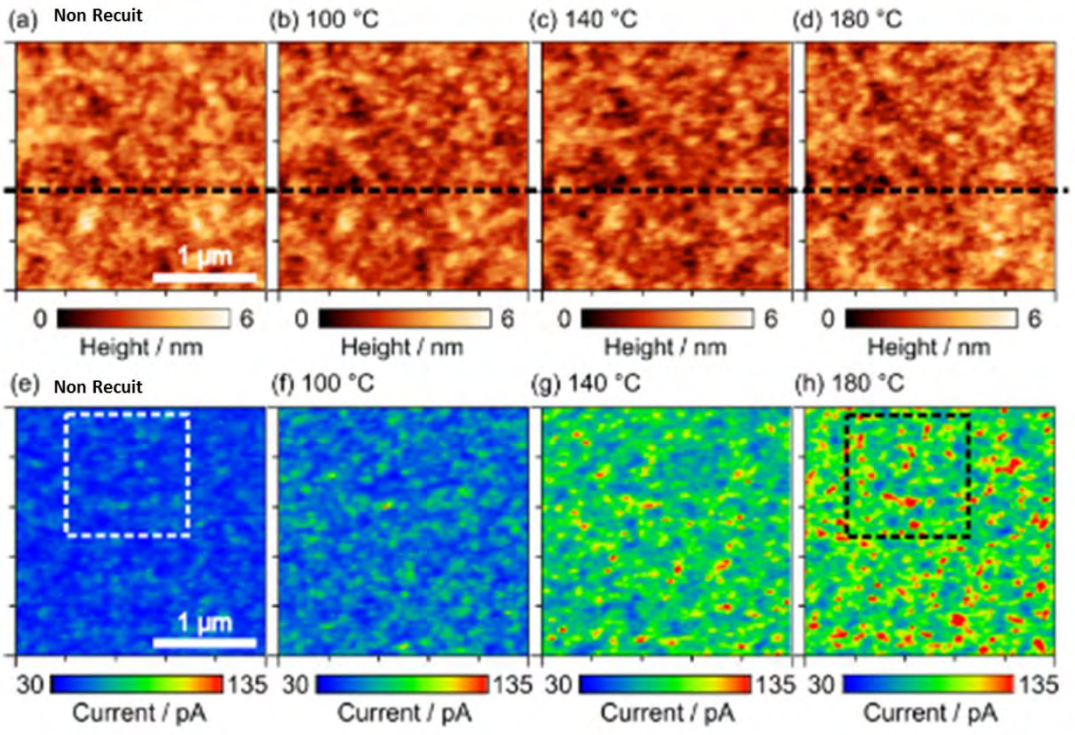



**Figure 25 : images (2,5 x 2,5 µm) (a-d) de la topographies et (e-h) des courants pour une tension appliquée de +1 V d'un film de P3HT (a,e) non recuit puis recuit, *in-situ* sous atmosphère de $N_2$, successivement (b,f) à 100°C, (c,g) à 140°C et (d,h) à 180°C pendant dix minutes à chaque température.**

Les images de topographie (cf. Figures 25-a et 25-d) ne montrent pas de différence significative avant et après les recuits thermiques. Au contraire, les images des courants (cf. Figures 25-e et 25-h) montrent une augmentation du courant collecté associée aux trous dans le P3HT avec les recuits. Ces cartographies des courants révèlent que la capacité de transport verticale des trous dans le P3HT est inhomogène en intensité et en localisation à l'échelle

nanométrique: elles révèlent des zones de faibles conductions (de la dizaine à centaines de nanomètres) et de fortes conductions (de l'ordre de 200 nm). Les recuits thermiques améliorent les propriétés de conduction en moyenne sur le film, cependant la taille et la répartition des domaines de conductions restent pratiquement inchangées. On peut constater (cf. Figure 25-h) que la conduction s'améliore plus fortement dans les domaines auparavant les plus conducteurs, ce qui accentue l'inhomogénéité de la conduction à l'échelle nanométrique.

L'intérêt de corréler la morphologie aux propriétés électriques des couches à hétérojonction volumique pour l'OPV a ainsi conduit à une évolution du mode C-AFM dédié à l'étude du photocourant.

### *4.3.3 pC-AFM*

Le photoconductive AFM (pC-AFM) est un dérivé du C-AFM qui consiste au couplage d'un C-AFM avec un système d'illumination permettant d'étudier à l'échelle nanométrique les propriétés de photo-génération dans les couches actives. Cette méthode a notamment permis d'obtenir une cartographie hétérogène à l'échelle nano de photo-génération de courant dans un mélange D-A (MDMO-PPV)-PCBM par exemple[131].

En 2008, B. J. Leever *et al.*[132] ont mis en place une variante du CAFM qu'ils nomment AFPM (Atomic Force Photovoltaic Microscopy), en utilisant un simulateur solaire comme source de lumière.

Des études par C-AFM et pC-AFM sur des films de mélanges P3HT-PCBM ont ainsi permis de faire le lien entre morphologie et propriétés électriques[133] et d'observer que les résultats entre C-AFM et pC-AFM n'étaient pas systématiquement corrélés[134]. En effet, les sous-domaines qui participent le plus au courant sans illumination ne sont pas forcément ceux qui contribuent le plus au photocourant.

Pour le P3HT, les zones qui conduisent le plus sans illumination les trous sont des zones de haute cristallinité, alors que les zones qui participent le plus au photocourant sont celles où il y a le plus de photo-génération de charges.

De plus, ces études montrent que le C-AFM et le pC-AFM n'apportent pas seulement des informations sur la surface mais également sur le volume. En effet, la ségrégation verticale du PCBM dans la BHJ, peut modifier de manière très significative les chemins de percolation des charges, et donc le courant récolté par la pointe de l'AFM en deux points dont la topographie

est similaire. De plus, les donneurs ou accepteurs isolés dans le volume ne contribuent pas au photocourant, ainsi le pC-AFM sonde seulement les matériaux actifs dans le processus photovoltaïque.

En conclusion, la littérature montre que le C-AFM et pC-AFM sont des méthodes puissantes pour étudier à l'échelle nanométrique les BHJ notamment pour l'OPV, en apportant des informations conjointes sur la morphologie et les propriétés électriques.

## 5. Conclusions et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au principe de fonctionnement des dispositifs photovoltaïques organiques. Nous avons détaillé les facteurs influençant les performances photovoltaïques et les approches utilisées pour améliorer ces performances. Parmi ces approches, nous nous sommes en particulier intéressés aux petites molécules acceptrices comme nouvelle alternative aux fullerènes. Nous avons mis en lumière l'importance de l'ingénierie moléculaire nécessaire au développement de nouvelles petites molécules. Certains leviers d'optimisation des molécules ont été identifiés, comme le domaine spectral d'absorption, la position en énergie des orbitales frontières et l'introduction sur le squelette conjugué d'atomes de fluor et de chaînes alkyles. Un autre aspect majeur étudié pour l'amélioration des dispositifs OPV est l'amélioration de la morphologie de la couche active. Dans ce cadre, nous sommes intéressés à la caractérisation à l'échelle nanométrique des couches actives, ainsi qu'à l'intérêt de molécules capables d'auto-organisation telles que les cristaux liquides.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de développer et de caractériser de nouvelles petites molécules et d'étudier l'influence de leurs propriétés (cristal liquide ou non) sur leur organisation et leurs propriétés en film mince. Deux voies principales seront explorées dans cette thèse, l'aspect cristal liquide et le développement de nouvelles petites molécules fluorées.

Ainsi, dans le chapitre 2, nous présenterons l'étude de films minces composés d'un cristal liquide colonnaire utilisé en hétérojonction en volume avec le P3HT. L'objectif de cette partie est d'utiliser ce matériau capable d'auto-organisation en tant que potentiel accepteur associé au P3HT et de profiter de ces propriétés d'auto-organisation pour influencer l'organisation des chaînes de P3HT, afin de favoriser la création de nanodomaines et la mobilité des charges dans l'hétérojonction.

Dans le chapitre 3, nous présenterons le développement de nouvelles petites molécules acceptrices pour le photovoltaïque. L'objectif est de synthétiser des petites molécules fluorées de la famille des molécules oblongues en utilisant une voie de synthèse particulière, l'arylation directe. Afin d'étudier l'influence de la structure chimique sur leurs propriétés intrinsèques et leur comportement en films minces, différentes molécules de cette famille ont été synthétisées.

Dans le chapitre 4, nous présenterons la caractérisation des molécules synthétisées afin de comprendre et optimiser leur comportement en films minces. Ces molécules seront caractérisées par des techniques classiques ou élaborées et leurs propriétés seront comparées à leurs homologues non fluorés. Cette étude vise en particulier à examiner l'impact de la présence des atomes de fluor sur les propriétés électroniques et structurales des molécules ainsi que sur leur comportement en film. La modification des chaînes aliphatiques sera également étudiée.

## 6. Références bibliographiques

[1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2015, **2015**, http://www.worldenergyoutlook.org/weo2015/#d.en.148701

[2] B. Multon, Y. Thiaux, H. Ben Ahmed, Consommation d'énergie, ressources énergétiques et place de l'électricité, *Techniques de l'ingénieur* **2011**, D3900

[3] I.S.E. Fraunhofer, Photovoltaics Report, **2014**, https://www.ise.fraunhofer.de/de/downloads/pdf-files/aktuelles/photovoltaics-report-in-englischer-sprache.pdf

[4] Solar Power Europe, Global market outlook for solar Power 2015-2016, **2015**, http://www.solarpowereurope.org#sthash.ajuTrrCr.dpuf

[5] National Center for Photovoltaics, Research Cell Efficiency Records, **2015**, http://www.nrel.gov/ncpv/

[6] N. B. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science* **2016**, *351*, 353

[7] D. Lincot, La conversion Photovoltaïque de l'énergie solaire, *Découverte* **2007**, *344*, 47

[8] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films, *Nature* **1991**, *353*, 737

[9] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6050

[10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578

[11] G. Horowitz, Électronique organique, Université Paris Diderot, **2012**, 31

[12] P. Destruel, I. Seguy, Les cellules photovoltaïques organiques, *Reflets de la physique* **2007**, *6*, 16

[13] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Bredas, Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chem. Rev.* **2007**, *107*,926

[14] M. Sim, J. Shin, C. Shim, M. Kim, S. B. Jo, J.-H. Kim, K. Cho, Dependence of Exciton Diffusion Length on Crystalline Order in Conjugated Polymer, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 760

[15] P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693

[16] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger, C. J. Brabec, Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells Towards 10% Energy-Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789

[17] Université de Washington, OPV Introduction, http://depts.washington.edu/cmditr/modules/opv/index.html

[18] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. Appl. Phys.* **1961**, *32*, 510

[19] J. A. Bartelt, D. Lam, T. M. Burke, S. M. Sweetnam, M. D. McGehee, Charge-Carrier Mobility Requirements for Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factor and External Quantum Efficiency >90%, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 15

[20] L. Huo, T. Liu, B. Fan, Z. Zhao, X. Sun, D. Wei, M. Yu, Y. Liu, Y. Sun, Organic Solar Cells Based on a 2D Benzo[1,2- b :4,5- b ′]-difuran-Conjugated Polymer with High-Power Conversion Efficiency, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6969

[21] C. Honsberg, S. Bowden, PV Education, http://www.pveducation.org/pvcdrom/characterisation/illumination-sources

[22] G. P. Smestad, F. C. Krebs, C. M. Lampert, C. G. Granqvist, K.L. Chopra, X. Mathew, H. Takakura, Reporting solar cell efficiencies in Solar Energy Materials and Solar Cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2008**, *92*, 371

[23] I.S.E. Fraunhofer, https://www.ise.fraunhofer.de/en

[24] E. Zimmermann, P. Ehrenreich, T. Pfadler, J. A. Dorman, J. Weickert, L. Schmidt-Mende, Erroneous efficiency reports harm organic solar cell research, *Nature Photon.* **2014**, *8*, 669

[25] H. J. Snaith, The perils of solar cell efficiency measurement, *Nature Photon.* **2012**, *6*, 337

[26] G. Dennler, The value of value, *Materials Today* **2007**, *10*, 56

[27] H. Kallmann, M. Pope, Photovoltaic Effect in Organic Crystals, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 585

[28] V. Y. Merritt, Organic Photovoltaic Materials: Squarylium and Cyanine-TCNQ Dyes, *IBM J. Res. Develop.* **1978**, *22*, 353

[29] C. W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183

[30] D. Wöhrle, D. Meissner, Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129

[31] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents, *Nature Energy 1* **2016**, 15027

[32] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C61-butyric Acid Methyl Ester System, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3734

[33] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617

[34] B. C Thompson, J. M. J. Fréchet, Polymer–Fullerene Composite Solar Cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58

[35] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blend, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 864

[36] Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, H. Yan, Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293

[37] J. Zhou, X. Wan,Y. Liu,Y. Zuo, Z. Li, G. He, G. Long, W. Ni, C. Li, X. Su, Y. Chen, Small Molecules Based on Benzo[1,2-b:4,5-b′]dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16345

[38] S. Shen, P. Jiang, C. He, J. Zhang, P. Shen, Y. Zhang, Y. Yi, Z. Zhang, Z. Li, Y. Li, Solution-Processable Organic Molecule Photovoltaic Materials with Bithienyl-benzodithiophene Central Unit and Indenedione End Group, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2274

[39] C. D. Wessendorf, G. L. Schulz, A. Mishra, P. Kar, I. Ata, M. Weidelener, M. Urdanpilleta, J. Hanisch, E. Mena-Osteritz, M. Lindén, E. Ahlswede, P. Bäuerle, Efficiency Improvement of Solution-Processed Dithienopyrrole-Based A-D-A Oligothiophene Bulk-Heterojunction Solar Cells by Solvent Vapor Annealing, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400266

[40] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G.Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T. P. Russell, Y. Chen, A Series of Simple Oligomer-like Small Molecules Based on Oligothiophenes for Solution-Processed Solar Cells with High Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886

[41] K. Sun, Z. Xio, S. Lu, W. Zajaczkowski, W. Pisula, E. Hanssen, J. M. White, R. M. Williamso, J. Subbiah, J. Ouyang, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, D. J. Jones, A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6013

[42] C. Zhan, J. Yao, More than Conformational "Twisting" or "Coplanarity": Molecular Strategies for Designing High-Efficiency Nonflullerene Organic Solar Cells, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1948

[43] P. H. Woebkenberg, D. D. C. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Coelle,T. D. Anthopoulos, High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble C60 and C70 fullerene derivatives, *Synth. Met.* **2008**, *158*, 468

[44] P. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. Alvarez, S. Anz, R. Whetten, Two different fullerenes have the same cyclic voltammetry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050

[45] F. Wudl, The chemical properties of buckminsterfullerene (C60) and the birth and infancy of fulleroids, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 157

[46] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene, *Science* **1992**, *258*, 1474

[47] C. J. Brabec, G. Zerza, G. Cerullo, S. De Silvestri, S. Luzzati, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 232

[48] P. Sonar, J. P. F. Lim, K. L. Chan, Organic non-fullerene acceptors for organic photovoltaics, *Energy Environ. Sci*. **2011**, *4*, 1558

[49] A. F. Eftaih, J.-P. Sun, I. G. Hill, G. C. Welch, Recent advances of non-fullerene, small molecular acceptors for solution processed bulk heterojunction solar cells, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1201

[50] M. C. Scharber, On the Efficiency Limit of Conjugated Polymer:Fullerene-Based Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1994

[51] A. Anctil, C. W. Babbitt, R. P. Raffaelle, B. J. Landi, Material and Energy Intensity of Fullerene Production, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 2353

[52] V. Brand, C. Bruner, R. H. Dauskardt, Cohesion and device reliability in organic bulk heterojunction photovoltaic cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *99*, 182

[53] S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, Interlayer adhesion in roll-to-roll processed flexible inverted polymer solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *97*, 171

[54] M. Stolar, T. Baumgartner, Organic n-type materials for charge transport and charge storage applications, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9007

[55] C. L. Chochos, N. Tagmatarchisc, V. G. Gregoriouab, Rational design on n-type organic materials for high performance organic photovoltaics, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 7160

[56] J. E. Anthony, Small-Molecule, Nonfullerene Acceptors for Polymer Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 583

[57] Y. Lin, X. Zhan, Non-fullerene acceptors for organic photovoltaics: an emerging horizon, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 470

[58] J. E. Anthony, A. Faccjetto., M. Heeney, S. R. Marder, X. Zhan, n-Type Organic Semiconductors in Organic Electronic, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3876

[59] C. B. Nielsen, S. Holliday, H.-Y. Chen, S. J. Cryer, I. McCulloch, Non-Fullerene Electron Acceptors for Use in Organic Solar Cells, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, *11*, 2803

[60] D. Meng, D. Sun, C. Zhong, T. Liu, B. Fan, L. Huo, Y. Li, W. Jiang, H. Choi, T. Kim, J. Y. Kim, Y. Sun, Z. Wang, A. J. Heeger, High-Performance Solution-Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells Based on Selenophene-Containing Perylene Bisimide Acceptor, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 375

[61] K. Cnops, G. Zango, J. Genoe, P. Heremans, M. V. Martinez-Diaz, T. Torres, D. Cheyns, Energy Level Tuning of Non-Fullerene Acceptors in Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8991

[62] W. Zhao, D. Qian, S. Zhang, S. Li, O. Inganäs, F. Gao, J. Hou, Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 4734

[63] J. D. Douglas, M. S. Chen, J. R. Niskala, O. P. Lee, Alan T. Yiu, E. P. Young, J. M. J. Fréchet, Solution-Processed, Molecular Photovoltaics that Exploit Hole Transfer from Non-Fullerene, n-Type Materials, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4313

[64] J. T. Bloking, X. Han, A. T. Higgs, J. P. Kastrop, L. Pandey, J. E. Norton, C. Risko, C. E. Chen, J.-L. Brédas, M. D. McGehee, A. Sellinger, Solution-Processed Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiencies of 2.5% using Benzothiadiazole/Imide-Based Acceptors, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 5484

[65] P.E. Schwenn, K. Gui, A. M. Nardes, K. B. Krueger, K. H. Lee, K. Mutkins, H. Rubinstein-Dunlop, P. E. Shaw, N. Kopidakis, P. L. Burn, P. Meredith, A Small Molecule Non-fullerene Electron Acceptor for Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 73

[66] P. Wolfer, P. E. Schwenn, A. K. Pandey, Y. Fang, N. Stingelin, P. L. Burn, P. Meredith, A Narrow Optical Gap Small Molecule Acceptor for Organic Solar Cells, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5989

[67] K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, F. H. Scholes, G. E. Collis, Y. Shu, T. B. Singh, A. Bilic, C. M. Forsyth, S. E. Watkins, Indan-1,3-dione electron-acceptor small molecules for solution-processable solar cells: a structure–property correlation, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6307

[68] S. Holliday, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, M. Kirkus, J. A. Röhr, C.-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A.-C. Knall, J. R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, A rhodanine flanked

nonfullerene acceptor for solution-Processed Organic Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 898

[69] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, I. McCulloch, High-effiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor, *Nat. Commun.* **2016**, DOI: 10.1038/ncomms11585

[70] M. K. Elizabeth, thèse de doctorat, Organic field-effect transistors based on dendrimers and small molecules, School of Mathematics and Physics of The University of Queensland, **2012**

[71] R. Kroon, M. Lenes, J. C. Hummelen, P. W. M. Blom, B. de Boer, Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years), *Polymer reviews* **2008**, *48*, 531

[72] C. Soci, I.-W. Hwang, D. Moses, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, C. J. Brabec, A. J. Heeger, Photoconductivity of a Low-Bandgap Conjugated Polymer, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 632

[73] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, Ultimate efficiency of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells, *Phys. Lett.* **2006**, *88*, 093511

[74] J. Roncali, Molecular Engineering of the Band Gap of π-Conjugated Systems : Facing Technological Applications, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761

[75] C. Yongsheng, X. Wan, G. Long, High Performance Photovoltaic Applications using Solution-Processed Small Molecules, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2645

[76] S.-C. Lan, C.-K. Chang, Y.-H. Lu, S.-W. Lin, A. K.-Y. Jen, K.-H. Wei, Side chain structure affects the molecular packing and photovoltaic performance of oligothiophenebased solution-processable small molecules, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67718

[77] P. M. Beaujuge, J. M. J. Frechet, Molecular Design and Ordering Effects in π-Functional Materials for Transistor and Solar Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009

[78] D. Ye, X. Li, L. Yan, W. Zhang, Z. Hu, Y. Liang, J. Fang, W.-Y. Wong, X. Wang, Dithienosilole-bridged small molecules with different alkyl group substituents for organic solar cells exhibiting high open-circuit voltage, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7622

[79] J. Mei, Z. Bao, Side chain engineering in solution-processable conjugated polymers, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 604

[80] Y. Liu, C.-C. Chen, Z. Hong, J. Gao, Y. M. Yang, H. Zhou, L. Dou, G. Li, Y. Yang, Solution-processed small-molecule solar cells : breaking the 10% power conversion efficiency, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 3356

[81] K. R. Graham, C. Cabanetos, J. P. Jahnke, M. N. Idso, A. El Labban, G. O. Ngongang Ndjawa, T. Heumueller, K. Vandewal, A. Salleo, Bradley F. Chmelka, A. Amassian, P. M. Beaujuge, M. D. McGehee, Importance of the Donor:Fullerene Intermolecular Arrangement for High-Efficiency Organic Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9608

[82] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, Development of Fluorinated Benzothiadiazole as a Structural Unit for a Polymer Solar Cell of 7 % Efficiency, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995

[83] H. Medlej, A. Nourdine, H. Awada, M. Abbas, C. Dagron-Lartigau, G. Wantz, L. Flandin, Fluorinated benzothiadiazole-based low band gap copolymers to enhance open-circuit voltage and efficiency of polymer solar cells, *Eur. Polym. J.* **2014**, *59*, 25

[84] H. Bronstein, J. M. Frost, A. Hadipour, Y. Kim, C. B. Nielsen, R. S. Ashraf, B. P. Rand, S. Watkins, I. McCulloch, Effect of Fluorination on the Properties of a Donor–Acceptor Copolymer for Use in Photovoltaic Cells and Transistors, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 277

[85] B. C. Schroeder, R. S. Ashraf, S. Thomas, A. J. P. White, L. Biniek, C. B. Nielsen, W. Zhang, Z. Huang, P. S. Tuladhar, S. E. Watkins, T. D. Anthopoulos, J. R. Durrant I. McCulloch, Synthesis of novel thieno[3,2-b]thienobis(silolothiophene) based low bandgap polymers for organic photovoltaics, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7699

[86] J. Kim, M. H. Yun, G.-H. Kim, J. Lee, S. M. Lee, S.-J. Ko, Y. Kim, G. K. Dutta, M. Moon, S. Y. Park, D. S. Kim, J. Y. Kim, C. Yang, Synthesis of PCDTBT-Based Fluorinated Polymers for High Open-Circuit Voltage in Organic Photovoltaics: Towards an Understanding of Relationships between Polymer Energy Levels Engineering and Ideal Morphology Control, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7523

[87] Y. Zhang, J. Zou, C.-C. Cheuh, H.-L. Yip, A. K.-Y. Jen, Significant Improved Performance of Photovoltaic Cells Made from a Partially Fluorinated

cyclopentadithiophene/Benzothiadiazole Conjugated Polymer, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5427

[88] S. C. Price, C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You, Fluorine Substituted Conjugated Polymer of Medium Band Gap Yields 7% Efficiency in Polymer-Fullerene Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4625

[89] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14932

[90] L. Yang, J. R. Tumbleston, H. Zhou, H. Ade, W. You, Disentangling the impact of side chains and Fluorine substituents of conjugated donor polymers on the performance of photovoltaic blends, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 316

[91] T. Umeyama, Y. Watanabe, E. Douvogianni, H. Imahori, Effect of Fluorine Substitution on Photovoltaic Properties of Benzothiadiazole–Carbazole Alternating Copolymers, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21148

[92] Y. Zhang, S.-C. Chien, K.-S. Chen, H-L Yip,Y. Sun, J. A. Davies, F.-C. Chen, A. K.-Y. Jen, Increased open circuit voltage in fluorinated benzothiadiazole-based alternating conjugated polymers, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11026

[93] N. Leclerc, P. Chavez, O. A. Ibraikulov, T. Heiser, P. Lévêque, Impact of Backbone Fluorination on π-Conjuguated Polymers in Organic Photovoltaic Devices: A Review, *Polymers* **2016**, *8*, 11

[94] C. B. Nielsen, A. J. P. White, I. McCulloch, Effect of fluorination of 2,1,3-benzothiadiazole, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5045

[95] T.S. Van der Poll, J.A. Love, T.-Q. Nguyen, G.C. Bazan, Non-Basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646

[96] A.K.K. Kyaw, D.H. Wang, V. Gupta, W.L. Leong, L. Ke, G.C. Bazan, A. Heeger, Intensity dependence of current-voltage characteristics and recombination in high-efficiency solution-processed small-molecule solar cells, *ACS Nano* **2013**, *7*, 4569

[97] N. Cho, K. Song, J. Kwan Lee, J. Ko, Facile Synthesis of Fluorine-Substituted Benzothiadiazole-Based Organic Semiconductors and Their Use in Solution-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11433

[98] X. Kang, J. Zhang, D. O'Neil, A. J. Rojas, W. Chen, P. Szymanski, S. R. Marder, M. A. El-Sayed, Effect of Molecular Structure Perturbations on the Performance of the D−A−π−A Dye Sensitized Solar Cells, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4486

[99] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, Inverstigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene), *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 043704

[100] C. Müller, T. A. M. Ferenczi, M. Campoy-Quiles, J. M. Frost, D. D. C. Bradley, P. Smith, N. Stingelin-Stutzmann, J. Nelson, Binary Organic Photovoltaic Blends: A Simple Rationale for Optimum Compositions, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3510

[101] J.-I Hanna, A. Ohno, H. Iino, Charge carrier transport in liquid crystals, *Thin Solid films* **2014**, *554*, 58

[102] M. Mitov, Les cristaux liquides ferroélectriques: rudiments, **2006**, *889*, 1583

[103] PLC, Introduction to liquid crystals, http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/intro.htm

[104] Ingo Dierking, Textures of Liquid Crystals, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2003**

[105] S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S.Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4832

[106] G. Hernandez Ramirez, Thèse de doctorat, Cristaux liquides de type Donneur-Accepteur-Donneur pour la conversion photovoltaïque, Université de Strasbourg, **2010**

[107] Y. Shimizu, K. Oikawa, K.-I. Nakayama, D. Guillon, Mesophase semiconductors in field effect transistors, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4223

[108] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K.H. Etzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, Fast photoconduction in the highly ordered columnar phase of a discotic liquid crystal, *Nature* **1994**, *371*, 141

[109] D. Markovitsi, S. Marguet, J. Bondkowski, S. Kumar, Triplet excitation transfer in triphenylene columnar phases, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1299

[110] T.N. Ahipa, K.M. Anoop, K. P. Ranjith, Hexagonal columnar liquid crystals as a processing additive to a P3HT:PCBM photoactive layer, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 8439

[111] W. Zhou, J. Shi, L. Lv, L. Chen, Y. Chen, A mechanistic investigation of morphology evolution in P3HT-PCBM films induced by liquid crystalline molecule under external electric field, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 387

[112] S. Jeong, Y. Kwon, B.-D. Choi, G. Kwak, Y. S. Han, Effects of Nematic Liquid Crystal Additives on the Performance of Polymer Solar Cells, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2474

[113] Q. Zheng, G. Fang, W. Bai, N. Sun, P. Qin, X. Fan, F. Cheng, L. Yuan, X. Zhao, Efficiency improvement in organic solar cells by inserting a discotic liquid crystal, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2200

[114] T. Hassheider, S. A. Benning, M. W. Lauhof, H.-S. Kitzerow, H. Bock, M. D. Watson and K. Mullen, Organic Heterojunction Photovoltaic Cells made of Discotic Mesogenic Materials, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2004**, *413*, 46

[115] Q. Sun, L. Dai, X. Zhou, L. Li and Q. Li, Bilayer- and bulk-heterojunction solar cells using liquid crystalline porphyrins as donors by solution processing, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 253505

[116] K. Hirota, K. Tajima, K. Hashimoto, Physicochemical study of discotic liquid crystal decacyclene derivative and utilization in polymer photovoltaic devices, *Synth. Met.* **2007**, *157*, 290

[117] W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9834

[118] Y. Gao, J. K. Grey, Resonance Chemical Imaging of Polythiophene/Fullerene Photovoltaic Thin Films: Mapping Morphology-Dependent Aggregated and Unaggregated CdC Species, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9654

[119] M. Campoy-Quiles, Y. Kanai, A. El-Basaty, H. Sakai, H. Murata, Ternary mixing: A simple method to tailor the morphology of organic solar cells, *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1120

[120] P. Veerender, V. Saxena, A.K. Chauhan, S.P. Koiry, P. Jha, A. Gusain, Probing the annealing induced molecular ordering in bulk heterojunction polymer solar cells using in-situ Raman spectroscopy, *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* **2014**, *120*, 526

[121] S. Miller, G. Fanchini, Y.-Y. Lin, C. Li, C-W. Chen, W-F Su, Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 306

[122] X. Wang, D. Zhang, K. Braun, H.-J. Egelhaaf, C. J. Brabec, A. J. Meixner. High-Resolution Spectroscopic Mapping of the Chemical Contrast from Nanometer Domains in P3HT:PCBM Organic Blend Films for Solar-Cell Applications, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 492

[123] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930

[124] K. Maturova, M. Kemerink, M.M. Wienk, D.S. H. Charrier, R. A. J. Janssen, Scanning Kelvin Probe Microscopy on Bulk Heterojunction Polymer Blends, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1379

[125] B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H.a Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063

[126] Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, J. You, Y. Yang, Y. Chen, Spin-Coated Small Molecules for High Performance Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 771

[127] A. Alexeev, J. Loos, M.M. Koetse, Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM), *Ultramicroscopy* **2006**, *106*, 191

[128] O. Douhéret, A. Swinnen, M. Breselge, I. Van Severen, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, High resolution electrical characterisation of organic photovoltaic blends, *Microelectron. Eng.* **2007**, *84*, 436

[129] O. Douhéret, L. Lutsen, A. Swinnen, M. Breselge, K. Vendewal, Nanoscale electrical characterization of organic photovoltaic blends by conductive atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 032107

[130] M. Osaka, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, H. Ogawa, T. Kanaya, Nanostructures for Efficient Hole Transport in Poly(3-hexylthiophene) film: A Study by conductive Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem C* **2015**, 119, 24307

[131] D. C. Coffey O. G. Reid, D. B. Rodovsky, G. P. Bartholomew, D. S. Ginger, Mapping Local Photocurrents in Polymer/Fullerene Solar Cells with Photoconductive Atomic Force Microscopy, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 738

[132] B. J. Leever, M. F. Durstock, M. D. Irwin, A. W. Hains, T. J. Marks, L. S. C. Pingree, M. C. Hersam, Spatially resolved photocurrent mapping of operating organic photovoltaic devices using atomic force photovoltaic microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 013302

[133] M. Dante, J. Peet, T.-Q. Nguyen, Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7241

[134] C. Groves, O. G. Reid, D. S. Ginger, Heterogeneity in Polymer Solar Cells: Local Morphology and Performance in Organic Photovoltaics Studied with Scanning Probe Microscopy, *Accounts Chem. Res.* **2010**, *43*, 612

# Chapitre 2: Influence sur l'organisation des chaînes de P3HT, d'une petite molécule aux propriétés cristallines liquides

Chapitre 2: Influence sur l'organisation des chaînes de P3HT, d'une petite molécule aux propriétés cristallines liquides ..... 65

1. Introduction ..... 71

2. Partie expérimentale ..... 74

2.1 Présentation des matériaux ..... 74

2.2 Réalisation des films ..... 74

2.3 Méthodes d'analyses ..... 74

2.3.1 AFM & C-AFM ..... 74

2.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-Visible ..... 76

2.3.3 Spectroscopie Raman ..... 76

2.4 Recuits thermiques ..... 78

2.4.1 Recuit in-situ dans l'AFM ..... 78

2.4.2 Recuit en boite à gants ..... 79

3. Mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] : influence de l'épaisseur du film ..... 79

3.1 Etude des films de P3HT pur ..... 80

3.1.1 Etude de la topographie de surface ..... 80

3.1.2 Etude par spectroscopie ..... 80

3.1.3 Etude des propriétés de conduction locale ..... 82

3.2 Etude des mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 ..... 84

3.2.1 Etude de la topographie de surface ..... 85

3.2.2 Etude par spectroscopie ..... 86

3.2.3 Etude des propriétés de conduction locale ..... 88

3.3 Conclusions concertant l'influence du [Ni(4dopedt)$_2$] sur l'organisation et les propriétés électriques du P3HT ..... 90

4. Etude *in-situ* de l'évolution de la morphologie par traitement thermique ..... 92

4.1 Etude par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ..... 92

4.2 Etude *in-situ* du P3HT ..... 93

4.3 Etude *in-situ* de [Ni(4dopedt)$_2$] ..... 94

4.4 Etude *in-situ* du mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 ..... 95

4.4.1 Etude du film de 20 nm d'épaisseur ..... 96

4.4.2 Etude du film de 60 nm d'épaisseur ..... 97

4.4.3 Conclusions concernant l'effet de l'épaisseur ..... 98

5. Influence de traitement thermique sur la morphologie et les propriétés des mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] ..... 99

5.1 Etude des films fins (épaisseur < 50 nm) ..... 99

5.1.1 Etude de film de P3HT pur ..... 99

5.1.1.1 Etude de la topographie de surface ..... 99

5.1.1.2 Etude par spectroscopie ..... 100

5.1.1.3 Etude des propriétés de conduction locale ..... 102

5.1.2 Etude des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 ..... 103

5.1.2.1 Etude de la topographie de surface ..... 103

5.1.2.2 Etude par spectroscopie ..... 104

5.1.2.3 Etude des propriétés de conduction locale ..... 106

5.2.3 Conclusion concernant l'influence des recuits thermiques sur P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en films fins ..... 109

5.2 Etude des films épais (épaisseur > 150 nm) ..... 110

5.2.1 Etude du P3HT pur ..... 110

5.2.1.1 Etude de la topographie de surface ..... 110

5.2.1.2 Etude par spectroscopie ..... 111

5.2.1.3 Etude des propriétés de conduction locale ..... 113

5.2.2 Etude de films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 ..... 114

5.2.2.1 Etude de la topographie de surface ..... 114

5.2.2.2 Etude par spectroscopie ..... 115

5.2.2.3 Etude des propriétés de conduction locale ..... 116

5.2.3 Conclusion concernant l'influence des recuits thermiques sur le mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en films épais ..... 118

6. Conclusion..... 119

7. Références bibliographiques ..... 121

# 1. Introduction

Les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs organiques en film mince sont influencées par l'organisation des molécules au sein du film. L'étude de l'organisation des molécules est alors fondamentale pour comprendre les performances des dispositifs. Dans le chapitre 1, nous avons montré l'impact de la morphologie du film sur les performances de conversion photovoltaïque. En particulier, la revue bibliographique a mis en évidence l'importance d'une meilleure compréhension et d'un meilleur contrôle de l'organisation en volume du donneur D et de l'accepteur A (ségrégation et taille des domaines D-A, organisation des molécules au sein des domaines, chemin de percolation). Pour cela des moyens de caractérisation adaptés à l'étude des propriétés nanométriques tels que l'AFM ou la spectroscopie Raman, doivent être utilisés.

Dans l'objectif de maîtriser la morphologie des films à l'échelle locale, notre intérêt s'est porté sur les cristaux liquides. En effet, les cristaux liquides possèdent des propriétés intéressantes de transport de charge, d'ordre structural, et peuvent être orientés à l'aide d'un traitement thermique[1,2].

Nous allons ainsi étudier l'impact d'un cristal liquide sur l'organisation d'un polymère en film mince. Notre choix s'est porté sur un cristal liquide colonnaire (CLC) capable d'auto-organisation afin de profiter de ses propriétés d'ordre structural pour tenter d'influencer l'organisation de l'hétérojonction en volume (création de nanodomaines et amélioration la conduction électrique en BHJ).

Le choix des matériaux s'est porté sur le polymère donneur P3HT, qui est un standard dans le domaine de l'OPV pour l'étude et l'optimisation des dispositifs[3]. Au P3HT, nous avons décidé d'associer un complexe de nickel présentant une phase cristalline liquide colonnaire hexagonale à 83°C[4], le nickel bis[1,2-di(3',4'-di-n-decyloxyphenyl)ethene-1,2-dithiolene] que l'on nommera [Ni(4dopedt)$_2$] (cf. Figure 1), synthétisé et étudié précédemment au Laboratoire de Chimie de Coordination[5,6]. Le [Ni(4dopedt)$_2$] de par ses propriétés (forte absorption dans les régions visible et proche infrarouge, conjugaison π importante, bonne mobilité des électrons[7], positions de ses niveaux HOMO/LUMO par rapport aux P3HT (cf. Figure 1)) est un possible accepteur d'électrons associé au P3HT.

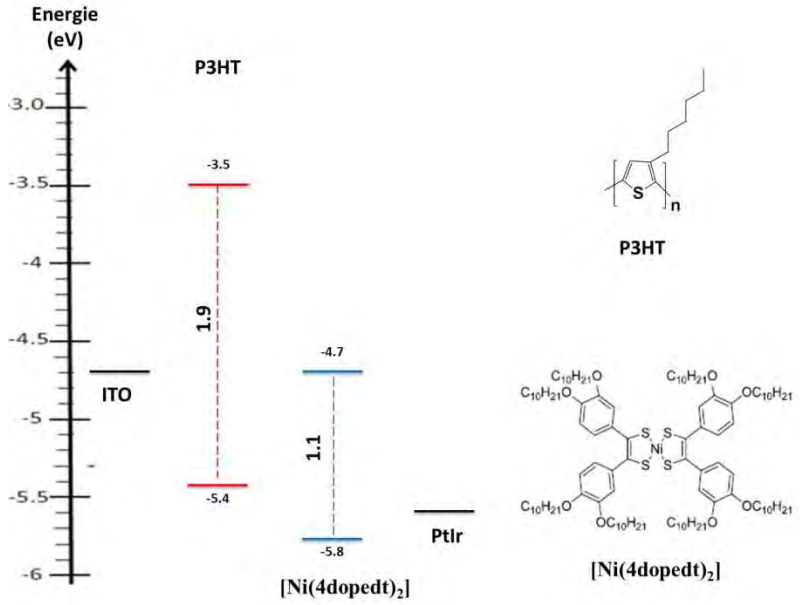



**Figure 1 : niveaux énergétiques, structure chimique du [Ni(4dopedt)$_2$] et P3HT, ainsi que les niveaux de Fermi des électrodes utilisées pour les mesures en C-AFM**

Des études préliminaires portant sur le mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$][6,8,9], ont montré que le P3HT semblait mieux s'organiser en présence de [Ni(4dopedt)$_2$] qu'en présence d'autres accepteurs tels que le PCBM. En effet, les mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible montrent une signature caractéristique d'une augmentation de la cristallinité du P3HT[8]. Ces résultats ont été confirmés par des mesures en spectrométrie Raman indiquant une amélioration de la longueur de conjugaison du P3HT. Le mélange du [Ni(4dopedt)$_2$] et du P3HT tend donc à améliorer la cristallinité du polymère sans avoir recours à un recuit (thermique ou par solvant)[8]. Ce comportement diffère des comportements habituellement observés dans les mélanges P3HT:fullerène où l'ajout du fullerène tend à réduire la cristallinité du polymère (par rapport au P3HT seul).

La figure 2 montre la topographie de surface d'un film P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 (en ratio massique) de 40 nm d'épaisseur[8]. La topographie de surface révèle une matrice homogène contenant des fibrilles composées de [Ni(4dopedt)$_2$] pur. La capacité d'auto-organisation de la molécule de [Ni(4dopedt)$_2$] pourrait être à l'origine de ces fibrilles.

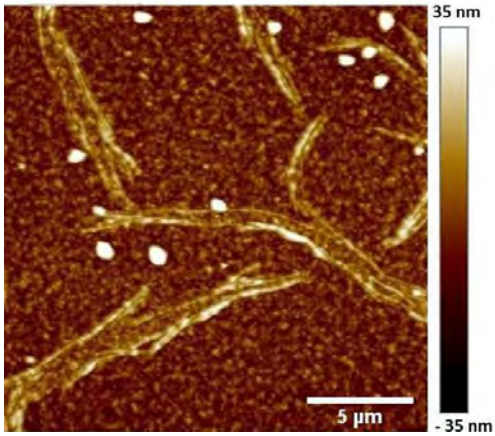



**Figure 2 : topographie de la surface obtenue en mode Tapping (20 µm x 20 µm) pour le mélange P3HT:[Ni(4dodpedt)$_2$] 1:1 en film d'épaisseur 40 ± 4 nm déposé hors boîte à gants[8]**

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre l'influence du [Ni(4dopedt)$_2$] sur l'organisation du P3HT. Pour cela, nous allons comparer des films de P3HT pur avec des films du mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] en ratio massique 1:1. Pour comprendre l'influence du [Ni(4dopedt)$_2$] sur l'organisation du P3HT deux aspects seront étudiés : l'effet de l'épaisseur des films et l'effet des recuits thermiques.

Pour étudier l'impact de l'épaisseur sur la morphologie des films et sur leurs propriétés à l'échelle nanométrique, les films de P3HT seul et en mélange seront étudiés séparément puis comparés. Des mesures par AFM (topographie de surface), par spectroscopie Raman (ordre, avec un intérêt particulier pour les RBM), par spectroscopie d'absorption UV-visible (ordre, avec un intérêt particulier pour l'épaulement à 605 nm) et par C-AFM (conduction) seront réalisées systématiquement.

Par la suite, l'étude de l'influence des recuits thermiques se fera en deux étapes. La première consistera en un suivi *in-situ* de l'évolution de la topographie de surface par AFM au cours d'un profil thermique. Cet examen a pour but d'identifier les modifications liées au comportement en température de [Ni(4dopedt)$_2$]. La seconde étape consistera en une étude systématique de films ayant subis différents recuits (P3HT pur et en mélange). Comme pour la première partie, des mesures par AFM, spectroscopie Raman, spectroscopie d'absorption UV-visible et C-AFM seront réalisées pour étudier l'influence conjointe de l'épaisseur et du recuit sur la morphologie, l'organisation du P3HT et les propriétés électriques du mélange. Deux cas seront étudiés, un premier cas avec des films d'épaisseur très fins (épaisseur < 50 nm) et un second avec des films épais (épaisseur > 100 nm).

## 2. Partie expérimentale

### 2.1 Présentation des matériaux

Le P3HT utilisé est fourni par Sigma-Aldrich : Plexcore. Il possède une masse molaire moyenne en nombre comprise entre 54000-75000 et est régiorégulier à plus de 98 %. Le [Ni(4dopedt)$_2$] a été synthétisé au LCC à partir du protocole mis en place dans la thèse de T.-T. Bui[5].

### 2.2 Réalisation des films

Les films ont été élaborés au sein de la salle blanche du LAAS par Isabelle Séguy.

Les films sont déposés sur des substrats de verre recouvert de 180 nm d'ITO (oxyde d'indium-étain). Ces substrats sont fournis par Präzisions glas&optik et possèdent une résistance électrique d'environ 8,9 Ω.

Les couches actives ont été préparées en boite à gants à partir de solutions obtenues en dissolvant les matériaux sous forme de poudre dans du chlorobenzène. Des variations de la concentration massique (mg.mL$^{-1}$) ont été utilisées pour obtenir des films d'épaisseurs variables. Les films de mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] étudiés sont réalisés en ratio massique 1:1.

Pour réaliser les dépôts, les solutions sont laissées sous agitation pendant au minimum une heure à 50°C, puis filtrées à l'aide de filtres PTFE 0,2 µm, avant leur dépôt. Les films sont réalisés par dépôt à la tournette à 1500 rpm pendant 30 secondes puis à 2000 rpm pendant 60 secondes.

### 2.3 Méthodes d'analyses

#### *2.3.1 AFM & C-AFM*

Le microscope à force atomique utilisé est un AFM Bruker Multimode 8.

Les mesures de topographie sont réalisées en mode Tapping. Les pointes utilisées sont des Bruker TESP-V2 dont la fréquence de résonance est d'environ 320 kHz, et la constante de raideur atour de 42 N/m. Les surfaces étudiées sont de 40 µm x 40 µm, 20 µm x 20 µm et 10 µm x 10 µm.

A partir des images de la topographie de surface obtenues en mode Tapping, la rugosité de la surface est évaluée par deux paramètres : la rugosité moyenne Ra et la rugosité quadratique

Rq. Ces derniers sont définis par rapport à une ligne moyenne positionnée sur le profil de coupe (la surface au-dessus de la ligne moyenne est égale à la surface au-dessous). Ra est la moyenne arithmétique des écarts à la ligne moyenne. Rq est l'écart moyen quadratique, qui considère les écarts au carré par rapport à cette ligne moyenne. Rq permet de donner un poids plus important aux grands pics/creux. Ainsi, à Ra équivalent, une surface avec quelques grands pics/creux répartis sur une base plus lisse aura un Rq plus élevé.

Les mesures d'épaisseur sont réalisées par AFM en mode Tapping grâce à des mesures de marche sur une rayure en deux points distincts.

Pour les mesures de C-AFM, les pointes utilisées sont des Bruker SCM-PIC recouvertes d'une couche d'environ 20 nm de PtIr pour les rendre conductrices. Leur fréquence de résonance est comprise entre 10-16 kHz, et leur constante de raideur est d'environ 0,2 N/m. La force de contact utilisée lors des mesures est de 10 nN environ. Pour chaque échantillon, différentes cartographies topographie/courant de 3 µm x 0,6 µm sont réalisées pour des valeurs de tension comprises entre -2 V et 2 V. L'amplificateur utilisé possède un gain de de $10^9$. La gamme des courants mesurés est comprise entre 1 pA et 1 µA.

Pour réaliser une cartographie des courants, une tension positive est appliquée sur l'ITO (anode) pour injecter des trous la HOMO du P3HT, les charges sont collectées avec la pointe conductrice de l'AFM (cathode) (cf. Figure 3).

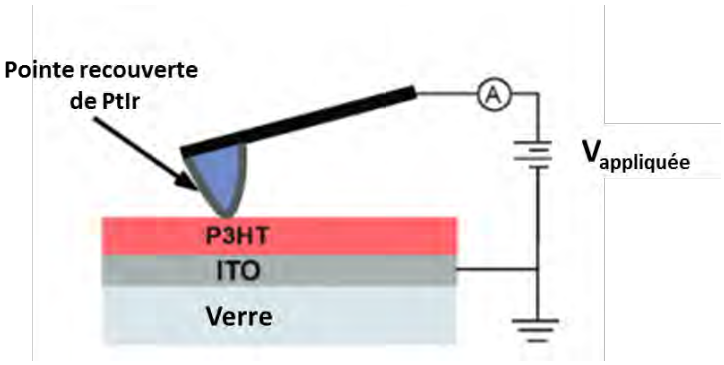



**Figure 3 : schéma du montage expérimental du C-AFM[10]**

En plus de l'acquisition de cartographie, des caractéristiques courant-tension (I-V) sont réalisées. Pour les films de P3HT, les caractéristiques I-V sont enregistrées entre -2 V et +2 V à six endroits différents de l'échantillon. Les résultats présentés dans cette thèse seront représentatifs des valeurs moyennes des courants obtenus pour les cartographies topographie/courant.

Pour les films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$], les caractéristiques I-V sont obtenues à partir de cartographie de courant obtenues à différentes valeurs de potentiel. Le courant est alors mesuré à 10 positions différentes pour chaque tension. A partir des valeurs moyennes issues de ces mesures, des courbes I-V ont été construites pour être les plus représentatives de l'échantillon. Ce protocole est imposé par la forte hétérogénéité des propriétés de conduction dans le cas des mélanges.

Ces courbes I-V sont ensuite exprimées en fonction du champ électrique (I-E) pour permettre leur comparaison et s'affranchir des différences d'épaisseurs entre les films. Le champ électrique a alors été calculé dans l'approximation plan – plan :

$$E = \frac{V}{d} \qquad (1)$$

Où V est la tension appliquée et d l'épaisseur de la couche.

### *2.3.2 Spectroscopie d'absorption UV-Visible*

Le spectromètre d'absorption UV-visible utilisé est un Perkin Elmer Lambda 35 offrant une résolution spectrale de 0,5 nm. Avant les mesures, le spectromètre est calibré en réalisant un « blanc » sur un substrat verre/ITO. Les spectres sont ensuite enregistrés entre 400 et 800 nm avec une vitesse d'acquisition de 240 nm/min. En effet, il est inutile de descendre en dessous de 400 nm car le substrat verre/ITO présente une forte absorption dans ce domaine.

### *2.3.3 Spectroscopie Raman*

Le spectromètre Raman utilisé est un HORIBA Jobin Yvon HR800 muni de deux longueurs d'onde excitatrices de $\lambda$ = 785 nm et $\lambda$ = 532 nm respectivement. Pour chaque longueur d'onde et chaque échantillon, deux mesures sont réalisées à deux endroits différents (zone sondée de 1 µm²). Pour la longueur d'onde $\lambda$ = 785 nm, les conditions d'acquisition des spectres sont les suivants : filtre D1, réseau 600 traits/mm, objectif x100, temps d'acquisition 80 s, ouverture 100 µm, ce qui permet d'obtenir une résolution spectrale de 2,49 cm$^{-1}$. Pour la longueur d'onde $\lambda$ = 532 nm, les conditions d'acquisition des spectres sont les suivants : filtre D3, réseau 1800 traits/mm, objectif x100, temps d'acquisition 5 fois 40 s, ouverture 100 µm, ce qui permet d'obtenir une résolution spectrale de 1,67 cm$^{-1}$.

La figure 4-a présente les spectres Raman du P3HT obtenus respectivement en excitation à 532 nm et 785 nm. Les spectres présentent, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, les deux modes principaux de vibration du squelette dans le plan (RBM) : le mode d'élongation

intra-cycle des liaisons C-C (autour de 1381 $cm^{-1}$) et le mode d'élongation symétrique des liaisons C=C du cycle (autour de 1445 $cm^{-1}$)[11]. Ces deux modes sont étudiés du fait de leur sensibilité à la délocalisation des électrons $\pi$ (*i.e.* la longueur de conjugaison) des chaînes de P3HT.

Le spectre Raman réalisé dans des conditions de résonance (excitation à 535 nm) présente une intensité moins importante que celui enregistré hors résonance (excitation à 785 nm). Cela est dû à l'absorption du P3HT à 532 nm qui limite la profondeur de pénétration du rayonnement incident dans l'échantillon et donc la quantité de matière sondée. En revanche, l'excitation hors résonance permet de mieux sonder l'échantillon dans le volume et par conséquent d'enregistrer un signal émis plus intense.

D'autre part, le spectre enregistré en conditions non résonantes (excitation à 785 nm) présente une contribution supplémentaire sous forme de large bande à basses fréquences se superposant aux pics de vibrations C-C et C=C, non observée pour l'excitation à 532 nm.

Les chaînes du P3HT organisées sont bien plus sensibles à l'excitation à 532 nm (c'est à dire en conditions résonance), que les parties de P3HT désordonnées. En revanche, l'excitation à 785 nm (hors résonance) permet de révéler le désordre ainsi que les parties cristallines. La large bande observable à 785 nm mais pas à 532 nm (cf. Figure 4-a) est donc sûrement due aux défauts.

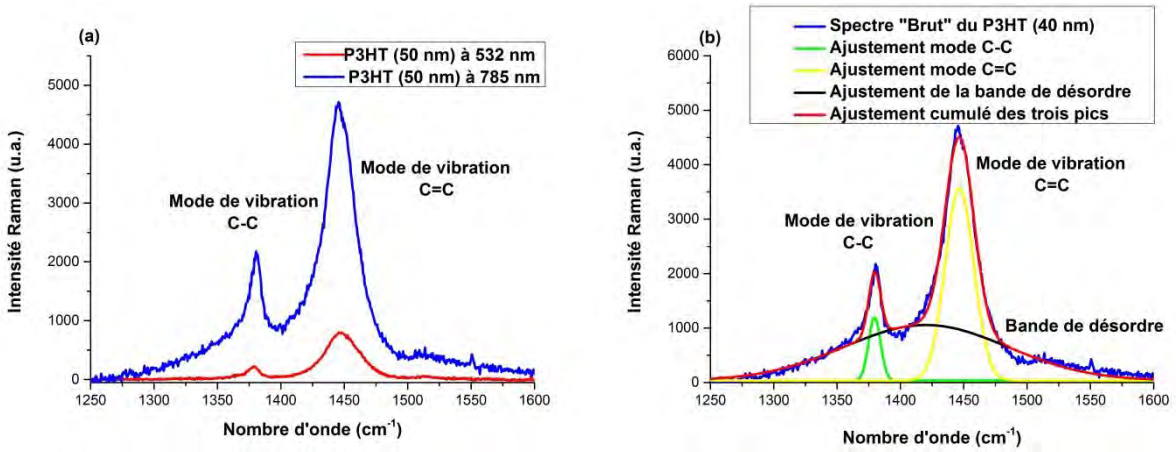



**Figure 4 : spectres Raman du P3HT en film : (a) comparaison des spectres Raman d'un même film de P3HT de 50 nm d'épaisseur aux longueurs d'onde d'excitation de 785 nm et 532 nm ; (b) résultat d'un ajustement à la courbe pour le spectre Raman à 785 nm d'un film de P3HT de 40 nm d'épaisseur. En bleu, le spectre Raman « brut » du film, en vert l'ajustement par une gaussienne au pic à 1380 $cm^{-1}$, en jaune l'ajustement par une gaussienne au pic à 1440 $cm^{-1}$, en noir l'ajustement par une gaussienne de la bande de désordre, et en rouge l'ajustement cumulé des trois pics**

De plus, nos mesures réalisées en résonance sur le P3HT régiorégulier à plus de 98 % (P3HT cristallin), quel que soit l'épaisseur du film, n'ont aucune variation de la position du mode

d'élongation C=C, ni de la largeur à mi-hauteur du pic très faibles, en accord avec les résultats de la littérature pour le P3HT régiorégulier[11].

Ainsi, l'analyse Raman en excitation à 785 nm fournit plus de renseignements puisqu'elle permet d'analyser les films de P3HT en volume (profondeur de pénétration plus importante) et de nous fournir des informations aussi bien sur la partie organisée du polymère que sur la présence de défauts. C'est pourquoi dans la suite, nous ne présenterons que les résultats obtenus en excitation à 785 nm.

Pour obtenir les valeurs de la largeur à mi-hauteur (FWHM), de l'intensité et de l'aire sous la courbe des spectres, il est nécessaire d'ajuster les courbes à l'aide de fonctions gaussiennes. Comme le montre la figure 4-b, les spectres à 785 nm sont ajustés à l'aide de trois gaussiennes, une pour chaque mode de vibration : C-C (1380 $cm^{-1}$), C=C (1440 $cm^{-1}$) et la bande de désordre.

Afin d'analyser l'organisation du P3HT dans les films, nous avons considéré quatre paramètres:

- Le **rapport d'ordre** que l'on a défini comme étant le rapport de la somme des aires des pics à 1380 $cm^{-1}$ et 1440 $cm^{-1}$ sur la somme des aires des pics à 1380 $cm^{-1}$, 1440 $cm^{-1}$ et de la bande qui représente le désordre.
- La **position du mode d'élongation symétrique des liaisons C=C** (vers 1440 $cm^{-1}$).
- La valeur de la largeur à mi-hauteur (**FWHM**) du mode d'élongation symétrique de la liaison C=C qui est représentatif de l'ordre[11].
- Le **rapport** $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$, qui est le rapport des aires des pics des modes C-C sur C=C et qui permet d'évaluer la planéité du P3HT en film[11].

Les valeurs de ces paramètres, présentées dans cette thèse, sont une moyenne issue de deux mesures effectuées en deux points différents pour chaque échantillon.

## 2.4 Recuits thermiques

### *2.4.1 Recuit in-situ dans l'AFM*

Pour étudier l'évolution *in-situ* de la morphologie de la surface du P3HT, du [Ni(4dopedt)$_2$] et des mélanges, l'enceinte thermique du Multimode 8 a été utilisée. L'acquisition de la topographie a été faite en mode Tapping jusqu'à une température maximale de 100°C.

Le profil thermique étudié (cf. Figure 5) comporte une montée en température jusqu'à 100°C par palier. A chaque palier (40°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C), une mesure AFM est réalisée. Lorsque 100°C est atteint, la température est alors maintenue pendant vingt minutes puis le film est laissé à refroidir jusqu'à retour à température ambiante. Une mesure est réalisée après retour à température ambiante et quelques jours après. Ce profil a été sélectionné pour étudier l'impact des propriétés cristallines liquides du [Ni(4dopedt)$_2$] sur la morphologie des films de mélange.

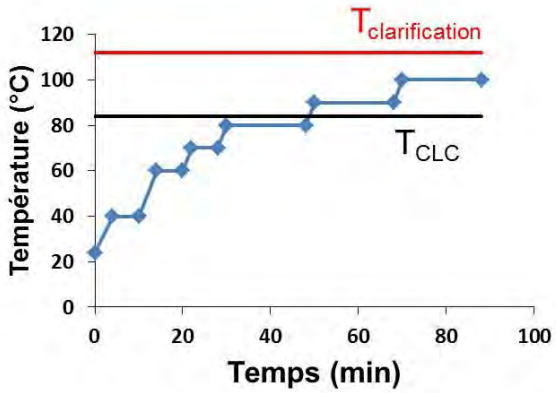



**Figure 5 : représentation du recuit thermique réalisé *in-situ* dans le dispositif l'AFM. $T_{CLC}$ est la température de passage de [Ni(4dopedt)$_2$] en phase cristalline liquide et $T_{clarification}$ sa température de passage en phase liquide isotrope**

Il est nécessaire de souligner cette démarche n'est pas réalisable pour un recuit à plus haute température, car le [Ni(4dopedt)$_2$] est liquide au-delà de 110°C et que l'adhésion de la pointe sur la surface de l'échantillon devient alors trop importante.

### *2.4.2 Recuit en boite à gants*

Les traitements thermiques en boite à gants ont été réalisés au sein de la salle blanche du LAAS par Isabelle Séguy.

Les recuits ont été réalisés en boite à gants sur une plaque chauffante après évaporation complète du solvant. Deux profils thermiques sont utilisés avec une température maximale de 100°C et 150°C respectivement. La montée en température se fait via une rampe de 5°C/min, une fois la température maximale atteinte, elle est maintenue pendant 20 minutes. Le film est alors retiré de la plaque chauffante pour revenir à température ambiante.

## 3. Mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] : influence de l'épaisseur du film

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de l'épaisseur et de l'ajout de [Ni(4dopedt)$_2$] sur l'organisation et les propriétés électriques du P3HT en film mince. Pour cela, l'étude a été

scindée en deux parties. La première est dédiée à l'étude du P3HT seul et la seconde aux mélanges. Dans chaque cas, différentes épaisseurs de films seront étudiées. Les résultats obtenus seront ensuite comparés.

## 3.1 Etude des films de P3HT pur

Trois films de différentes épaisseurs ont été réalisés. Les mesures d'épaisseurs ont été faites grâce à des mesures de marche sur une rayure en deux points distincts. Ainsi les valeurs moyennes de l'épaisseur et de la dispersion sont indiquées dans le Tableau 1.

### *3.1.1 Etude de la topographie de surface*

La figure 6 compare les topographies de surface des films de P3HT pour chaque épaisseur et le Tableau 1 résume les valeurs de rugosité de surface.

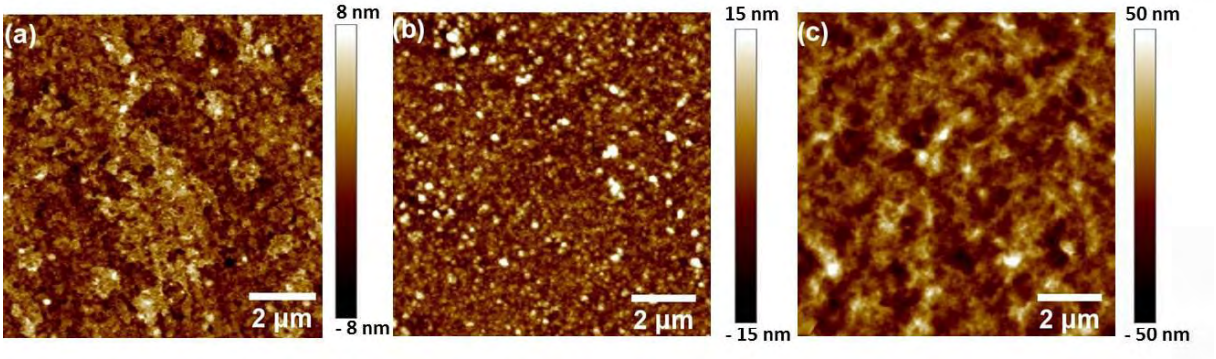



**Figure 6 : images de la topographie de surface (10 µm x 10 µm) des films de P3HT de (a) 25 nm, (b) 60 nm et (c) 200 nm d'épaisseur réalisées en mode Tapping en AFM**

**Tableau 1: épaisseurs et rugosités de surface Ra et Rq des films de P3HT (10 µm x 10 µm) présentés dans la figure 6**

| Film | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|
| a | 25 ± 5 | 2,1 | 1,6 |
| b | 60 ± 5 | 2,3 | 1,8 |
| c | 200 ± 15 | 12,2 | 9,6 |

Les films possèdent une topographie similaire et une rugosité faible. La seule différence observée est une augmentation faible de la rugosité de surface avec l'épaisseur.

### *3.1.2 Etude par spectroscopie*

Ces films ont été étudiés par spectroscopie Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm, et en spectroscopie d'absorption UV-visible.

La figure 7-a présente les spectres Raman obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Les spectres sont comparables à ceux obtenus dans la littérature pour le P3HT-RR avec le mode de vibration symétrique des liaisons C-C à 1380 $cm^{-1}$, le mode de vibration

symétrique des liaisons C=C à 1447 $cm^{-1}$. De plus, on constate la présence d'une bande due au désordre dont l'intensité est faible. Une augmentation de l'intensité est cependant observée avec l'augmentation de l'épaisseur.

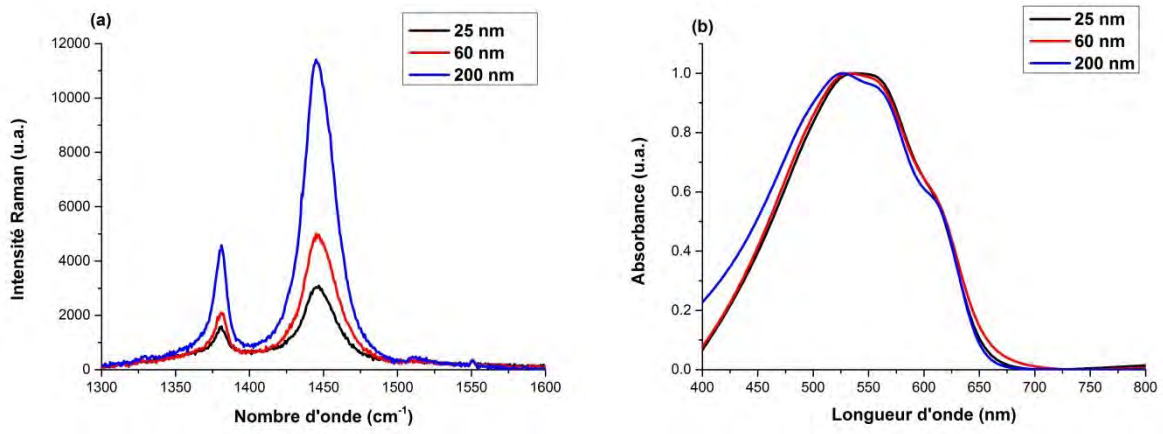



**Figure 7 : (a) comparaison des spectres Raman à 785 nm et (b) spectres normalisés d'absorption UV-visible entre 400 et 800 nm pour les films de P3HT d'épaisseur 25, 60 et 200 nm**

A partir de ces spectres Raman par ajustement à l'aide de trois gaussiennes (méthodologie présentée au paragraphe 2.3.3), nous avons pu déterminer les largeurs à mi-hauteur (FWHM) du mode de vibration des liaisons C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ainsi que le rapport d'ordre. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le Tableau 2.

**Tableau 2 : comparaison de la FWHM du pic à 1447 $cm^{-1}$, du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et du rapport d'ordre issus des spectres Raman en excitation à 785 nm pour différentes épaisseurs de film de P3HT**

| Epaisseur (nm) | Position du mode d'élongation symétrique C=C ($cm^{-1}$) | FWHM du pic à 1447 $cm^{-1}$ ($cm^{-1}$) | $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ | Rapport d'ordre (%) |
|---|---|---|---|---|
| **25** | 1447 ± 1 | 25 ± 0,5 | 0,16 ± 0,01 | 38 ± 2 |
| **60** | 1447 ± 1 | 26 ± 0,3 | 0,14 ± 0,01 | 50 ± 2 |
| **200** | 1447 ± 1 | 25 ± 0,1 | 0,14 ± 0,01 | 63 ± 2 |

La position du pic du mode l'élongation C=C est consistante avec celle relevée dans la littérature pour du P3HT-RRa excité à 785 nm[11]. Pour une longueur d'excitation à 785 nm, la FWHM varie de 1 $cm^{-1}$, soit une variation inférieure à la résolution spectrale ce qui est donc peu significatif. Cette valeur de la FWHM est plus faible que celles mesurées dans la littérature (en général de l'ordre de 32 $cm^{-1}$)[11]. De plus, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ne varie pas avec l'épaisseur. La valeur de ce rapport est légèrement plus importante pour le film de 25 nm, ce qui est attribuable à la qualité de l'ajustement à la courbe pour cette épaisseur qui traduit l'inhomogénéité des films les plus fins, ainsi que la difficulté d'ajuster des pics moins bien définis.

En revanche, le rapport d'ordre augmente avec l'épaisseur (cf. Tableau 2). Cette évolution est liée à la diminution du désordre quand l'épaisseur augmente.

Pour confirmer ces résultats, des mesures d'absorption UV-visible ont été réalisées et reportées sur la figure 7-b. Quelle que soit l'épaisseur, le P3HT possède une bande d'absorption π-π* centrée autour de 550 nm avec des pics bien résolus à 523, 555 et 605 nm en accord avec la littérature. D'après l'étude de F.C. Spano[12], ces pics sont attribués à des états agrégés de faible énergie provenant d'une superposition de transitions vibroniques, ainsi que d'un épaulement haute-énergie provenant des chaînes de P3HT non agrégées. Le spectre du film d'épaisseur 200 nm présente une structure vibronique plus marquée, en particulier au niveau de l'épaulement à 605 nm. Cela est indicatif d'un P3HT plus cristallin et donc d'un meilleur ordre, ce qui vient confirmer l'évolution du rapport d'ordre observée en spectroscopie Raman.

Une hypothèse possible pour expliquer cette amélioration de l'ordre du P3HT avec l'épaisseur est un effet de vieillissement aux vapeurs de solvant. En effet, pour le film le plus épais, du fait de son épaisseur importante, le solvant met plus de temps à s'évaporer, ce qui laisse plus de temps aux chaînes polymères pour s'organiser dans le film[13].

### *3.1.3 Etude des propriétés de conduction locale*

La figure 8 compare les topographies de surface et de courant pour des films de P3HT de différentes épaisseurs pour une tension appliquée de 2 V.

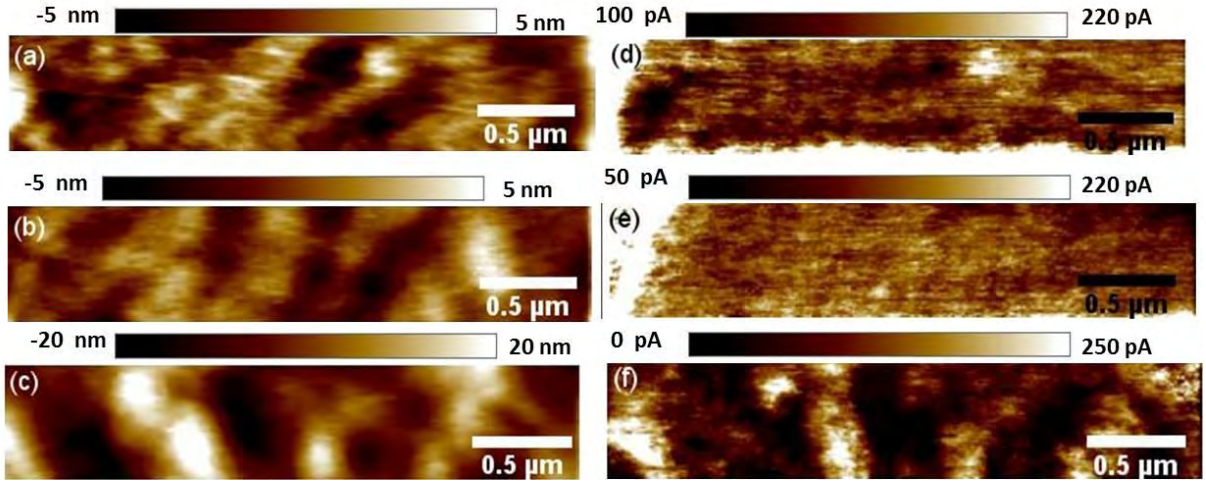



**Figure 8 : topographie (a,b,c) de surface et (d,e,f) de courant (3 µm x 0,6 µm) obtenues en C-AFM pour une tension appliquée de 2 V pour les films de P3HT de (a-d) 25 nm, (b-e) 60 nm et (c-f) 200 nm d'épaisseur**

L'échantillon de 25 nm d'épaisseur possède une topographie de surface homogène (cf. Figure 8-a), et un courant relativement homogène (cf. Figure 8-d) de l'ordre de 150 pA sur l'ensemble de la surface (tension appliquée de 2 V). Sur l'image présentée, des effets de bords sont observés. Ces effets sont un artefact et ne sont donc pas représentatifs du courant au travers de l'échantillon.

L'échantillon de 60 nm d'épaisseur possède une topographie de surface (cf. Figure 8-b) et un courant homogène (cf. Figure 8-e). Le courant moyen est de l'ordre de 150 pA (tension appliquée de 2 V). Le comportement est très semblable à celui de l'échantillon de 25 nm d'épaisseur.

L'échantillon de 200 nm d'épaisseur présente un comportement plus inhomogène avec des domaines de forte conduction et de plus faible conduction. Pour une tension appliquée de 2 V, les zones de faible conduction présentent un courant moyen de 40 pA, alors que les zones de forte conduction ont un courant moyen de 200 pA. En comparant, la cartographie de courant (cf. Figure 8-f) et la topographie de surface (cf. Figure 8-c), on observe que les zones de plus forte conduction correspondent à des zones d'épaisseur plus importante. La capacité de transport verticale des trous dans le P3HT est inhomogène à l'échelle nanométrique et comparable à la littérature[14] car elle est constituée de zones de faible conduction et de forte conduction. Ce phénomène est plus accentué pour le film le plus épais.

Afin de comparer ces films, des courbes courant/champ électrique (I/E) ont été réalisées après ces topographies dans les zones où la conduction est importante. La figure 9 représente l'évolution du courant en fonction du champ électrique appliqué.

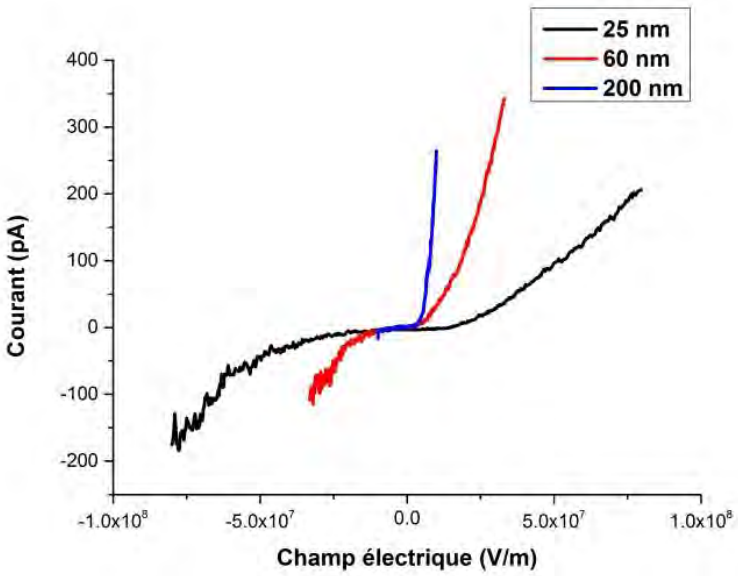



**Figure 9 : courbes courant I *vs* champ électrique E tracées en fonction du champ éléctrique pour les échantillons de P3HT de 25 nm, 60 nm et 200 nm d'épaisseur**

Pour le film de 25 nm d'épaisseur, la caractéristique I-E est symétrique, ce qui indique une conduction par les électrons et les trous. Notre hypothèse pour expliquer la conduction à champ électrique négatif est que du fait de sa faible épaisseur, et des forts champs impliqués, le courant peut traverser la couche (conduction de type tunnel).

Pour l'échantillon de 60 nm d'épaisseur, la caractéristique I-E n'est plus aussi symétrique. De plus, on observe par rapport à l'échantillon de 25 nm d'épaisseur que pour une valeur donnée du champ électrique, le courant mesuré est plus intense.

La caractéristique I-E du film le plus épais présente une pente très importante avec une forte augmentation du courant pour des valeurs de champ électrique plus faibles.

Cette augmentation du courant collecté (pour un champ E fixé) est en accord avec l'augmentation de l'organisation du P3HT quand l'épaisseur augmente observé grâce aux mesures de spectroscopies Raman et UV-visible.

### 3.2 Etude des mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1

Trois films de différentes épaisseurs du mélange massique 1:1 de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] ont été réalisés. Les épaisseurs, résumées dans le Tableau 3, ne sont pas exactement les mêmes que pour les films de P3HT pur (cf. Tableau 2). En effet, il est difficile de réaliser avec précision des films de même épaisseur pour des composés différents, cependant elles sont suffisamment proches pour permettre la comparaison de ces films de mélanges à ceux de P3HT pur.

### *3.2.1 Etude de la topographie de surface*

La figure 10 compare les topographies de surface obtenues pour des films de différentes épaisseurs de mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1.

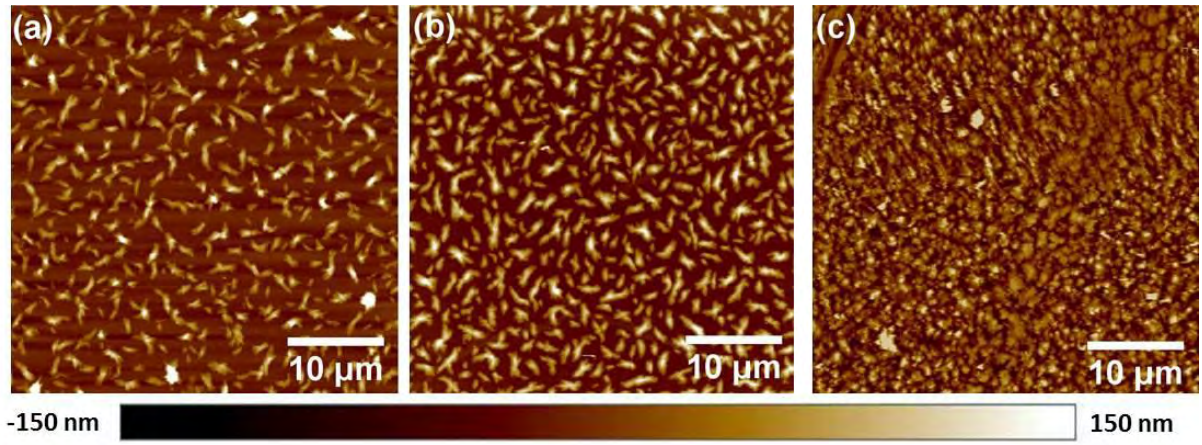



**Figure 10: images AFM en mode Tapping de la topographie de surface (40 µm x 40 µm) des films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 d'épaisseur de (a) 20 nm, (b) 40 nm et (c) 150 nm**

Le film de 20 nm d'épaisseur présente une matrice homogène avec des amas qui semblent être composés de petites fibrilles. Le film de 40 nm d'épaisseur présente une topographie similaire à celui de 20 nm d'épaisseur, avec une augmentation notable du nombre d'amas de fibrilles distribués de manière plus ou moins régulière sur l'ensemble du film. Parmi ces amas, de longues fibres sont présentes, comme cela est observable sur la figure 11. En effet, sur la figure 11, dans la partie supérieure droite de la cartographie, on observe de longues fibres (entourée en rouge). Ces dernières diffèrent des amas également observables, et sont plus facilement discernables sur l'image de phase (cf. Figure 11-b). La taille des amas est d'environ 1 µm de large et 2-5 µm de long pour les films d'épaisseur de 20 et 40 nm.

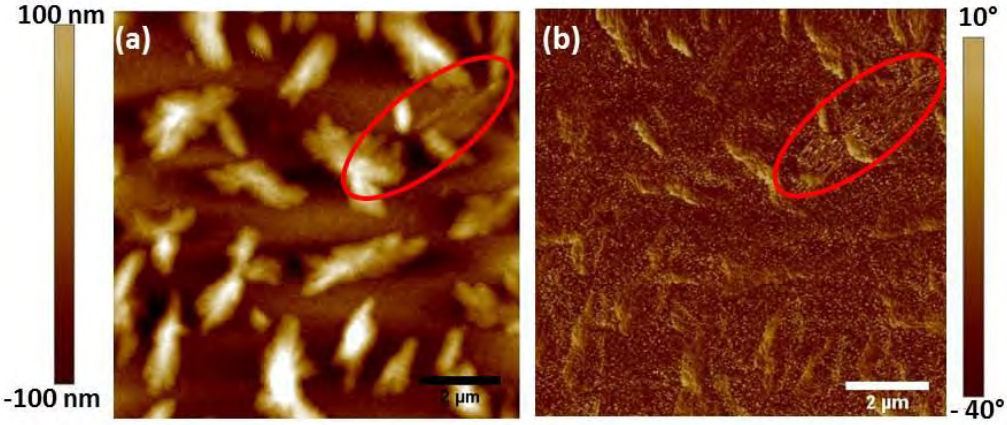



**Figure 11 : image AFM (10 µm x 10 µm) en mode Tapping (a) de la topographie et (b) image de phase du film P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 40 nm d'épaisseur**

L'échantillon de 150 nm d'épaisseur possède une morphologie différente des autres films, il est plus homogène et ne présente pas d'amas de fibrilles.

Malgré ces différences de morphologie, les échantillons possèdent une rugosité de surface comparable (cf. Tableau 3).

**Tableau 3: rugosités de surface (mesurées sur une surface de 10 µm x 10 µm) et épaisseurs des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 présentés dans la figure 10**

| Film | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|
| a | 20 ± 5 | 24,6 | 16,9 |
| b | 40 ± 10 | 32,5 | 25,3 |
| c | 150 ± 20 | 30,2 | 24,2 |

Les films réalisés en boite à gants présentés sur la figure 10 ne possèdent pas la même topographie caractéristique que ceux déposés hors boite à gants (cf. Figure 2). En effet, les longues fibres de largeur typique entre 10-15 nm observées précédemment sur des films réalisés à l'air ne sont pas présentes pour ces films réalisés en boite à gants. La morphologie des films se révèle donc sensible au procédé de fabrication, en particulier à l'atmosphère de dépôt.

Pour les films d'épaisseurs inférieures à 50 nm, le nombre de ces amas de fibrilles semblent augmenter avec l'épaisseur. Dans le cas des films plus épais, les amas de fibrilles ne sont plus présents et la topographie de la surface est plus homogène.

### *3.2.2 Etude par spectroscopie*

Ces films ont été étudiés par spectroscopie Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (cf. Figure 12-a), et en spectroscopie UV-visible (cf. Figure 12-b).

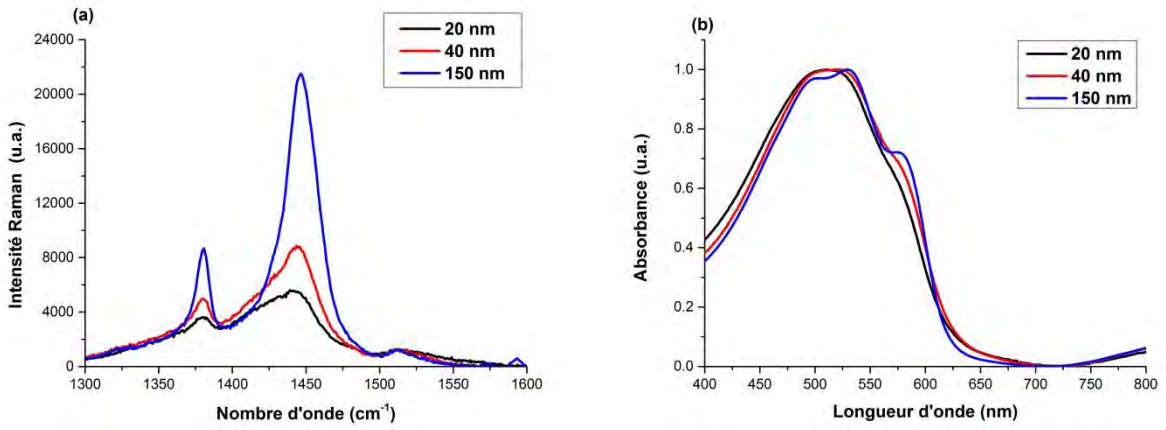



**Figure 12 : comparaison (a) des spectres Raman à la longueur d'onde d'excitation de 785 nm, et (b) des spectres normalisés d'absorption UV-visible pour des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en fonction de leur épaisseur**

La figure 12-a compare les spectres Raman obtenus, avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm sur des mélanges de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de différentes épaisseurs. Une augmentation de l'intensité du signal Raman pour les modes de vibration des liaisons C-C et C=C du P3HT est observée avec l'augmentation de l'épaisseur et s'accompagne de pics de mieux en mieux définis. En effet, pour l'échantillon le plus fin une importante contribution de la bande associée au désordre est observable. La contribution de cette bande diminue par rapport à l'intensité des deux autres pics qui augmentent avec l'épaisseur.

A partir de ces spectres Raman et par ajustement de la courbe par trois gaussiennes, nous avons déterminé la FWHM du mode de vibration des liaisons C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ainsi que le rapport d'ordre dont les valeurs sont résumées dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : comparaison de la FWHM du pic à 1440 cm$^{-1}$, du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et du rapport d'ordre issus des spectres Raman en excitation à 785 nm pour différentes épaisseurs de film de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1**

| Epaisseur (nm) | Position du mode d'élongation symétrique C=C (cm$^{-1}$) | FWHM (cm$^{-1}$) | $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ | Rapport d'ordre (%) |
|---|---|---|---|---|
| **20** | 1438 ± 1 | 36 ± 0,2 | 0,12 ± 0,01 | 21 ± 5 |
| **40** | 1442 ± 1 | 32 ± 1 | 0,09 ± 0,02 | 30 ± 6 |
| **150** | 1447 ± 1 | 26 ± 0,3 | 0,12 ± 0,01 | 64 ± 3 |

D'après ces résultats, un décalage de la position du mode d'élongation symétrique des liaisons C=C vers les plus grands nombres d'onde est observé (de 1438 à 1447 cm$^{-1}$). Ce décalage s'accompagne d'une diminution de la FWHM de 36 à 26 cm$^{-1}$. Dans le même temps, le rapport d'ordre augmente avec l'épaisseur. Cependant, le paramètre $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ pour les différents films reste constant.

L'augmentation du rapport d'ordre, le décalage de la position et la diminution de la FWHM du mode d'élongation symétrique des liaisons C=C avec l'épaisseur traduisent une augmentation de la cristallinité du P3HT avec l'augmentation de l'épaisseur des films.

Dans le cas du film le plus épais, cette augmentation de l'ordre s'accompagne d'un véritable changement de la topographie qui est attribuable à un phénomène de vieillissement aux vapeurs de solvant similaire à celui observé pour le film de P3HT épais.

La figure 12-b compare les spectres d'absorption pour les mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de différentes épaisseurs. Le spectre d'absorption d'un film de [Ni(4dopedt)$_2$] présente deux

larges bandes d'absorption respectivement centrées autour de 580 et 975 nm[15]. La bande à 980 nm de par sa position, et la bande de faible intensité autour de 580 nm ne modifient pas le spectre d'absorption du P3HT. Il est ainsi possible par spectroscopie d'absorption UV-visible en film mince d'étudier le P3HT dans les mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$].

Les spectres d'absorption des films de 20 et 40 nm d'épaisseur sont très similaires, alors que celui du film de 150 nm d'épaisseur présente un décalage bathochrome ainsi que l'apparition d'une structure fine. Ces changements sont caractéristiques d'un P3HT présentant une amélioration de la cristallinité et de la conjugaison. Ces résultats confirment les observations faites en spectroscopie Raman, selon lesquelles le film de 150 nm d'épaisseur serait mieux organisé que les films plus fins (20 et 40 nm d'épaisseur).

### *3.2.3 Etude des propriétés de conduction locale*

La figure 13 compare les mesures de topographie et de courant pour différentes tensions appliquées en fonction de l'épaisseur de la couche de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$]. La tension appliquée est croissante. La comparaison des cartographies de courant montre des comportements très différents en fonction de l'épaisseur.

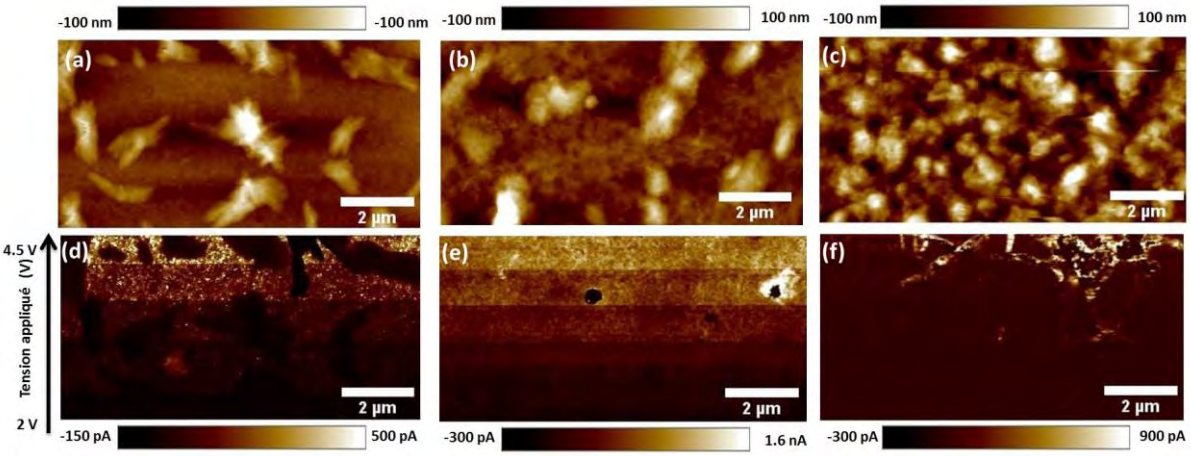



**Figure 13 : images (10 µm x 5 µm) (a,b,c) de la topographie de surface et (d,e,f) de courants réalisées en C-AFM avec une tension qui augmente de 0,5 V/µm entre 2 V et 4,5 V lors de la mesure pour les films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 d'épaisseur de (a,d) 20 nm, (b,e) 40 nm et (c,f) 150 nm**

Le film de 20 nm d'épaisseur (cf. Figure 13-a et 13-d) présente un courant hétérogène sur l'ensemble de sa surface, avec des zones non conductrices de trous dispersés dans une matrice conductrice relativement homogène. En effet comme présenté sur la figure 14, lors de mesures réalisées avec une tension plus élevée, les zones non conductrices sont celles correspondant aux amas de fibrilles sur l'image de la topographie. De plus, les courants sont homogènes dans la matrice pour une même tension appliquée. On peut supposer que de par

leur non-conduction, ces amas sont majoritairement composés de fibres courtes de [Ni(4dopedt)$_2$]. De plus, on distingue la forme de fibres dans les amas (cf. Figure 13-a et 14).

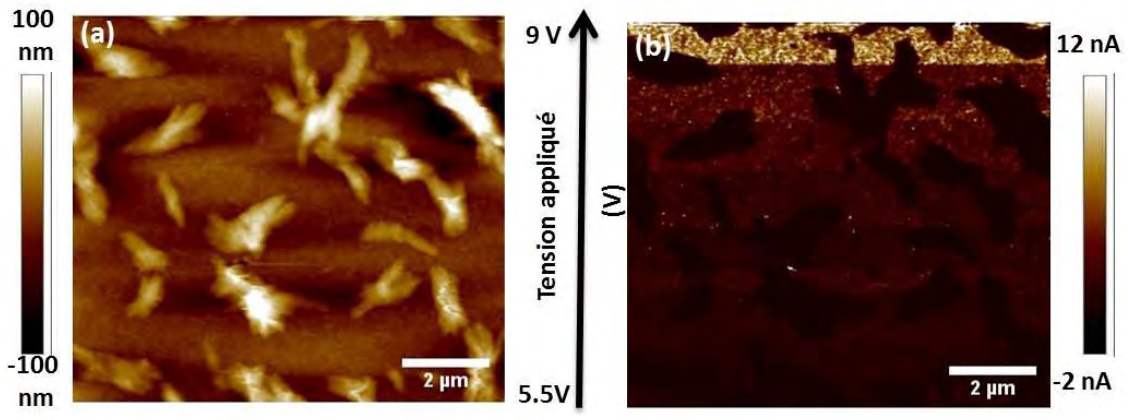



**Figure 14 : images (10 µm x 10 µm) (a) de la topographie de surface et (b) de courant réalisées en C-AFM avec une tension qui augmente de 0,5 V/µm entre 5,5 V et 9 V lors de la mesure pour le film de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur**

Le film de 40 nm d'épaisseur (cf. Figure 13-b et 13-e) présente un courant homogène sur l'ensemble de sa surface alors que la topographie de sa surface présente de nombreux amas. En effet, ces amas observables sont de nature différente de ceux du film de 20 nm d'épaisseur, ils conduisent et ne sont donc pas constitués de petites fibrilles. Bien que non représentées sur la figure 14, de longues fibres sont observées sur la topographie réalisée en mode Tapping (cf. Figure 11). Ces fibrilles ne conduisent pas et sont donc constituées de [Ni(4dopedt)$_2$].

Le film de 150 nm d'épaisseur (cf. Figure 13-c et 13-f) possède une topographie de surface relativement homogène. Toutefois, la cartographie des courants présente des zones de conduction faible et des zones de conduction plus élevée.

Du fait de la forte hétérogénéité des mélanges et du fait qu'on veuille étudier uniquement les zones conductrices (avec du P3HT), les courbes I-E sont obtenues point par point à partir des cartographies et représentées sur la figure 15.

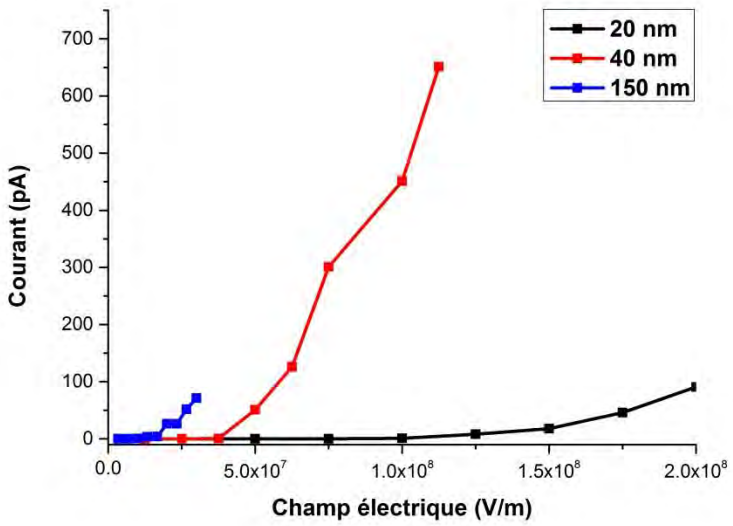



**Figure 15 : caractéristiques I-E pour les films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en fonction de leur épaisseur**

Comme indiqué précédemment, ces courbes sont obtenues à partir des valeurs des courants dans les zones conductrices de la matrice. Elles ne sont donc pas représentatives du comportement des amas et ni des fibres qui sont non conducteurs.

La matrice du film de 20 nm d'épaisseur est très peu conductrice, alors que le film de 40 nm présente des valeurs plus élevées de courant. La caractéristique I-E du film le plus épais présente une pente très importante avec une forte augmentation du courant pour des valeurs de champ électrique plus faibles. Pour une valeur fixée du champ électrique, une augmentation du courant collecté avec l'augmentation de l'épaisseur est observée.

La faible valeur du courant pour le film de 20 nm peut s'expliquer par le fait que le P3HT est peu cristallin et désordonné comme l'ont montré les résultats précédents. L'augmentation du courant pour les faibles valeurs du champ électrique pour les films de 40 et 150 nm d'épaisseur s'explique par le fait que le P3HT est alors de en plus organisé au sein de ces films.

### 3.3 Conclusions concertant l'influence du [Ni(4dopedt)$_2$] sur l'organisation et les propriétés électriques du P3HT

Les résultats précédents nous ont montré que la présence de [Ni(4dopedt)$_2$] influence le P3HT sur de nombreux aspects (morphologie, organisation et propriétés électriques) et que l'importance de cet impact dépend beaucoup de l'épaisseur du film.

D'un point de vue morphologique, la présence de [Ni(4dopedt)$_2$] dans le P3HT induit la formation de fibres composées de [Ni(4dopedt)$_2$]. Ces fibres sont présentes uniquement dans les films les plus fins (20 et 40 nm d'épaisseur). Cela suggère que la matrice est plus pauvre en [Ni(4dopedt)$_2$] (concentré dans les fibres). En revanche, pour le film le plus épais, cette forte ségrégation n'est pas observée, ce qui suggère, soit que des nanodomaines dans le volume ont été formés, soit que la matrice est plus riche en [Ni(4dopedt)$_2$].

Du point de vue de l'organisation des chaînes de P3HT, les mesures de spectroscopie Raman et d'absorption UV-visible ont montré qu'en présence de [Ni(4dopedt)$_2$] l'organisation des chaînes de P3HT s'améliorait et que l'ordre était d'autant plus important que la couche était épaisse. En effet, pour des épaisseurs de 150 nm, le P3HT en mélange présente un ordre similaire à celui du P3HT pur pour la même épaisseur (rapport d'ordre, FWHM et position du mode d'élongation symétrique C=C identiques). Pour cette épaisseur, le [Ni(4dopedt)$_2$] permet donc de conserver l'organisation du P3HT seul ce qui est différent de ce qui est observé avec le PCBM où un recuit thermique est nécessaire pour restaurer l'ordre initial des chaînes de P3HT[3].

Concernant les propriétés de conduction, l'influence de l'épaisseur est importante pour le P3HT pur ou en mélange. En effet, dans les deux cas, à valeur de champ électrique fixée, une augmentation du courant est observée quand l'épaisseur du film augmente, ce qui peut être relié à l'amélioration de l'organisation des chaînes de P3HT observé en spectroscopie Raman. De plus, à valeur de champ électrique et épaisseur fixées, le niveau de courant est supérieur dans le film de P3HT pur par rapport au mélange et ce pour une épaisseur de film comparable.

Cet effet peut être expliqué soit par une organisation des chaînes de P3HT différente, soit par la formation de domaines. Le fait qu'à valeur de champ électrique fixée, le courant soit plus important dans le film de P3HT pur que dans le film de mélange (épaisseur proche de 150 nm) alors que l'ordre des chaînes est semblable, suggère que l'origine de cet effet est plutôt liée à la formation de domaines ségrégés dans le volume.

Dans cette partie nous avons montré que l'ajout de [Ni(4dopedt)$_2$] dans le P3HT tendait à organiser les chaînes de P3HT dans le mélange et que cet effet était plus important avec l'augmentation de l'épaisseur. Cependant, la conduction du mélange reste inférieure à celle du P3HT pur. Dans la suite nous allons nous intéresser à l'influence du recuit thermique sur ces mêmes propriétés en fonction de l'épaisseur.

## 4. Etude *in-situ* de l'évolution de la morphologie par traitement thermique

L'objectif de cette partie est d'étudier *in-situ* l'évolution de la morphologie des films purs ou en mélange au cours d'un traitement thermique en utilisant l'AFM.

Dans un premier temps, le comportement des matériaux purs (P3HT et [Ni(4dodpedt)$_2$]) et du mélange sera étudié en Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Dans un second temps, l'évolution en film mince de la morphologie des matériaux purs sera observée lors du traitement thermique *in-situ*. Enfin l'évolution de la morphologie des matériaux en mélange sera étudiée en considérant deux épaisseurs différentes de films.

### 4.1 Etude par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Pour étudier les effets d'un traitement thermique sur la morphologie des films, il convient d'étudier au préalable les propriétés de ces matériaux en fonction de la température. Pour cela des mesures de DSC ont été réalisées sur le P3HT, le [Ni(4dodpedt)$_2$] et le mélange en proportion massique 1:1.

La figure 16 représente les profils obtenus lors de la phase de montée en température. Le [Ni(4dodpedt)$_2$] possède deux transitions de phase lorsqu'il est chauffé en dessous de 200°C. Une première transition à 84°C de l'état cristallin vers une mésophase cristalline liquide colonnaire hexagonale, et une deuxième transition endothermique à 110°C qui est la température de clarification (passage de l'état cristal liquide vers la phase liquide isotrope[16]). Pour le P3HT, seule une transition est observée à 251°C[17,18] qui correspond à la fusion du matériau.

Dans le thermogramme du mélange P3HT:[Ni(4dodpedt)$_2$] en ratio massique 1:1, les transitions associées au P3HT et [Ni(4dodpedt)$_2$] sont observables mais leur température d'occurrence sont modifiées.

La transition de phase du P3HT semble être la plus affectée par le [Ni(4dodpedt)$_2$], en effet elle est décalée de 25°C vers les températures plus basses. Cette diminution de la température de fusion du P3HT peut provenir de changements dans les interactions entre les chaînes de P3HT dus à l'incorporation de [Ni(4dodpedt)$_2$] dans les régions cristallines ([Ni(4dodpedt)$_2$] entre les lamelles de P3HT). En effet, la température de fusion d'un polymère cristallin est reliée à son caractère lamellaire, et la présence d'impuretés dans la structure lamellaire peut ainsi diminuer sa température de fusion[19].

Les transitions de phase du [Ni(4dodpedt)$_2$] dans le mélange sont proches de celles du composé pur (décalage de 6°C et 5°C respectivement), ce qui signifie qu'elles sont peu perturbées par la présence du P3HT.

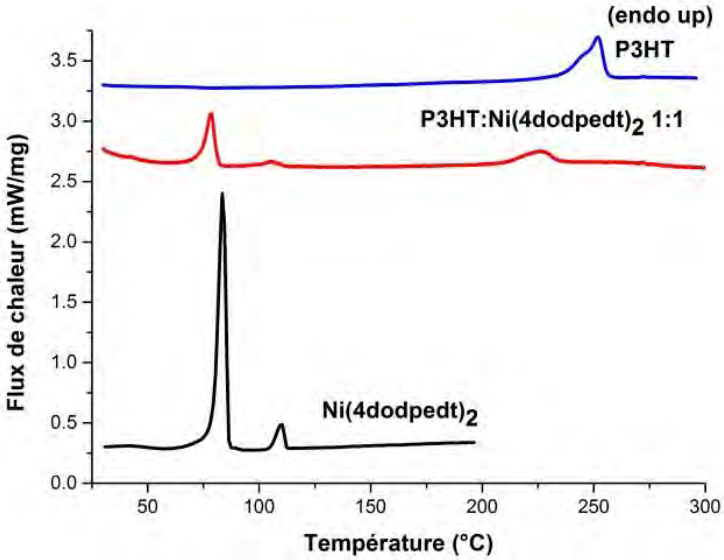



**Figure 16 : thermogramme de DSC enregistré à 10°C/min lors de la première montée en température sur P3HT, [Ni(4dopedt)$_2$] et mélange 1:1. Le mélange 1:1 a été préparé en dissolvant une même masse (5 mg) de chaque matériau, dans 1 mL de chlorobenzène, le solvant a été évaporé et ce mélange a été séché sous vide avec une pompe à palettes**

Ces observations faites en DSC, nous ont permis de sélectionner un traitement thermique allant jusqu'à 100°C qui permet au [Ni(4dopedt)$_2$] de transiter vers sa mésophase cristalline liquide colonnaire, sans pour autant transiter en phase liquide isotrope. Ce premier recuit est supposé modifier les fibrilles lors de la transition de phase.

## 4.2 Etude *in-situ* du P3HT

La figure 17 représente l'évolution de la topographie d'un film de P3HT de 20 nm d'épaisseur au cours des différentes phases du recuit *in-situ* au sein de l'AFM.

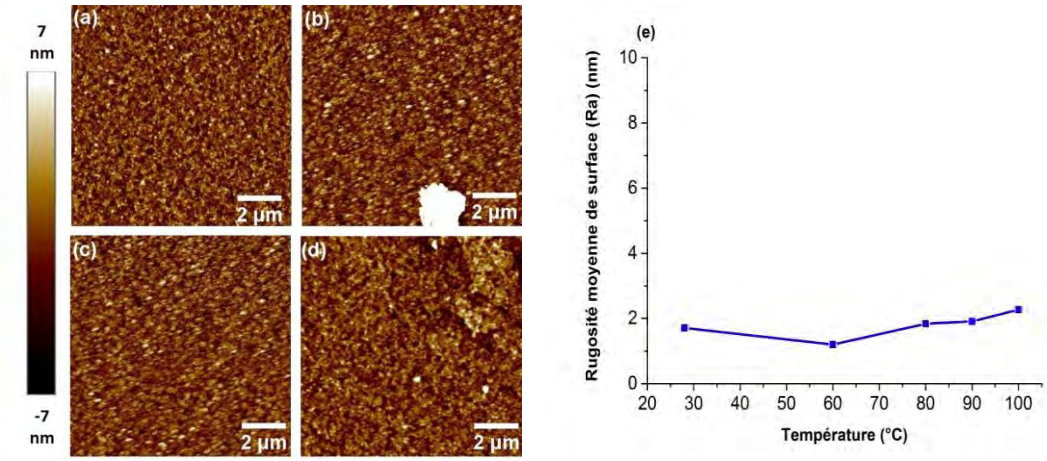



**Figure 17 : étude *in-situ* des effets d'un recuit thermique en AFM en mode Tapping (10 µm x 10 µm) sur un film de P3HT à (a) température ambiante, (b) à 100°C, (c) après retour à température ambiante et (d) sept jours après le recuit. (e) Etude des variations de la rugosité de surface sur une surface 10 µm x 10 µm pendant le recuit thermique**

La comparaison des images montre que le recuit thermique ne modifie pas la topographie de surface du P3HT. Pendant le recuit, comme le montre la figure 17-e, la variation de la rugosité moyenne (Ra) de la surface est négligeable. De plus, elle n'évolue pas non plus au cours des jours qui suivent le recuit.

### 4.3 Etude *in-situ* de [Ni(4dopedt)$_2$]

La figure 18 représente l'évolution *in-situ* de la topographie de surface d'un film de [Ni(4dopedt)$_2$] de 20 nm d'épaisseur au cours des différentes phases du recuit thermique au sein de l'AFM.

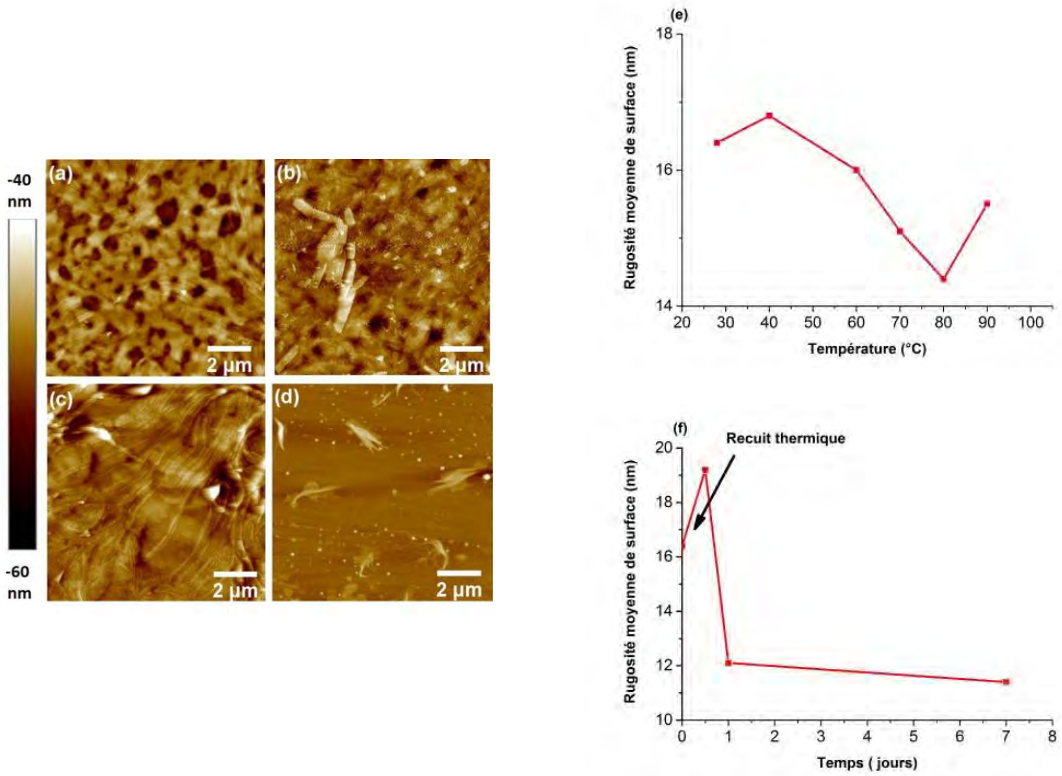



**Figure 18 : étude *in-situ* des effets d'un recuit thermique en AFM Tapping (10 µm x 10 µm) sur un film de [Ni(4dopedt)$_2$] de 20 nm d'épaisseur à (a) température ambiante, (b) à 100°C, (c) après retour à température ambiante et (d) sept jours après le recuit. Etude des variations de la rugosité de surface sur une surface 10 µm x 10 µm (e) pendant le recuit thermique et (f) avant et après le recuits sur quelques jours**

Avant le recuit thermique, le [Ni(4dopedt)$_2$] présente une surface inhomogène avec la présence de fibres. En chauffant, la rugosité chute alors que le [Ni(4dopedt)$_2$] transite vers sa mésophase colonnaire (cf. Figure 18-e). Lorsque le [Ni(4dopedt)$_2$] est dans sa phase cristalline liquide (cf. Figure 18-b), des fibres sont clairement observables. Après recuit thermique (cf. Figure 18-c), la morphologie de la surface n'est plus la même qu'avant le recuit, elle est plus homogène et présente de nombreuses fibres dont la longueur a augmenté. La morphologie de la surface évolue également après le recuit (cf. Figure 18-d), vers une surface homogène ne présentant plus de fibres. La rugosité de la surface (Ra) chute également au cours des jours qui suivent le recuit (cf. Figure 18-f). En effet, le [Ni(4dopedt)$_2$] est métastable à température ambiante après recuit par effet de surfusion. Cette métastabilité a déjà été observée en microscope optique polarisé et DSC[4,16].

### 4.4 Etude *in-situ* du mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1

Comme il a été vu dans la partie 3, l'épaisseur des films influence fortement la morphologie du film. Ainsi pour cette étude, deux épaisseurs seront étudiées : 20 nm et 60 nm.

### *4.4.1 Etude du film de 20 nm d'épaisseur*

La figure 19 représente l'évolution *in-situ* de la topographie de surface d'un film du mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur au cours des différentes phases du recuit thermique au sein de l'AFM.

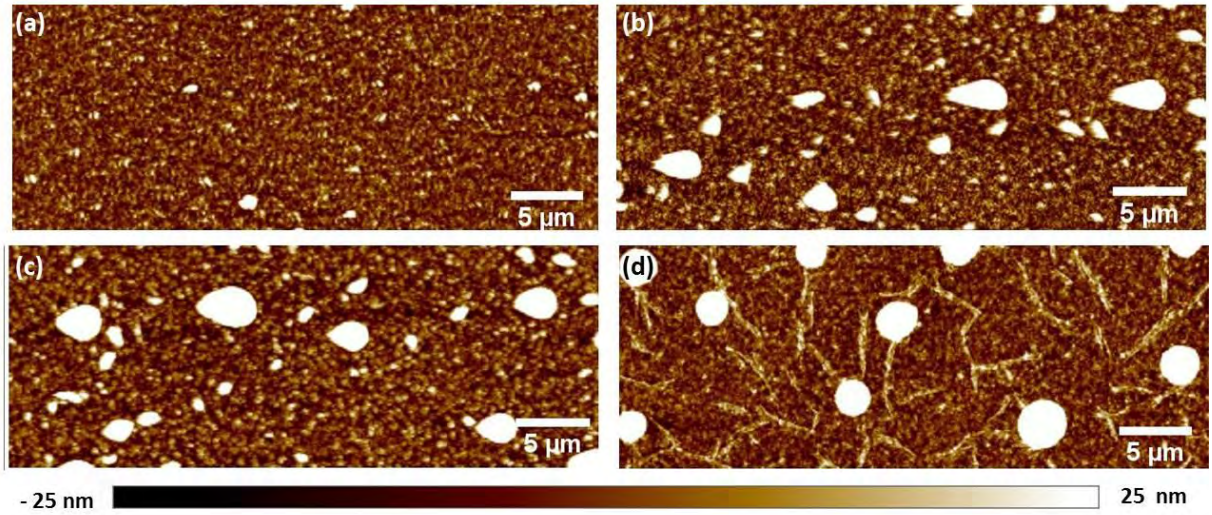



**Figure 19 : images (40 µm x 15 µm) de la topographie de surface en AFM mode Tapping des films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur à (a) température ambiante, (b) pendant le recuit à 100°C, (c) après recuit et retour à température ambiante, et (d) sept jours après le recuit et retour à température ambiante**

Avant le recuit, le film présente une surface homogène où de très petits amas sont présents (cf. Figure 19-a). En chauffant, la taille des amas augmente (cf. Figure 19-b). La topographie après le recuit est inchangée par rapport à celle à 100°C (cf. Figure 19-c). Comme cela a été observé pour les films de [Ni(4dopedt)$_2$], la topographie du film évolue après le recuit du fait de la métastabilité du [Ni(4dopedt)$_2$]. En effet, des fibres apparaissent, et les amas restent présents (cf. Figure 19-d).

Après un traitement thermique qui modifie seulement le [Ni(4dopedt)$_2$], des fibrilles apparaissent ce qui confirme l'hypothèse qu'elles sont constituées principalement de [Ni(4dopedt)$_2$]. D'après la DSC du mélange, les transitions de phase de [Ni(4dodpedt)$_2$] semblent ne pas être influencées par la P3HT et peuvent potentiellement subir une ségrégation pour former des domaines indépendants, pouvant être à l'origine de la formation de ces fibrilles.

### *4.4.2 Etude du film de 60 nm d'épaisseur*

La figure 20 représente l'évolution *in-situ* de la topographie de surface d'un film du mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 60 nm d'épaisseur au cours des différentes phases du recuit thermique au sein de l'AFM.

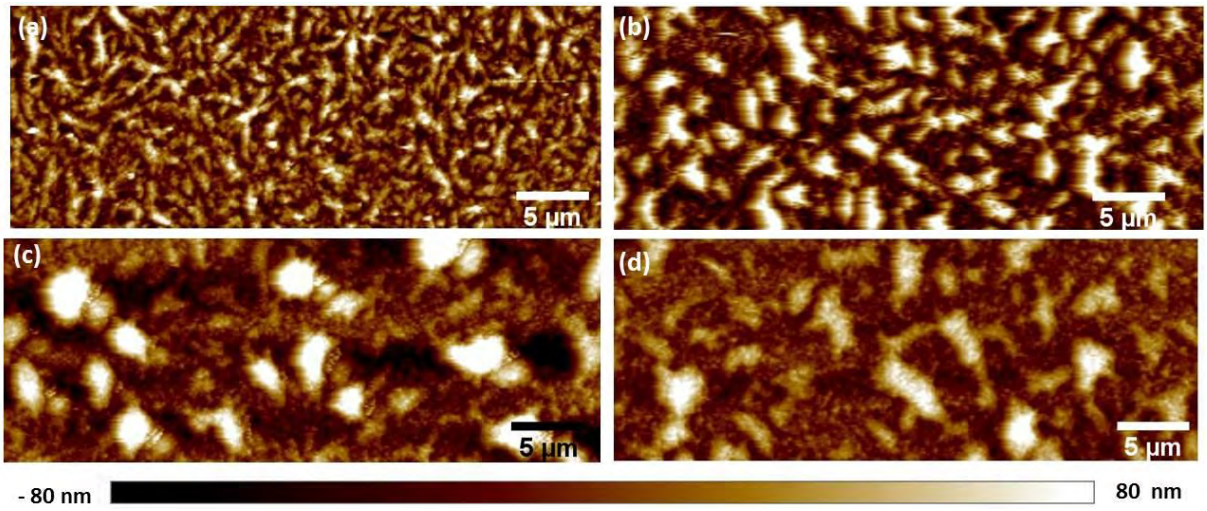



**Figure 20 : images (40 µm x 15 µm) de la topographie de surface en AFM mode Tapping des films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 60 nm d'épaisseur (a) à température ambiante, (b) pendant le recuit à 100°C, (c) après recuit et retour à température ambiante, et (d) sept jours après le recuit et retour à température ambiante**

Comme cela a été observé précédemment, le film de 60 nm d'épaisseur ne présente pas la même topographie que celui de 20 nm d'épaisseur. Le film de 60 nm d'épaisseur présente une structure moins homogène que le film de 20 nm d'épaisseur, avec ce qui ressemble à des petits paquets de fibres courtes (cf. Figure 20-a). Lors du recuit, un comportement similaire au film de 20 nm d'épaisseur est observé avec la formation d'amas qui grossissent (cf. Figure 20-b). De même, le film présente un comportement métastable quelques temps après le recuit. Bien que les figures 20-c et 20-d présentent une topographie très proche, la formation des fibres observée pour le film 20 nm d'épaisseur (cf. figure 19-d) a également lieu. En effet, à plus petite échelle, des fibres sont observables entre les agrégats quelques jours après le recuit (cf. Figure 21).

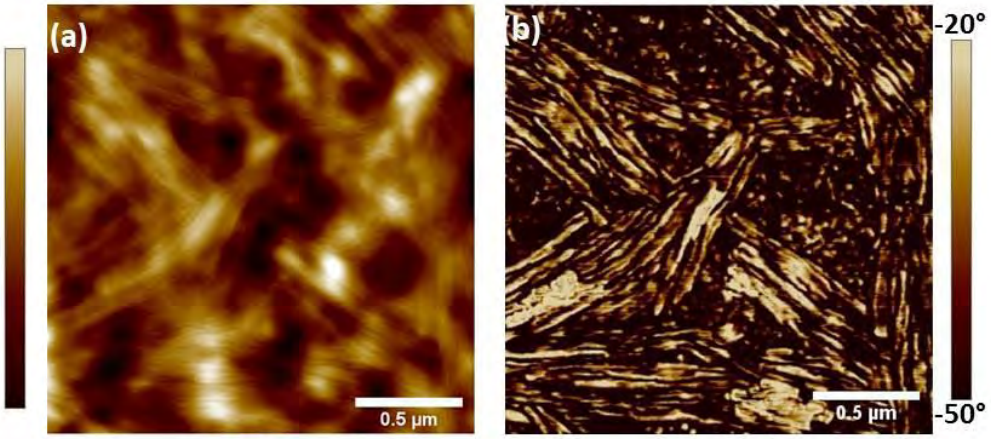



**Figure 21 : image AFM (2 µm x 2 µm) (a) de la topographies et (b) image de phase de la surface en AFM mode Tapping du film P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 60 nm d'épaisseur sept jours après le recuit à température ambiante**

### *4.4.3 Conclusions concernant l'effet de l'épaisseur*

La figure 22 compare l'évolution de la rugosité moyenne de la surface pour les différentes épaisseurs de film de mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 pendant (cf. Figure 22-a) et après le recuit (cf. Figure 22-b).

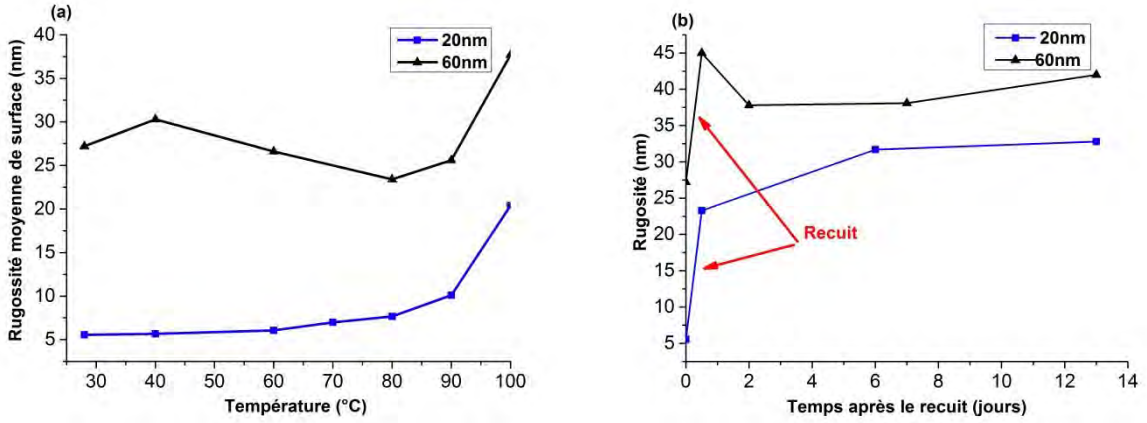



**Figure 22 : évolution (a) de la rugosité de surface des mélanges lors du recuit thermique et suivi (b) de l'évolution de la rugosité dans le temps pour les films de 20 nm et 60 nm d'épaisseur**

L'évolution de la rugosité de surface des films de 20 et 60 nm d'épaisseur est similaire, bien que cinq fois plus faible pour celui de 20 nm traduisant la plus grande homogénéité de la surface du film fin. Dans les deux cas, à partir de la température de transition en mésophase CLC (84°C environ) du [Ni(4dopedt)$_2$], la rugosité de surface augmente (cf. Figure 22-a).

Après le recuit (cf. Figure 22-b), dans le cas du film de 20 nm d'épaisseur, la rugosité de la surface augmente. Cela s'explique par la formation des fibres et le grossissement des amas favorisés par le recuit. Dans le cas du film de 60 nm d'épaisseur après le recuit (cf. Figure 22-b), la rugosité de surface diminue légèrement.

Cette première étude par recuit *in-situ* au sein de l'AFM a permis de mettre en évidence deux points importants. Le premier est la nécessité d'étudier les films quelques jours après le traitement thermique du fait de la métastabilité du [Ni(4dopedt)$_2$]. Le deuxième est la nécessité d'étudier séparément les films fins et les films épais car la topographie de surface est fortement modifiée par le traitement thermique pour les premiers ce qui n'est pas le cas pour les seconds.

## 5. Influence de traitement thermique sur la morphologie et les propriétés des mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$]

Dans la partie 4, il a été observé que le recuit à 100°C modifie uniquement l'organisation du [Ni(4dopedt)$_2$], ce qui implique un changement de topographie pour le mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] (apparition de fibres). L'objectif de cette partie est d'étudier plus en détail l'impact de ce recuit sur les propriétés du P3HT au sein des mélanges. Pour cela, nous allons étudier l'impact du recuit à 100°C comme précédemment et d'un deuxième recuit à 150°C qui est classiquement utilisé pour améliorer l'organisation du P3HT[3,10]. Les recuits ne seront plus faits *in-situ* dans l'AFM mais en boîte à gant suivant le protocole détaillé dans la partie expérimentale (partie 2.4.2).

Etant donné la forte influence de l'épaisseur sur les propriétés et l'organisation du P3HT, deux familles de films seront étudiées : des films fins (épaisseur inférieure à 50 nm) et des films épais (épaisseur supérieure à 150 nm).

Afin de mettre en évidence l'influence des recuits sur l'organisation du P3HT, ces films ont été étudiés par AFM, C-AFM, spectroscopie Raman et absorption UV-visible.

### 5.1 Etude des films fins (épaisseur < 50 nm)

#### *5.1.1 Etude de film de P3HT pur*

##### 5.1.1.1 Etude de la topographie de surface

La figure 23 compare les topographies de surface obtenues pour des films de P3HT de 50 nm d'épaisseur avant et après les différents recuits selon le protocole décrit en partie expérimentale.

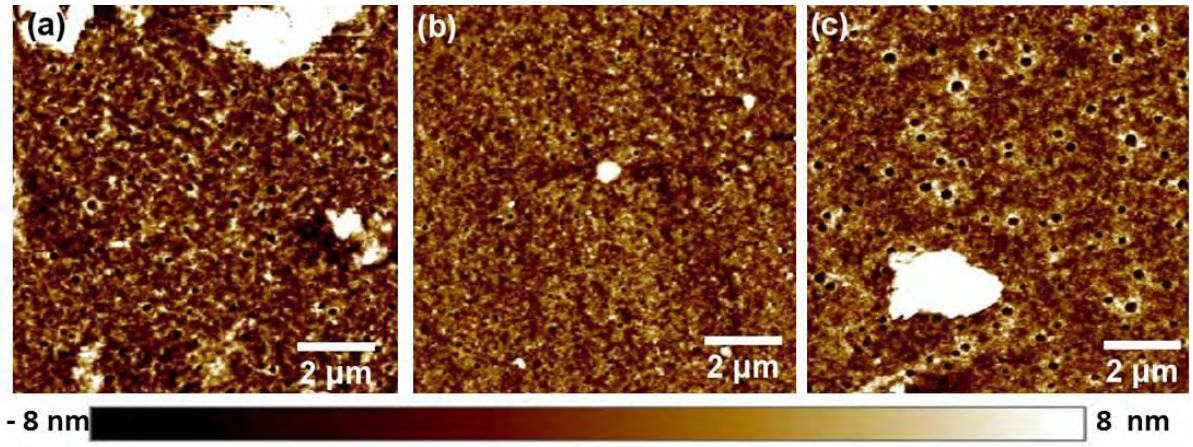



**Figure 23 : images (10 µm x 10 µm) en mode Tapping de la topographie de surface des films P3HT de 50 nm d'épaisseur (a) non recuit, (b) recuit à 100°C et (c) recuit à 150°C**

Le Tableau 5 présente les valeurs de rugosité de surface et de l'épaisseur des films présentés dans la figure 23.

**Tableau 5: rugosités de surface (10 µm x 10 µm) et épaisseurs des films de P3HT présentés dans la figure 23**

| Films | Traitement | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|---|
| **a** | **Non Recuit** | 50 ± 10 | 7,9 | 5,2 |
| **b** | **Recuit 100°C** | 50 ± 5 | 2,4 | 1,7 |
| **c** | **Recuit 150°C** | 55 ± 5 | 5,5 | 3,6 |

Les films de P3HT recuits et non recuits présentent une topographie semblable avec une surface homogène et des rugosités de surface faibles. Les recuits ne semblent pas avoir modifié la topographie, bien que la rugosité de surface soit légèrement plus faible après recuit (cf. Tableau 5).

### 5.1.1.2 Etude par spectroscopie

Ces films ont été étudiés par spectroscopie Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (cf. Figure 24-a), et en spectroscopie d'absorption UV-visible (cf. Figure 24-b).

La figure 24-a compare les spectres Raman obtenus à différentes températures de recuit. Les spectres sont comparables à ceux obtenus précédemment montrant le mode de vibration symétrique des liaisons C-C à 1380 $cm^{-1}$, le mode de vibration symétrique des liaisons C=C à 1447 $cm^{-1}$ et une très faible bande due au désordre.

A partir de ces spectres Raman et par ajustement de la courbe avec trois gaussiennes, nous avons déterminé la FWHM du mode de vibration des liaisons C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ainsi que le rapport d'ordre dont les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 6.

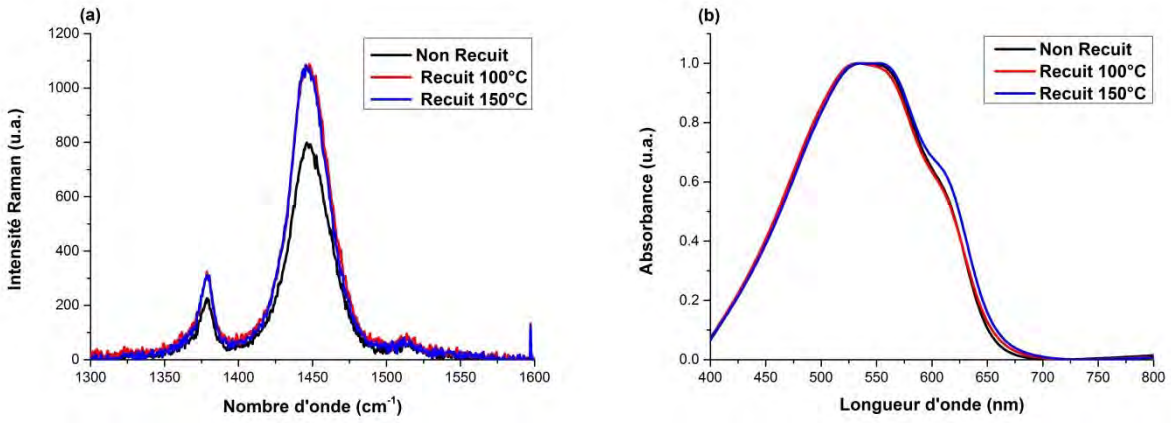



**Figure 24 : (a) spectres Raman des films de P3HT en excitation à 785 nm et (b) spectres normalisés d'absorption UV-visible des films de P3HTen fonction des recuits**

**Tableau 6: comparaison de la FWHM du pic à 1447 cm$^{-1}$, du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et du rapport d'ordre issus des spectres Raman (excitation à 785 nm) pour des films de P3HT d'épaisseur de 50 nm recuits à différentes températures**

| | **FWHM (pic 1447 cm$^{-1}$)** | $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ | **Rapport d'ordre (%)** |
|---|---|---|---|
| **Non recuit** | 26 ± 0,5 | 0,14 ± 0,01 | 41 ± 1 |
| **Recuit 100°C** | 25 ± 0,3 | 0,15 ± 0,01 | 41 ± 1 |
| **Recuit 150°C** | 25 ± 0,2 | 0,15 ± 0,01 | 46 ± 1 |

La position du pic du mode d'élongation symétrique C=C ne varie pas avec les recuits. Cependant, son intensité augmente après l'un ou l'autre des recuits (cf. Figure 24-a). Malgré cette augmentation, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et la FWHM ne varient pas. Le rapport d'ordre est identique pour le film non recuit et celui recuit à 100°C. Une amélioration de 5 % de ce rapport est constatée pour le recuit à 150°C. Les deux recuits n'ont donc que peu d'influence sur l'organisation des chaînes de P3HT.

Pour confirmer ces résultats, des mesures d'absorption électronique ont été réalisées et reportées sur la figure 24-b. Le film non recuit et celui recuit à 100°C présentent un spectre identique, alors que celui du film recuit à 150°C possède un épaulement à 605 nm légèrement plus marqué, caractéristique d'une meilleure cristallinité du P3HT. Ces observations viennent donc confirmer les résultats obtenus en spectroscopie Raman.

Au vu de ces résultats, le recuit à 100°C ne semble pas modifier l'organisation des chaînes de P3HT. Cela est conforme avec nos observations faites *in-situ* par AFM. En revanche, le recuit à 150°C influence légèrement l'organisation des chaînes de P3HT en film comme décrit dans la littérature[20].

### 5.1.1.3 Etude des propriétés de conduction locale

La figure 25 compare les topographies de surface et de courant pour des films de P3HT de 50 nm d'épaisseur et pour une tension appliquée de 2 V.

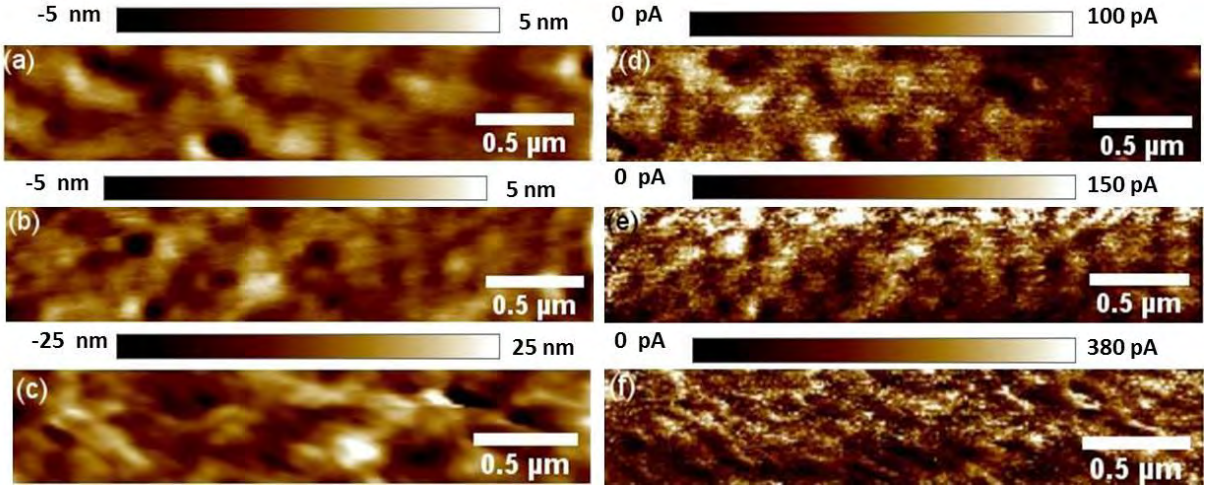



**Figure 25 : images C-AFM (3 µm x 0,6 µm) (a-b-c) de la topographie de surface et (d-e-f) de courants pour une tension appliquée de 2 V pour des films de P3HT de 50 nm d'épaisseur (a-d) non recuit, et (b-e) recuit à 100°C ou (c-f) à 150°C**

Le film non recuit possède une topographie de surface homogène (cf. Figure 25-a). La cartographie de courant est hétérogène pour ce film (cf. Figure 25-d), avec des zones de faible conduction (courants moyens de l'ordre de 15 pA) et des zones de forte conduction (courants de l'ordre de 110 pA). Ces zones de forte conduction correspondent à des vallées sur la topographie de surface et peuvent donc être liées à une augmentation de la surface de collection (la pointe touche les parois).

Le film recuit à 100°C présente également une topographie de surface homogène (cf. Figure 25-b). La cartographie de courant pour ce film (cf. Figure 25-e) est hétérogène, avec des zones de plus faible conduction (courants moyens de l'ordre de 40 pA) et des zones de forte conduction (courants de l'ordre de 150 pA). Ces zones de forte conduction peuvent également être attribuées à des vallées sur la topographie de surface.

Le film recuit à 150°C présente une topographie de surface homogène (cf. Figure 25-c). La cartographie de courant correspondante (cf. Figure 25-f) est également hétérogène mais présente des zones de forte et faible conduction de plus petites tailles (courants moyens respectivement de 30 et 350 pA). La taille des domaines assurant la conduction diminue quand la température de recuit augmente. Ainsi la conduction apparaît de plus en plus homogène sur la surface (augmentation de la proportion surfacique des zones conductrices). Une augmentation du courant collecté est alors constatée.

La figure 26 représente l'évolution du courant dans les zones conductrices en fonction du champ électrique appliqué.

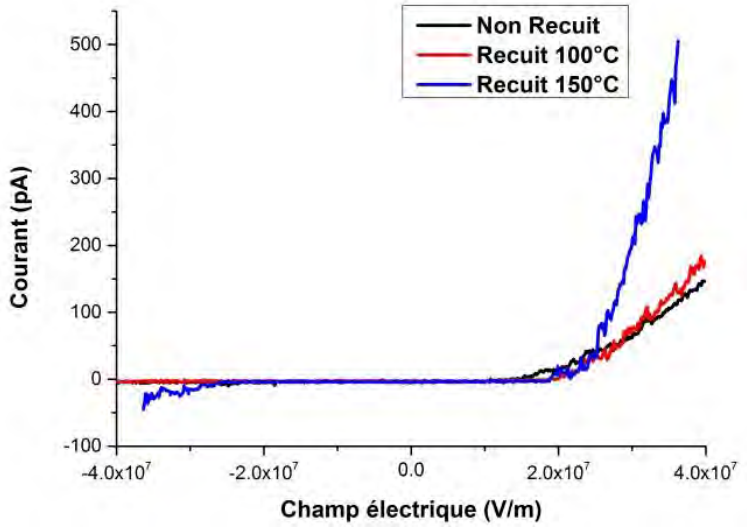



**Figure 26 : courbes I-E réalisées par C-AFM pour les échantillons de P3HT de 50 nm d'épaisseur non recuit, recuit à 100°C et recuit à 150°C**

La figure 26 montre que les caractéristiques I-E des films non recuit et recuit à 100 °C présentent un comportement similaire. La caractéristique I-E pour le film recuit à 150°C présente une importante augmentation du courant à valeur de champ électrique fixée.

En conclusion, le recuit à 100°C n'a aucune influence significative ni sur l'organisation des chaînes de P3HT, ni sur ses propriétés de conduction. En revanche, le recuit à 150°C affecte légèrement l'organisation des chaînes de P3HT ce qui se traduit par un niveau de courant plus important pour une valeur de champ électrique donnée.

### *5.1.2 Etude des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1*

#### 5.1.2.1 Etude de la topographie de surface

La figure 27 compare les topographies de surface obtenues pour des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur non recuit, et recuit à 100°C ou à 150°C selon le protocole en boites à gants décrit en partie expérimentale.

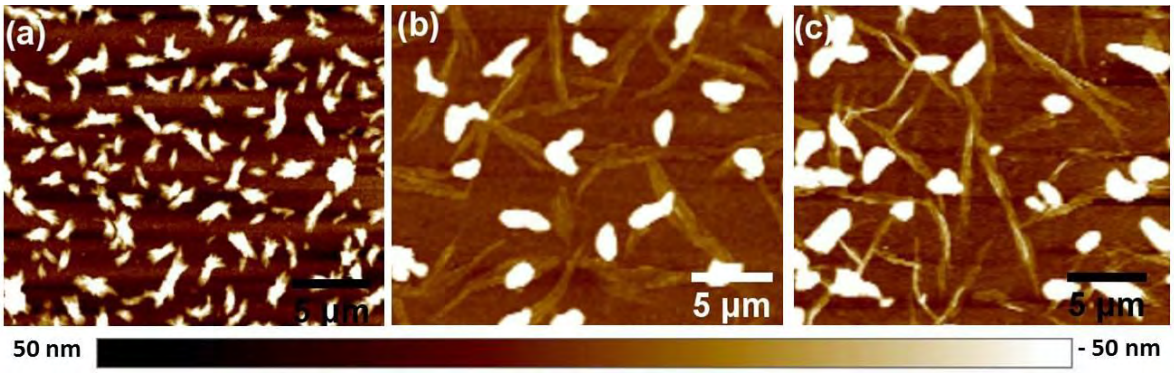



**Figure 27 : images AFM en mode Tapping (25 µm x 20 µm) de la topographie de la surface des films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur (a) non recuit, (b) recuit à 100°C et (c) recuit à 150°C**

Comme cela a été vu précédemment, le film non recuit de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur présente une matrice homogène avec des amas de courtes fibrilles. La topographie de surface des films est fortement modifiée par les différents recuits. En effet, pour le film recuit à 100°C, les amas de courtes fibrilles disparaissent pour donner naissance à de longues fibres (10 µm de long par rapport aux amas de fibrilles de 5 µm maximum pour le film non recuit), ainsi qu'à des amas désordonnés. Cet effet avait déjà été observé lors du recuit *in-situ*. Ces amas désordonnés ne semblent pas présenter la même forme que ceux présents avant le recuit (aucune fibrille visible à l'intérieur). Pour le film recuit à 150°C, la morphologie est similaire à celle du film recuit à 100°C, mais présente plus de fibres et d'amas désordonnés.

Le Tableau 7 résume les valeurs de rugosité de surface et de l'épaisseur des films dont la topographie est représentée sur la figure 27.

**Tableau 7 : rugosités de surface (40 µm x 20 µm) et épaisseurs des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 présentés dans la figure 27**

| Film | Traitement | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|---|
| **a** | **Non Recuit** | 20 ± 5 | 31,6 | 22,0 |
| **b** | **Recuit 100°C** | 20 ± 10 | 34,2 | 18,0 |
| **c** | **Recuit 150°C** | 25 ± 5 | 35,5 | 23,1 |

Malgré la forte modification des topographies de surface par les recuits, les rugosités de surface (Ra) restent quasi-constantes. On observe cependant, une légère augmentation de Rq qui peut s'expliquer par la présence des amas et des grandes fibres.

### 5.1.2.2 Etude par spectroscopie

Ces films ont été étudiés par spectroscopie Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (cf. Figure 28-a), et en spectroscopie d'absorption UV-visible (cf. Figure 28-b).

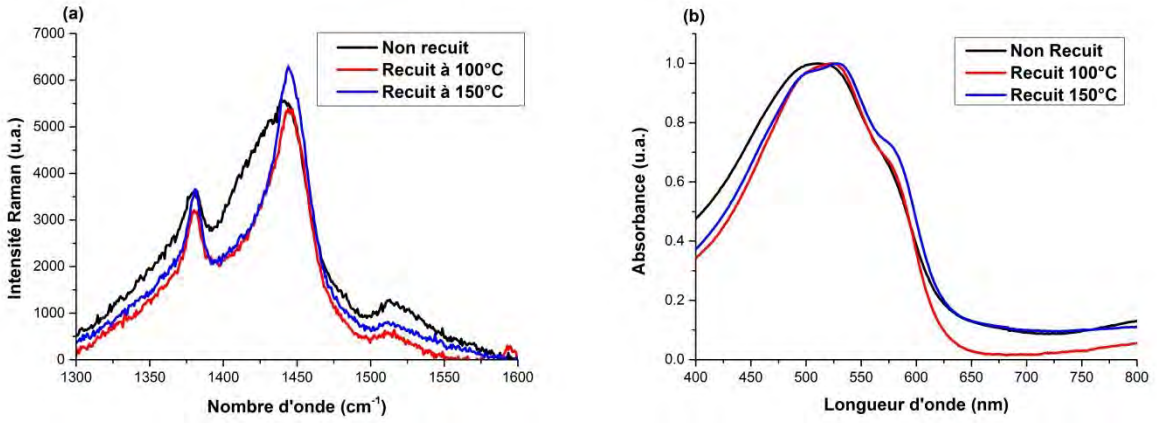



**Figure 28 : (a) spectres Raman en excitation à 785 nm et (b) spectres normalisés d'absorption UV-visible des films de 20 nm d'épaisseur non recuit, recuit à 100°C et 150°C de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] ] 1:1**

La figure 28-a compare les spectres Raman obtenus sur des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur pour différents recuits. Le film non recuit présente des pics mal définis ainsi qu'une large contribution de la bande de désordre. Après recuit, les pics sont mieux définis et l'intensité de la bande de désordre diminue fortement.

A partir de l'ajustement à trois gaussiennes de ces spectres Raman, nous avons calculé la FWHM du mode de vibration des liaisons C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ainsi que le rapport d'ordre dont les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 8.

**Tableau 8 : comparaison de la FWHM du pic à 1440 cm$^{-1}$, du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et du rapport d'ordre issus des spectres Raman en excitation à 785 nm pour différents films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 d'épaisseur de 20 nm ayant subi différents recuits**

| | Position du mode d'élongation symétrique C=C (cm$^{-1}$) | FWHM (cm$^{-1}$) | $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ | Rapport d'ordre (%) |
|---|---|---|---|---|
| **Non recuit** | 1438 ± 1 | 36 ± 0,2 | 0,12 ± 0,01 | 21 ± 5 |
| **Recuit 100°C** | 1444 ± 1 | 30 ± 0,3 | 0,12 ± 0,01 | 29 ± 6 |
| **Recuit 150°C** | 1445 ± 1 | 26 ± 0,1 | 0,14 ± 0,01 | 27 ± 1 |

Le film non recuit présente une FWHM importante de 36 cm$^{-1}$, ainsi qu'une forte contribution de la bande de désordre qui implique un rapport d'ordre faible de 21 %.

Après recuit à 100°C, les pics sont mieux définis, ce qui se traduit par une diminution de la bande de désordre, un décalage du mode d'élongation symétrique C=C de 6 cm$^{-1}$ vers les forts nombres d'onde, une diminution de la FWHM de 6 cm$^{-1}$, et un rapport d'ordre qui augmente de 9 %. Cependant, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ne varie pas. Le recuit à 100°C améliore donc l'ordre du P3HT en mélange.

Le recuit à 150°C améliore d'avantage l'ordre du P3HT. En effet, par rapport au film non recuit, la position du mode d'élongation symétrique C=C se décale de 7 $cm^{-1}$ vers les forts nombres d'onde, la FWHM de ce mode diminue de 10 $cm^{-1}$ et le rapport d'ordre augmente de 6 %. De plus, ce recuit présente une augmentation du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$, et par conséquent une amélioration de la planéité du P3HT.

Une augmentation de l'organisation des chaînes de P3HT dans le mélange est donc constatée avec les recuits thermiques par spectroscopie Raman. Une amélioration plus importante de l'ordre est obtenue avec un recuit à 150°C.

La figure 28-b compare les spectres d'absorption UV-visible obtenus pour ces mêmes films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1. Les spectres viennent confirmer les observations faites en spectroscopie Raman. En effet, les spectres d'absorption électronique des films recuits présentent un léger décalage bathochrome de leur maximum d'absorption, qui traduit une augmentation de la longueur de conjugaison. De plus, le film du recuit à 150°C présente une structure fine plus marquée avec un épaulement à 605 nm, caractéristique d'un P3HT plus cristallin.

En conclusion pour les films les plus fins fortement désordonnés après dépôt, les recuits améliorent l'ordre du P3HT dans les mélanges. Une amélioration de l'ordre plus importante est constatée lors d'un recuit à 150°C par rapport à un recuit à 100°C.

#### 5.1.2.3 Etude des propriétés de conduction locale

La figure 29 compare les topographies de surface aux cartographies de courant pour des échantillons de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur lorsque qu'une tension de 2V est appliquée sur l'ITO.

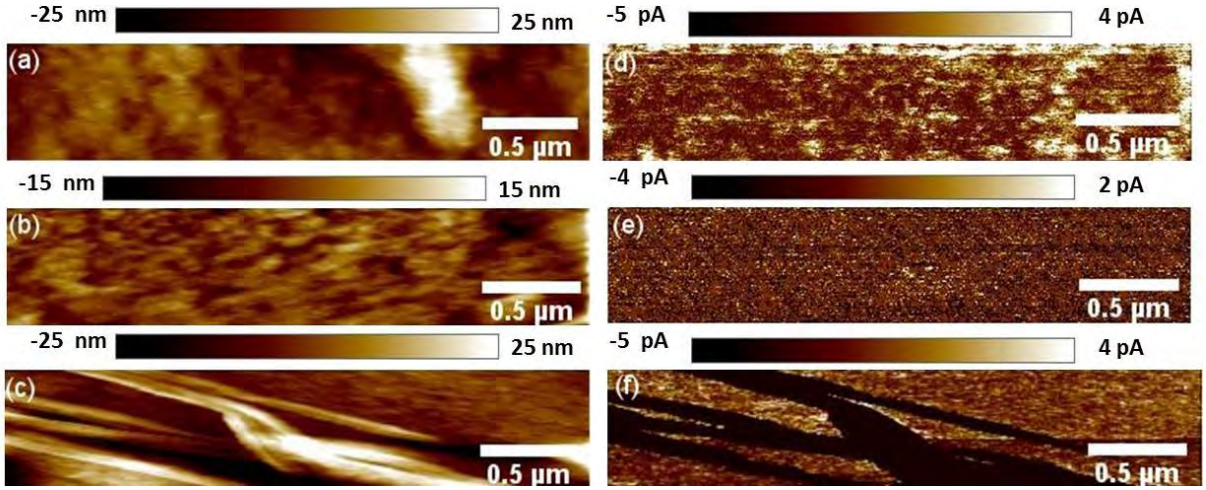



**Figure 29 : images C-AFM ( 3 µm x 0,6 µm) (a-b-c) de la topographie de surface et (d-e-f) de courant pour une tension appliquée de 2 V pour les échantillons de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur (a-d) non recuit, et (b-e) recuit à 100°C ou (c-f) à 150°C**

Comme nous l'avons vu dans la partie 3, les films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur non recuit (cf. Figures 29-a et 29-d) présentent un courant hétérogène sur l'ensemble de leur matrice, avec des zones de très faible conduction (courant moyen de l'ordre de 1 pA) et des zones de plus forte conduction (courants de l'ordre de 5 pA). Les courants restent cependant très faibles sur l'ensemble de la surface. Il est à noter que les amas composés de fibres courtes de [Ni(4dopedt)$_2$] (non observable sur les figure 29-a et 29-d) ne conduisent pas les trous.

Le film recuit à 100°C (cf. Figures 29-b et 29-e) présente une topographie de surface homogène et des courants homogènes et très faibles sur l'ensemble de sa surface (mesures réalisées dans la matrice). Malgré de nombreuses mesures, le même comportement est observé pour ce film, il est possible que ce film ait été détérioré. Pour la suite, les résultats en C-AFM ne seront pas considérés pour ce film.

Le film recuit à 150°C présente une topographie de surface (cf. Figure 29-c) avec de longues fibres dans une matrice homogène. La cartographie de courant correspondante (cf. Figure 29-f) montre que les fibres ne conduisent pas et sont donc sûrement composées de [Ni(4dopedt)$_2$]. La matrice présente un courant relativement homogène dont la valeur moyenne est de l'ordre de 20 pA.

Pour obtenir, plus d'informations sur les fibres et les amas formés lors du recuit, la figure 30 présente la mesure de la topographie de surface et de courant pour le film de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] recuit à 150°C avec une tension appliquée croissante.

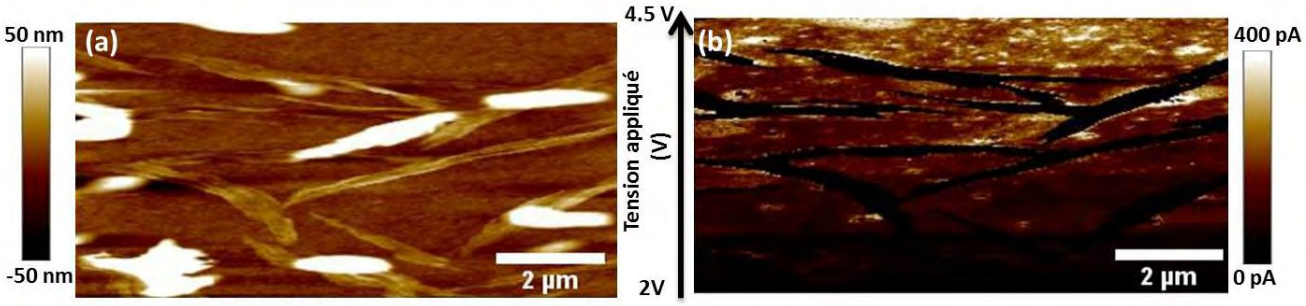



**Figure 30: image (10 µm x 5 µm) (a) de la topographie de surface et (b) de courant pour le film de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur avec une tension appliquée qui augmente de 0,5V/µm entre 2 V et 4,5 V**

La figure 30 confirme que les fibres observées sont non conductrices et donc composées de [Ni(4dopedt)$_2$] (cf. Figures 29-c et 29-f). Elle montre également que la nature des amas désordonnés formés lors du recuit n'est pas la même que celle des amas de fibrilles observés avant recuit (cf. Figure 14). En effet, les amas désordonnés observés sur cette figure conduisent de la même manière que la matrice, alors que les amas de fibrilles ne conduisent pas. On peut supposer que ces amas désordonnés sont de même nature que la matrice, un mélange homogène de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$].

Bien que les analyses de C-AFM ne soient pas significatives pour le film recuit à 100°C, au vu de sa topographie de surface et des résultats obtenus en spectroscopie, il est possible que le film recuit à 100°C présente un comportement similaire à celui recuit à 150°C.

Du fait de la forte hétérogénéité des mélanges, les courbes I-E ont donc été tracées point par point à partir des valeurs des courants dans les zones les plus conductrices de la matrice à partir des cartographies de courant (cf. Figure 31). Ces caractéristiques I-E ne prennent donc pas en considération les zones non conductrices (amas de fibrilles et fibres).

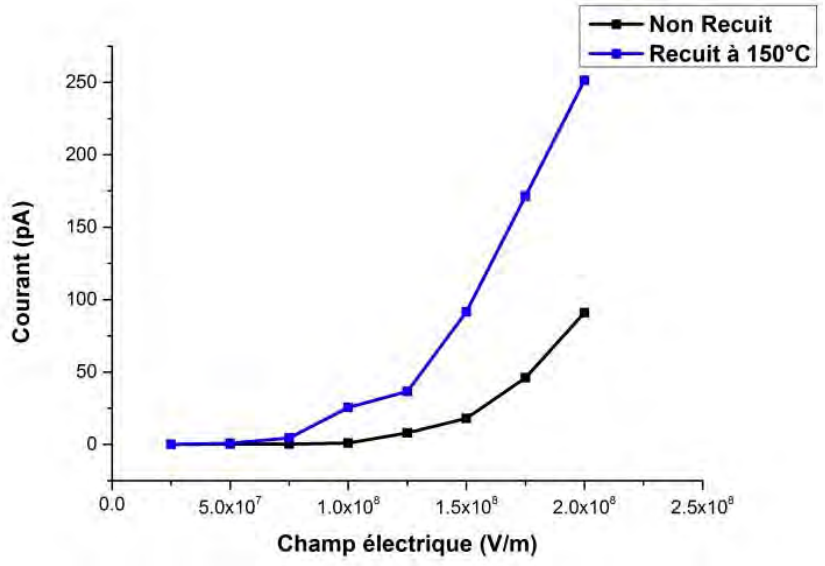



**Figure 31 : courbes I-E pour les films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 20 nm d'épaisseur en fonction de différents recuits**

La figure 31 montre que le comportement des caractéristiques I-E est similaire avant et après recuit. A valeur de champ électrique fixée, une augmentation importante du courant collecté est observée après le recuit à 150°C. Cette amélioration du courant peut être attribuable à l'amélioration de l'ordre des chaînes de P3HT dans le film.

Du fait des recuits, la morphologie des films fins de mélanges est fortement modifiée par l'apparition de longues fibres non conductrices et d'amas désordonnés dans la matrice. Ces changements s'accompagnent d'une amélioration de l'ordre des chaînes de P3HT qui induit une augmentation de la conduction dans les domaines de P3HT (matrice et amas désordonnés).

### *5.2.3 Conclusion concernant l'influence des recuits thermiques sur P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en films fins*

Nous avons vu que les recuits thermiques ne modifient pas la topographie de surface des films de P3HT, mais que ces derniers modifient complétement la topographie des mélanges. En effet, ces recuits entraînent la disparition des amas de fibrilles et la formation d'amas désordonnés et de longues fibres de [Ni(4dopedt)$_2$] pour les films de mélange. Les agrégats désordonnés ainsi formés sont de nature différente des amas de fibrilles.

D'un point de vue organisation du P3HT, les mesures de spectroscopie Raman et d'absorption ont montré que le recuit à 100°C ne modifie pas l'organisation des chaînes pour le film pur. En revanche, le recuit à 150°C améliore l'organisation des chaînes de P3HT. En mélange, il a

été constaté que pour les films fins fortement désordonnés après dépôt, les recuits améliorent l'ordre des chaînes de P3HT dans les mélanges. Toutefois, bien que le recuit à 150°C améliore plus fortement l'organisation des chaînes de P3HT dans le mélange, le pourcentage d'ordre reste inférieur à celui des chaînes dans les films de P3HT purs.

Concernant les propriétés de conduction, l'influence des recuits est importante pour le P3HT pur ou en mélange. A valeur de champ électrique fixée, une augmentation du courant est observée après recuit à 150°C. Cette augmentation peut être reliée à l'amélioration de l'ordre des chaînes de P3HT. Cependant à valeur de champ fixée, bien qu'une augmentation du courant soit observée en mélange, son niveau reste inférieur à celui dans le matériau pur. Plusieurs hypothèses sont possibles, soit du fait que l'ordre reste inférieure en mélange, soit la formation des longues fibres de [Ni(4dopedt)$_2$] en surface et potentiellement en volume limitent la conduction. En effet, ces longues fibres de [Ni(4dopedt)$_2$] ne conduisent pas les trous et par conséquent viennent limiter les chemins de percolation entre les électrodes.

Dans cette partie nous avons montré que les recuits thermiques de films minces de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] influençaient organisation des chaînes de P3HT et les propriétés électriques du film de façon différentes. Dans la suite nous allons nous intéresser à l'influence du recuit thermique sur ces mêmes propriétés pour films plus épais.

## 5.2 Etude des films épais (épaisseur > 150 nm)

Comme nous l'avons observé précédemment pour des films d'épaisseur importante, l'organisation du P3HT en mélange est similaire à celle du P3HT pur. L'objectif de cette partie est donc d'étudier, l'influence des recuits thermiques sur des films d'épaisseur plus importante.

### *5.2.1 Etude du P3HT pur*

#### 5.2.1.1 Etude de la topographie de surface

La figure 32 compare les topographies de surface obtenues pour des films de P3HT d'épaisseur de l'ordre de 200 nm en fonction de différentes températures de recuit selon le protocole en boites à gants décrit dans la partie expérimentale. Le Tableau 9 résume les valeurs de rugosités de surface et d'épaisseurs mesurées pour ces mêmes films.

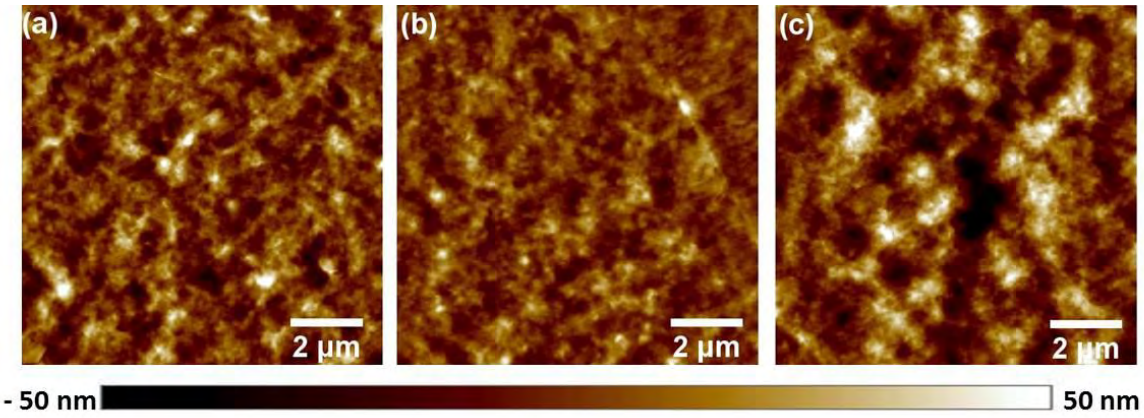



**Figure 32 : images AFM en mode Tapping (10 µm x 10µm) de la topographie de la surface des films de P3HT de 200 nm d'épaisseur (a) non recuit, (b) recuit à 100°C et (c) recuit à 150°C**

**Tableau 9 : rugosités de surface (10 µm x 10 µm) et épaisseurs des films de P3HT présentés dans la figure 32**

| Film | Traitement | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|---|
| **a** | **Non Recuit** | 200 ± 15 | 12,2 | 9,6 |
| **b** | **Recuit à 100°C** | 230 ± 15 | 16 | 12,5 |
| **c** | **Recuit à 150°C** | 180 ± 5 | 9,9 | 7,8 |

Comme observé pour les films plus fins, les films de P3HT recuits et non recuits présentent une topographie semblable avec une surface homogène et des rugosités de surface faibles. Les recuits ne semblent pas modifier la topographie de surface. On peut constater que le film recuit à 100°C est plus épais que les autres.

### 5.2.1.2 Etude par spectroscopie

Ces films ont été étudiés par spectroscopie Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (cf. Figure 33-a), et en spectroscopie d'absorption UV-visible (cf. Figure 33-b).

La figure 33-a présente les spectres Raman obtenus. Les spectres sont comparables à ceux obtenus précédemment avec le mode de vibration symétrique des liaisons C-C à 1380 $cm^{-1}$, le mode de vibration symétrique des liaisons C=C à 1447 $cm^{-1}$ et une très faible bande de désordre.

A partir d'ajustement à trois gaussiennes de ces spectres Raman, nous avons déterminé la FWHM du mode de vibration des liaisons C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ainsi que le rapport d'ordre et résumé les résultats dans le Tableau 10.

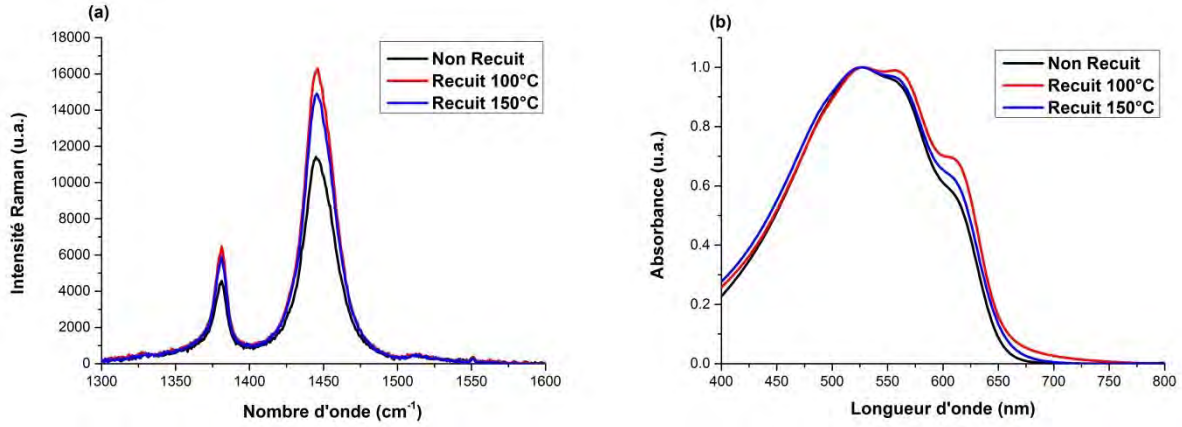



**Figure 33 : (a) spectres Raman avec une excitation à 785 nm et (b) spectres normalisés d'absorption UV-visible des films de P3HT de 200 nm d'épaisseur environ en fonction des recuits**

**Tableau 10 : comparaison de la FWHM du pic à 1447 cm$^{-1}$, du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et du rapport d'ordre issus des spectres Raman en excitation à 785 nm pour différents films de P3HT d'épaisseur de 200 nm**

| | **FWHM (pic 1447 cm$^{-1}$)** | $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ | **Rapport d'ordre (%)** |
|---|---|---|---|
| **Non recuit** | 25 ± 0,05 | 0,14 ± 0,01 | 63 ± 2 |
| **Recuit 100°C** | 24 ± 0,01 | 0,14 ± 0,01 | 65 ± 1 |
| **Recuit 150°C** | 24 ± 0,2 | 0,14 ± 0,01 | 64 ± 1 |

Les recuits induisent une augmentation de l'intensité des pics, et une diminution de la FWHM de 1 cm$^{-1}$ (non significative par rapport à la résolution spectrale). En revanche, la position du pic du mode d'élongation symétrique C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et le rapport d'ordre ne varient pas. Par conséquent, les différents recuits n'ont pas de réelle influence sur l'organisation des chaînes de P3HT.

Pour confirmer ces résultats, des mesures d'absorption ont été réalisées et reportées sur la figure 33-b. Bien qu'une structure fine soit observable sur le spectre non recuit et recuit à 150°C, le spectre du film recuit à 100°C présente une structure fine plus marquée.

Au vu des résultats en spectroscopie Raman, cette structure fine plus marquée par rapport aux autres films est étonnante. Une hypothèse pour l'expliquer peut être son épaisseur plus importante (respectivement 30 et 50 nm par rapport au non recuit et au recuit à 150°C). En effet, comme nous l'avons vu dans la première partie, une augmentation de l'épaisseur tend à favoriser l'organisation des chaînes de P3HT.

Les recuits sur les films épais de P3HT pur ne semblent pas améliorer l'organisation des chaînes de P3HT en film.

### 5.2.1.3 Etude des propriétés de conduction locale

La figure 34 compare les topographies de surface et de courant pour des échantillons de P3HT d'environ 200 nm d'épaisseur pour une tension appliquée de 2 V.

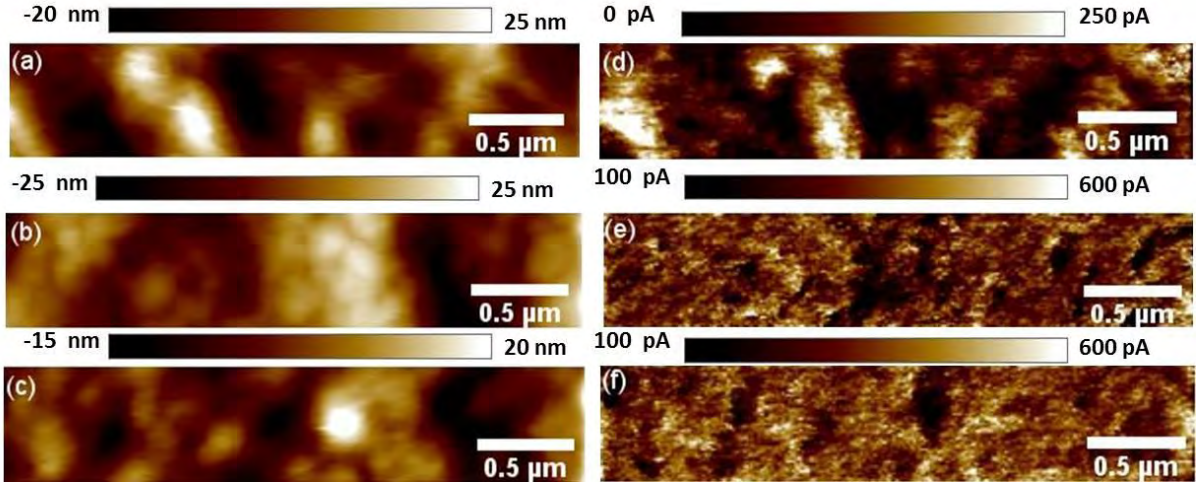



**Figure 34 : image C-AFM ( 3 µm x 0,6 µm) (a-b-c) de la cartographie de surface et (d-e-f) de courant pour une tension appliquée de 2 V pour les films de P3HT de 200 nm d'épaisseur environ (a-d) non recuit, et (b-e) recuit à 100°C ou (c-f) à 150°C**

Les trois films étudiés présentent une topographie de surface similaire (cf. Figures 32, 34-a, 34-b et 34-c).

Le film non recuit (cf. Figure 34-d) présente une cartographie de courant relativement inhomogène avec des zones de forte conduction (courant moyen de l'ordre de 200 pA), ainsi que des zones de plus faible conduction (courant moyen de l'ordre de 50 pA). Les zones de forte conduction correspondent aux points de plus haute altitude sur la topographie.

Le film recuit à 100°C présente une cartographie des courants (cf. Figure 34-e) avec des zones de forte conduction (courant moyen de l'ordre de 600 pA), ainsi que des zones de plus faible conduction (courant moyen de l'ordre de 150 pA). La taille de ces zones est cependant plus petite (de la taille d'une centaine de nanomètres).

Le film recuit à 150°C présente des courants (cf. Figure 34-f) avec des zones de forte conduction (courant moyen de l'ordre de 600 pA), ainsi que des zones de plus faible conduction (courant moyen de l'ordre de 150 pA). La taille de ces zones est comparable à celles du film recuit à 100°C (environ 150 nm).

La figure 35 représente l'évolution du courant en fonction du champ électrique appliqué. Les courbes I-E ont été réalisées dans les zones du P3HT qui conduisent.

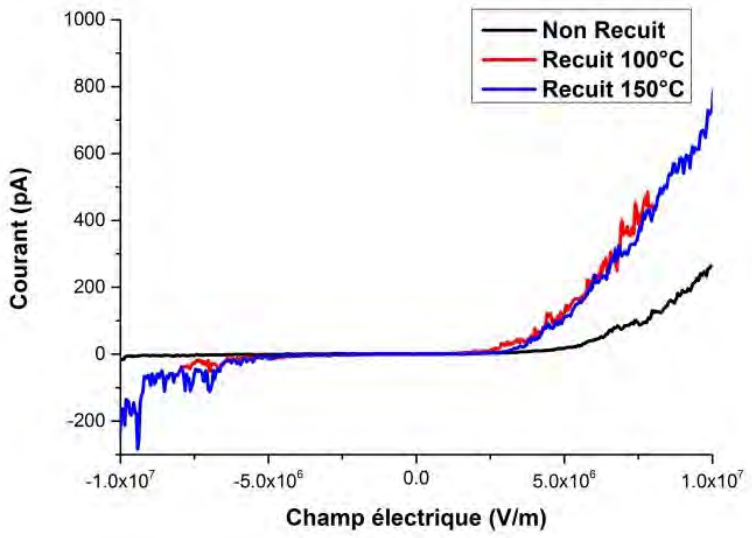



**Figure 35 : courbes I-E réalisé par C-AFM pour les échantillons de P3HT de 200 nm d'épaisseur environ en fonction de la température de recuit**

Les caractéristiques I-E des films recuits présentent des courants similaires et d'intensités plus élevées que pour le film non recuit à une valeur du champ électrique fixée.

Au vu des résultats obtenus en spectroscopie Raman, cette augmentation du courant après recuit ne peut pas être attribuée à l'amélioration de l'ordre des chaînes de P3HT dans le film. Il y a donc des paramètres autres que l'organisation des chaînes de P3HT qui influencent la conduction. Une hypothèse possible est que le film non recuit et les films recuits contiennent la même quantité relative de P3HT organisé mais que l'organisation spatiale des domaines organisés est différente. Par exemple, on peut supposer que le film non recuit possède des domaines organisés plus grands, alors que les films recuits présentent plus de petits domaines organisés avec une meilleure percolation des charges dans le film. Cette étude de conduction locale permet dans ce cas précis de mettre en évidence des phénomènes à l'échelle nanométrique non révélés par spectroscopie.

### *5.2.2 Etude de films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1*

#### 5.2.2.1 Etude de la topographie de surface

La figure 36 compare les topographies de surface obtenues pour des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 d'épaisseur de l'ordre de 150 nm pour différents recuits selon le protocole en boites à gants décrit en partie expérimentale. Le Tableau 11 résume les valeurs de rugosités de surface et d'épaisseurs mesurées pour les films présentés dans la figure 36.

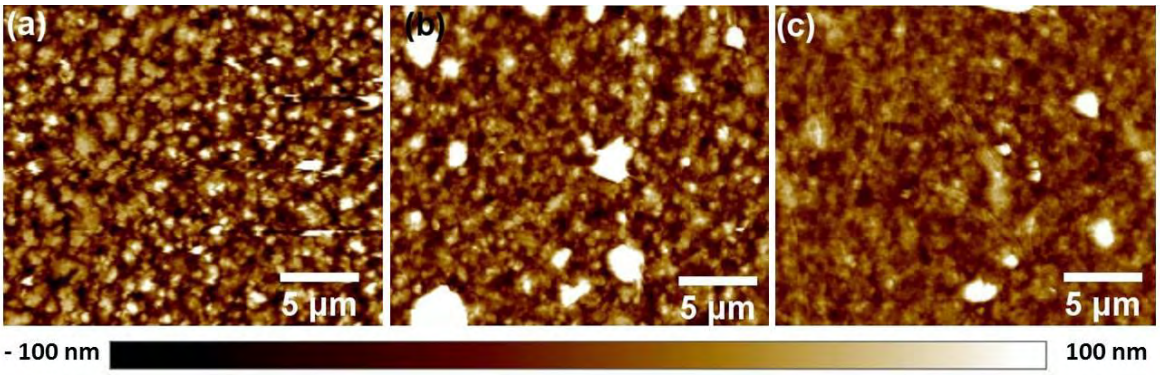



**Figure 36 : images AFM en mode Tapping (25 µm x 20 µm) de la topographie de la surfaces des films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 150 nm d'épaisseur (a) non recuit, (b) recuit à 100°C et (c) recuit à 150°C**

**Tableau 11 : rugosités de surface (40 µm x 20 µm) et épaisseurs des films de P3HT:[Ni(4dopedt)2] 1:1 présentés dans la figure 36**

| Film | Traitement | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|---|
| **a** | **Non Recuit** | 150 ± 20 | 37,8 | 29,4 |
| **b** | **Recuit à 100°C** | 150 ± 20 | 43,9 | 29,8 |
| **c** | **Recuit à 150°C** | 150 ± 20 | 25,4 | 18 |

Comme cela a été vu précédemment pour les films épais de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$], la topographie de surface est homogène et sans amas de fibrilles. Après recuit, la topographie de surface présente des amas désordonnés de taille importante, comme cela était le cas dans la partie précédente lors des recuits *in-situ*. De même, on observe la présence de fibres sur les films recuits bien que difficilement identifiable sur la figure 36-b. Les fibres sont cependant discernables pour le film recuit à 150°C sur la figure 36-c.

### 5.2.2.2 Etude par spectroscopie

Ces films ont été étudiés par spectroscopie Raman avec une longueur d'onde d'excitation de 785 nm (cf. Figure 37-a), et en spectroscopie d'absorption UV-visible (cf. Figure 37-b).

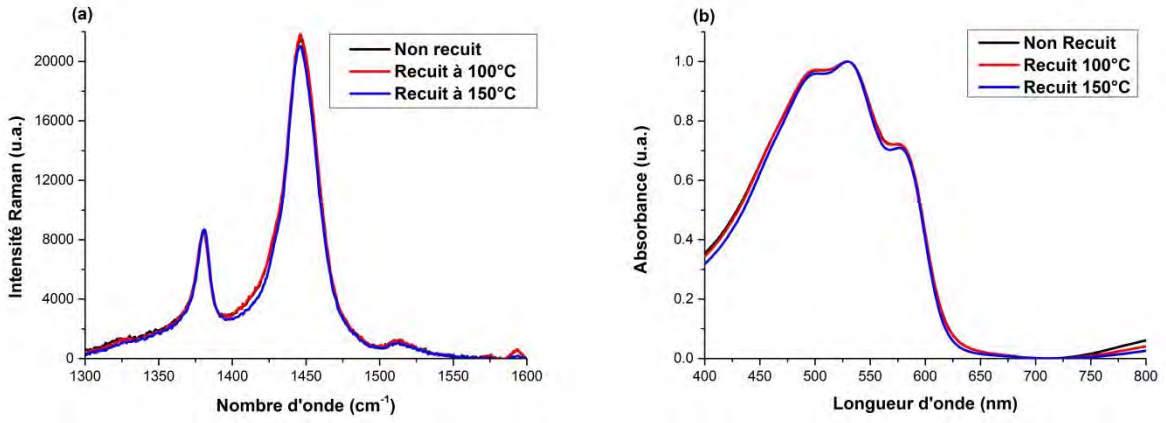



**Figure 37 : (a) spectres Raman en excitation à 785 nm et (b) spectres normalisés d'absorption UV-visible des films de 150 nm d'épaisseur de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en fonction du recuit**

La figure 37-a compare les spectres Raman obtenus pour des films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 150 nm d'épaisseur pour différents recuits. Ces trois films présentent un spectre similaire, avec des pics très bien définis.

A partir de l'ajustement à trois gaussiennes de ces spectres Raman, nous avons déterminé la FWHM du mode de vibration des liaisons C=C, le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ ainsi que le rapport d'ordre dont les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 12.

**Tableau 12 : comparaison de la FWHM du pic à 1447 cm$^{-1}$, du rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ et du rapport d'ordre issus des spectres Raman en excitation à 785 nm pour différents films recuits de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 150 nm d'épaisseur**

| | **Position du mode d'élongation symétrique C=C (cm$^{-1}$)** | **FWHM (pic 1447 cm$^{-1}$)** | $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ | **Rapport d'ordre (%)** |
|---|---|---|---|---|
| **Non recuit** | 1447 | 26 ± 0,3 | 0,12 ± 0,01 | 64 ± 3 |
| **Recuit à 100°C** | 1447 | 26 ± 0,2 | 0,12 ± 0,01 | 58 ± 3 |
| **Recuit à 150°C** | 1447 | 25 ± 0,4 | 0,13 ± 0,01 | 58 ± 2 |

D'après le Tableau 12, les recuits n'ont que peu d'influence sur les films épais de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$]. En effet, la position et la FWHM du mode d'élongation symétrique C=C, et le rapport $\frac{I_{C-C}}{I_{C=C}}$ sont constants avec les recuits et similaires aux valeurs mesurées pour films de P3HT épais (cf. Tableau 10). Une légère diminution du rapport d'ordre de 6 % est cependant observée avec les films recuits.

La figure 37-b compare les spectres d'absorption UV-visible obtenus pour ces mêmes films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] de 150 nm d'épaisseur. Ces spectres viennent confirmer les observations faites en Raman. En effet, ils ne sont pas influencés par les recuits.

De ces résultats, on constate que les recuits n'influencent pas l'ordre du P3HT dans les films épais de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1, qui présentent avant après recuit un ordre important et similaire à celui du P3HT en film épais.

#### 5.2.2.3 Etude des propriétés de conduction locale

La figure 38 compare les topographies de surface et de courant pour des échantillons de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 150 nm d'épaisseur lorsque qu'une tension de 2V est appliquée sur l'ITO. Les analyses des propriétés de conduction locale pour le film de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 de 150 nm recuit à 150°C sont manquantes, car ce dernier a été détérioré lors d'analyses complémentaires.

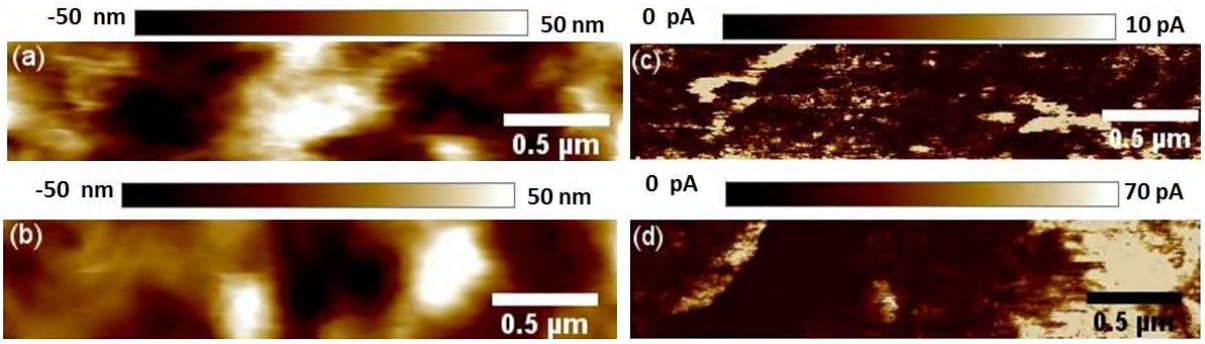



**Figure 38 : images C-AFM ( 3 µm x 0,6 µm) (a-b) de la cartographie de surface et (c-d) de courant pour une tension appliquée de 2 V pour les films de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 d'environ 150 nm d'épaisseur (a-c) non recuit, et (b-d) recuit à 100°C**

La figure 38-a montre que la topographie des films P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 est relativement hétérogène. Le film non recuit (cf. Figure 38-c) présente une cartographie de courant inhomogène (comme observée précédemment en figure 13-f) avec peu de zones conductrices (courant moyen de l'ordre de 150 pA), ainsi que beaucoup de zones de faible conduction (courant moyen de l'ordre de 10 pA).

Le film recuit à 100°C présente (cf. Figure 38-b) une topographie de surface avec une matrice homogène et la présence de quelques amas désordonnés. La cartographie de courant du film (cf. Figure 38-d) présente de larges zones de faible conduction (courant moyen de l'ordre de 5 pA) et des zones de forte conduction sur la droite de l'image (courants de l'ordre de 100 pA). Comme observé pour les films fins recuits, les amas désordonnés observables sur la figure 38-b conduisent de la même manière que la matrice et sont donc sûrement de la même composition que la matrice.

La figure 39 représente l'évolution du courant en fonction du champ électrique appliqué. Ces caractéristiques I-E ont donc été tracées à partir des valeurs des courants dans les zones les plus conductrices de la matrice.

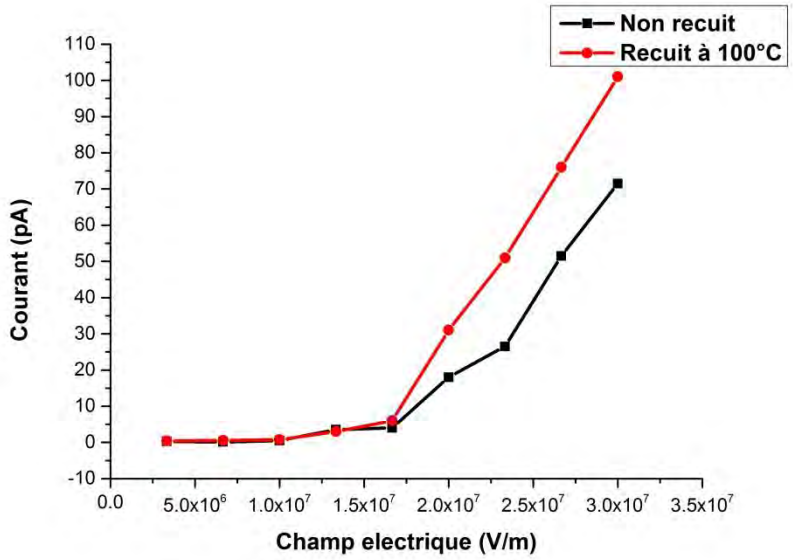



**Figure 39 : courbes I-E réalisées par C-AFM pour les échantillons de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 d'environ 150 nm d'épaisseur en fonction des recuits**

L'allure des courbes I-E est similaire avant et après recuit. L'augmentation du courant à champ fixé est observée après le recuit à 100°C n'est pas significative au vu de la dispersion en courant sur les cartographies de courant.

De l'ensemble de ces résultats, on constate que les recuits ne modifient pas les films épais de P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1.

### *5.2.3 Conclusion concernant l'influence des recuits thermiques sur le mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] 1:1 en films épais*

Les résultats précédents nous montrent que les recuits thermiques n'influencent que peu l'organisation des chaînes de P3HT dans les mélanges P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] en film épais.

D'un point de vue morphologie, alors que les recuits ne modifient pas la topographie de surface des films de P3HT, ces derniers modifient légèrement la morphologie des mélanges. Ces recuits amènent la formation d'amas de la matrice et de longues fibres de [Ni(4dopedt)$_2$].

D'un point de vue organisation du P3HT, les mesures de spectroscopie Raman et d'absorption UV-visible ont montré que les recuits ne modifiaient pas le P3HT seul ni en mélange, qui dans les deux cas possède un ordre similaire.

Concernant les propriétés de conduction, l'influence des recuits est importante pour le P3HT pur. A valeur de champ électrique fixée, une augmentation similaire du courant est observée avec les recuits. Cette augmentation ne peut être reliée à l'amélioration de l'ordre des chaînes

de P3HT. Dans les mélanges la conduction n'est pas améliorée par les recuits et reste très inférieure à celle du P3HT pur. Une hypothèse à cela est la formation des fibres de [Ni(4dopedt)$_2$] en surface et potentiellement en volume qui ne conduisent pas les trous et limitent alors les chemins de percolation entre les électrodes.

Dans cette partie nous avons montré que les recuits thermiques de films épais de mélange P3HT:[Ni(4dopedt)$_2$] n'influençaient que très peu l'organisation du P3HT et ses propriétés de conductions. A épaisseur importante, l'ajout de [Ni(4dopedt)$_2$] dans le P3HT ne semble pas désorganiser le P3HT qui ne nécessite alors pas de recuit.

## 6. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre nous montrent que le [Ni(4dopedt)$_2$] influence le P3HT sur différents aspects (morphologie, organisation, propriétés électriques) et que cette influence dépend beaucoup de l'épaisseur du film.

Dans le cas de films fins (épaisseur inférieure à 50 nm), la présence de [Ni(4dopedt)$_2$] dans le P3HT amène à la formation de fibres composées de [Ni(4dopedt)$_2$], ce qui suggère que la matrice contient peu de [Ni(4dopedt)$_2$]. Pour ces films fins, les recuits modifient fortement la topographie de surface des mélanges. En effet, les chaînes de P3HT y sont désordonnées après dépôt, mais les recuits améliorent leur organisation ainsi que la conduction dans les mélanges.

Dans le cas de films plus épais, les chaînes de P3HT en mélange présentent un ordre similaire à celui du P3HT seul pour la même épaisseur. De plus, à valeur de champ électrique fixée, une augmentation du courant est observée quand l'épaisseur augmente, ce qui peut être relié à une amélioration de l'ordre des chaînes de P3HT. Bien que pour le film le plus épais, l'organisation du P3HT soit similaire à celle du P3HT pur et que la forte ségrégation ne soit pas observée (suggérant que des nanodomaines ont été formés), la conduction reste inférieure à celle du film pur. Il est possible que les domaines formés dans la matrice ne soient pas percolés entre les deux électrodes. Pour ces films épais de mélange (épaisseur supérieure à 150 nm), aucune amélioration de l'ordre du P3HT n'a été observée avec les recuits.

Dans les deux cas, la formation de fibres de [Ni(4dopedt)$_2$] (par ségrégation du [Ni(4dopedt)$_2$] lors du recuit) en surface et potentiellement en volume tend à diminuer les chemins de percolations entre les deux électrodes.

En conclusion, le [Ni(4dopedt)$_2$] présente un comportement intéressant en mélange dans le cas de film épais où il permet de conserver l'organisation du P3HT seul, ce qui est différent de ce qui est observé avec le PCBM où un recuit thermique est nécessaire pour restaurer l'ordre. En film mince où le P3HT est fortement désordonné après dépôt, un recuit thermique est alors nécessaire pour organiser le P3HT mais n'est pas suffisant pour obtenir un ordre comparable à celui du P3HT pur.

Bien qu'une amélioration de l'organisation des chaînes de P3HT ait été observée en mélange, au vu des résultats en fin épais, l'ordre ne semble pas être le seul paramètre qui influence la conduction à l'échelle nanométrique. Comme nous l'avons proposé, l'organisation spatiale du P3HT (à ordre similaire, organisation différente) est peut-être un paramètre à considérer.

Dans le cadre d'applications pour l'OPV, l'épaisseur des couches actives, généralement recherchée, est de l'ordre de 150 nm, et plus importante (300 nm) pour la mise en forme par le procédé roll-to-roll. Pour de telles épaisseurs, le [Ni(4dopedt)$_2$] présente un intérêt car il permet d'organiser les chaînes de polymères de P3HT sans avoir recours à un recuit thermique.

Cependant, bien que cette étude ait permis de mieux comprendre l'influence du [Ni(4dopedt)$_2$] en mélange, des questions restent en suspens avant de réaliser des cellules OPV à base de [Ni(4dopedt)$_2$]. En effet, l'exploitation des courbes I-E nous a permis d'observer des comportements différents en fonction de l'épaisseur, il reste à étudier plus en détail les phénomènes à l'origine de ces comportements électriques. De même, le comportement électrique du [Ni(4dopedt)$_2$] n'a pas été abordé. La question d'un effet photovoltaïque potentiel entre le P3HT-[Ni(4dopedt)$_2$] reste en suspens.

## 7. Références bibliographiques

[1] E. Grelet, H. Bock, Control of the orientation of thin open supported columnar liquid crystal films by the kinetics of growth, *Europhys. Lett.* **2006**, *73*, 712

[2] E. Grelet, H. Bock, T. Brunet, J. Kelber, O. Thiebaut, P. Jolinat, S. Mirazaei, P. Destruel, Toward Organic Photovoltaic Cells Based on the Self-Assembly of Discotic Columnar Liquid, Crystals, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *542*, 182

[3] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, J. D. Wuest, Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-$C_{61}$-butyric Acid Methyl Ester System, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3734

[4] K. Ohta, H. Hasebe, H. Ema, M. Moriya, T. Fujimoto, I. Yamamoto, Discotic Liquid Crystals of Transition Metal Complexes 11[1]: The first π-Acceptor in Discotic Columnar Liquid Crystals Obtained from Octasubstituted Bis(diphenylethane-1,2-dithiolene)nickel Complexes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *208*, 21

[5] T.-T. Bui, Thèse de doctorat, Synthèse et étude de complexes neutres de nickel bisdithiolènes pour application photovoltaïque organique, Université Paul Sabatier Toulouse, **2010**

[6] D. Hernandez Maldonado, Thèse de doctorat, Photovoltaïque Organique : Etude de la morphologie de films minces, conception, synthèse et étude de petites molécules pour leur utilisation en hétérojonction en volume dans des dispositifs photovoltaïques, Université Paul Sabatier Toulouse, **2015**

[7] J.-Y. Cho, B. Domercq, S. C. Jones, J. Yu, X. Zhang, Z. An, M. Bishop, S. Barlow, S. R. Marder, B. Kippelen, High electron mobility in nickel bis(dithiolene) complexes, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2642

[8] D. Hernandez-Maldonado, B. Ramos, C. Villeneuve-Faure, E. Bedel-Pereira, I. Séguy, A. Sournia-Saquet, F. Alary, J. L. Heully, K. I. Moineau-Chane Ching, Chain ordering of regioregular polythiophene films through blending with a nickel bisdithiolene complex, *Appl. Phys Lett.* **2014**, *104*, 103302

[9] C. Villeneuve-Faure, D. Le Borgne, E. Bedel-Pereira, K.I. Moineau Chane-Ching, D. Hernandez-Maldonado, Cross Kelvin force microscopy and conductive atomic force

microscopy studies of organic bulk heterojunction blends for local morphology and electrical behaviour analysis, *J. Appl. Phys,* **2015**,*117*, 055501

[10] M. Dante, J. Peet, T.-Q. Nguyen, Nanoscale Charge Transport and Internal Structure of Bulk Heterojunction Conjugated Polymer/Fullerene Solar Cells by Scanning Probe Microscopy, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *18*, 7241

[11] W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9834

[12] F. C. Spano, Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234701

[13] J. Peet, M. L. Senatore, A. J. Heeger, Guillermo C. Bazan, The Role of Processing in the Fabrication and Optimization of Plastic Solar Cells, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1521

[14] M. Osaka, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, H. Ogawa, T. Kanaya, Nanostructures for Efficient Hole Transport in Poly(3-hexylthiophene) film: A Study by conductive Atomic Force Microscopy, *J. Phys. Chem C.* **2015**, *119*, 24307

[15] F. Alary, L.-L. Heully, A. Scemama, B. Garreau-de-Bonneval, K. I. Chane-Ching, M. Caffarel, Structural and optical properties of a neutral Nickel bisdithiolene complex : density functional versus ab unitio methods, *Ther. Chem. Acc.* **2010**, *126*, 243

[16] T.T. Bui, O. Thiebaut, E. Grelet, M.-F. Achard, B. Garreau-de Bonneval, K.I. Moineau-Chane Ching, Discotic Nickel Bis(dithiolene) Complexes – Synthesis, Optoelectrochemical and Mesomorphic Properties, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *17*, 2663

[17] T. T. Ngo, D. N. Nguyen, V. T. Nguyen, Glass transition of PCBM, P3HT and their blends in quenched state, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 045001

[18] J. Zhao, A Swinnen, G.V. Assche, J. Manca, D. Vanderzande, B. Van Mele, Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and its Implication for the Stability of Morphology, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1587

[19] H.D. Keith, F. J. Padden, Spherulitic Crystallization from the Melt. I. Fractionation and Impurity Segregation and Their Influence on Crystalline Morphology, *J. Appl. Phys.* **2004**, *35*, 1270

[20] G. Li, V. Shrotriya, Y. Yao, Y. Yang, Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene), *J. Appl. Phys.***2005**, *98*, 043704

# Chapitre 3 : Synthèse de nouvelles petites molécules oblongues fluorées

Chapitre 3 : Synthèse de nouvelles petites molécules oblongues fluorées ..... 125

1. Objectifs et stratégie de synthèse ..... 129

1.1 Petites molécules acceptrices ..... 129

1.2 Choix des fragments ..... 130

1.2.1 Photostabilité des fragments ..... 130

1.2.2 Choix du squelette des molécules cibles ..... 131

a. Choix du fragment central ..... 132

b. Choix du fragment accepteur terminal ..... 133

c. Choix du fragment intermédiaire ..... 133

d. Choix des chaînes alkyles ..... 134

1.3 Aspect impact environnemental : vers des procédés de synthèse plus verts ..... 134

1.3.1 Contexte ..... 134

1.3.2 Choix d'une voie de synthèse plus verte ..... 135

1.4 Molécules cibles ..... 137

2. Arylation directe ..... 138

2.1 Méthodes de couplage aryle-aryle ..... 138

2.2 L'hétéroarylation directe des halogénures d'aryle ..... 141

2.2.1 Présentation et historique rapide ..... 141

2.2.2 Mécanisme ..... 142

2.2.3 Cas particulier de l'hétéroarylation directe « sans ligand » ..... 143

3. Synthèse des briques élémentaires de benzothiadiazole ..... 144

3.1 5,6-Difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ..... 145

3.2 4,7-Dibromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ..... 145

3.3 4-Bromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ..... 146

4. Synthèse des intermédiaires 1, 2, 3, 4 et 5 par réaction de couplage aryle-aryle ..... 147

4.1 Synthèse du fragment 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 1) ..... 148

4.1.1 Voie de synthèse A : ..... 149

a- Choix des conditions opératoires ..... 149

b- Purification de la molécule 1 ..... 151

c- Résultats expérimentaux ..... 151

d- Identification de la molécule 15 ..... 153

4.1.2 Voie de synthèse B : ..... 155

a. Réaction dans le toluène ..... 155

b. Réaction dans le DMAc ..... 157

4.1.3 Voies alternatives pour la synthèse de la molécule 1 ..... 157

4.1.4 Discussion et comparaison des voies de synthèse de la molécule 1 ..... 159

4.2 Synthèse du fragment 5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde (molécule 2) ..... 161

4.3 Synthèse du 5-(7-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde (molécule 3) ..... 162

4.4 Synthèse du 5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophène]-5-carboxaldéhyde) (molécule 4) ..... 162

4.5 Synthèse du 5,5'{[9,9-bis(2-éthylhexyle)-9H-fluorène-2,7-diyl]bis(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)]}di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 5) ..... 163

4.6 Synthèse du 5,5'{[4,4-bis(2-éthylhexyle)-4H-silolo[3,2-b :4,5-b']bisthiene-2,6-diyl]bis(5,6-dilfuoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)}di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 13) ..... 165

5. Réaction de Knoevenagel pour la synthèse des molécules 6 à 12 ..... 166

6. Conclusion ..... 168

7. Références bibliographiques ..... 171

## 1. Objectifs et stratégie de synthèse

Ce chapitre est consacré à la conception et à la synthèse de nouveaux matériaux pour le photovoltaïque organique. L'objectif de nos travaux de synthèse est l'élaboration de nouvelles petites molécules acceptrices solubles pour les applications en OPV.

### 1.1 Petites molécules acceptrices

Pour être une alternative possible aux fullerènes, les petites molécules acceptrices doivent présenter des propriétés similaires aux fullerènes tels qu'un transfert de charge efficace, une morphologie en mélange avec les donneurs présentant des nanodomaines et la meilleure mobilité de charge possible (cf. Chapitre 1). Cependant, pour pouvoir les concurrencer, ces molécules doivent remplir un certain nombre de critères :

i. Elles doivent posséder un coefficient d'extinction molaire important pour améliorer l'absorption lumineuse. De plus, leur spectre d'absorption doit être complémentaire de celui du donneur auquel il va être associé afin d'optimiser au maximum le Jsc.
ii. Pour un matériau donneur choisi, les niveaux énergétiques HOMO/LUMO de l'accepteur doivent être optimisés pour obtenir une valeur de Voc la plus grande possible tout en favorisant le transfert des charges (électrons et trous).
iii. Elles doivent être plus faciles à synthétiser.
iv. Elles doivent être filmogènes. Il est nécessaire de contrôler l'agrégation de telles molécules afin de maîtriser la morphologie en mélange : le matériau doit former des nanodomaines purs et des chemins de percolation avec des bonnes mobilités de charges.

Dans cet objectif, notre attention s'est portée sur les petites molécules oblongues pour leurs résultats extrêmement prometteurs du fait de leur synthèse dite facile à partir de fragments à faibles coûts. Ces molécules se construisent autour d'une structure push-pull (alternance de fragments donneur/accepteur) pour réduire la largeur de la bande interdite (cf. Figure 1).

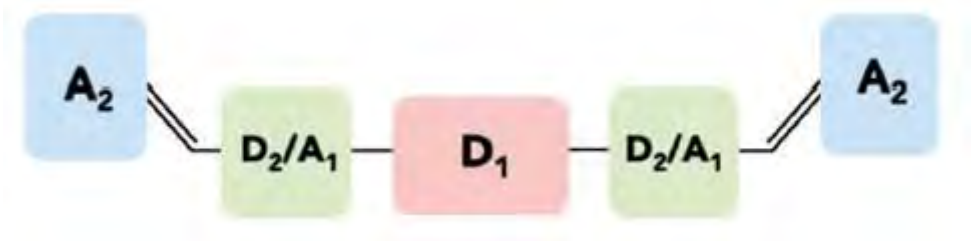



**Figure 1 : structure classique des petites molécules acceptrices oblongues**

Comme le montre la figure 1, elles se construisent en général autour d'un cœur central donneur auquel s'ajoutent des fragments donneurs/accepteurs puis des fragments terminaux accepteurs généralement liés par une fonction vinylique. Ce type de structure permet également une synthèse étape par étape de chacun des fragments avant de les assembler.

Parmi les fragments qui les constituent, on retrouve l'ensemble des fragments les plus utilisés dans la synthèse de molécules pour l'OPV : benzothiadiazole, fluorène, thiophène, carbazole, dithiénosilole, benzène, benzodithiophène, dicyanovinyle, cyanoacétate, rhodanine…. Il est alors nécessaire de sélectionner les fragments adéquats.

## 1.2 Choix des fragments

### *1.2.1 Photostabilité des fragments*

La structure des molécules π-conjuguées peut grandement impacter leur stabilité photochimique. En effet, la photostabilité des fragments constituant le squelette π-conjugué[1,2] ainsi que les chaînes aliphatiques[3] sont des paramètres à prendre en compte pour la stabilité des molécules utilisées en OPV. M. Manceau *et al.*[2] ont étudié l'influence des fragments, les plus utilisés dans les squelettes conjugués des polymères pour l'OPV, sur leur vieillissement et leur dégradation. Cette étude a mis en évidence un certain nombre de facteurs influençant la stabilité des molécules et a proposé un classement des fragments donneurs et accepteurs en fonction de leur photostabilité comme le montre la figure 2.

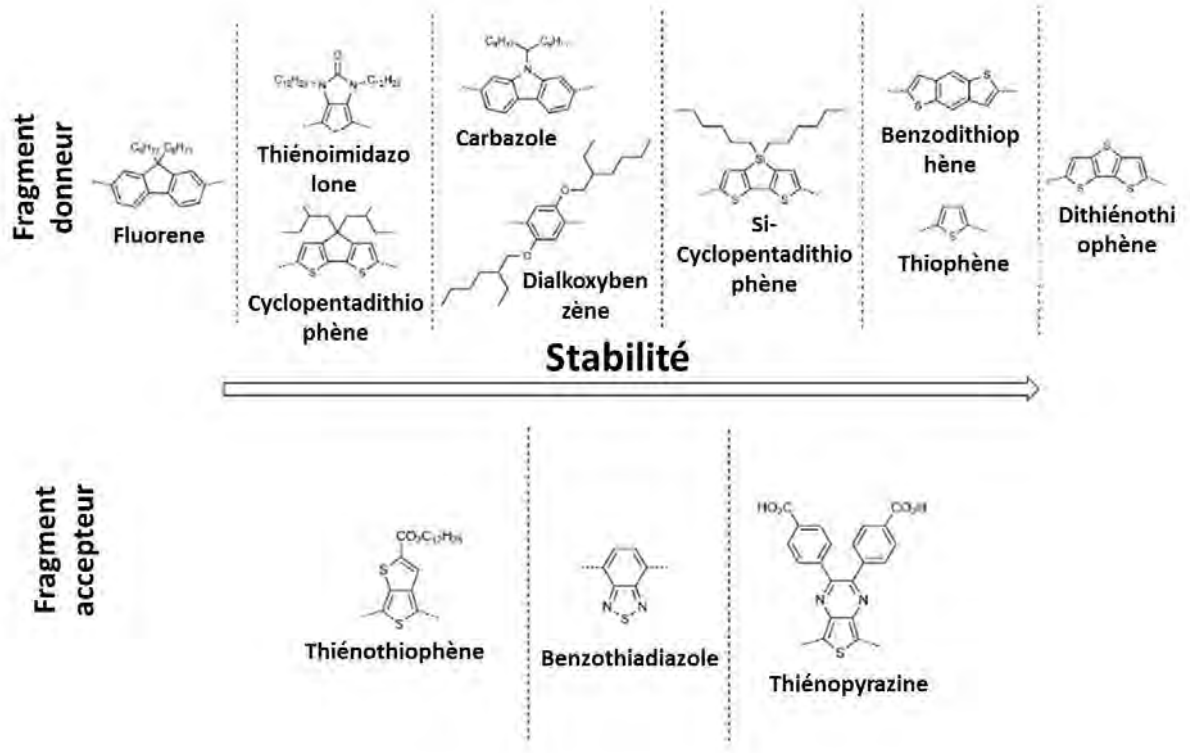



**Figure 2 : échelle de photostabilité des fragments les plus couramment utilisés dans les polymères pour l'OPV[2]**

D'après la figure 2, le dithiénothiophène et le thiophène sont parmi les fragments donneurs les plus stables, de même le benzothiadiazole et le thiénopyrazine sont parmi les fragments accepteurs les plus stables. En effet, les cycles aromatiques possèdent en général une bonne stabilité photochimique. Cependant, la présence de carbone quaternaire, de liaisons C-N ou C-O ainsi que de liaisons doubles C=C exo-cycle tendent à diminuer la photostabilité des molécules. Ainsi les cycles thiophènes non substitués sont parmi les donneurs les plus stables. La différence de stabilité entre le fluorène et le dithiénothiophène, s'explique par la substitution du carbone quaternaire par un atome de soufre qui est moins sensible aux oxydations.

Le choix des fragments constituant nos molécules cibles a été orienté par ces études mais sera également guidé par le fait que les molécules visées devront présenter des propriétés d'accepteurs et être facilement accessibles. Leur stabilité thermique sera également prise en compte et étudiée par la suite en ATG.

### *1.2.2 Choix du squelette des molécules cibles*

L'objectif est la synthèse de molécules acceptrices oblongues possédant une structure alternée D-A (cf. Figure 1). Nous devons donc choisir les fragments D-A adéquats. Comme cela a été

mentionné dans le chapitre 1, la plupart des petites molécules oblongues possèdent une structure symétrique construite autour d'un fragment central (cf. Figure 17 du Chapitre 1). Nous avons décidé de construire nos molécules autour d'un fragment accepteur d'électrons.

### a. Choix du fragment central

Le benzothiadiazole est l'un des fragments accepteurs les plus utilisés pour la construction de systèmes π-conjugués et comme nous venons de l'indiquer dans le paragraphe précédent, il est relativement stable photochimiquement.

Notre choix s'est donc porté sur le benzothiadiazole (BT) comme fragment-clé de nos molécules. Pour renforcer son caractère accepteur, il est possible de le modifier avec des fragments plus électroattracteurs comme cela a été montrée par J. Zhang *et al.*[4] pour une autre molécule (cf. Figure 3).

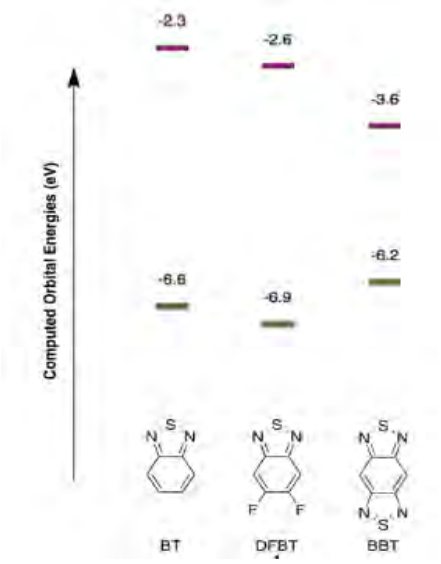



**Figure 3 : niveaux énergétiques estimés pour les fragments 2,1,3-benzothiadiazole (BT), 5,6-difluoro[2,1,3]benzothiadiazole (DFBT) et benzo-1,2-c :4,5-c'-bis-1,2,5-thiadiazole (BBT)[4]**

L'ajout d'atomes de fluor se présente comme une solution relativement simple pour modifier les propriétés du BT, abaisser le niveau énergétique de la LUMO du fragment et ainsi renforcer le caractère accepteur de la molécule. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, la substitution par des atomes de fluor permet non seulement de modifier les propriétés électroniques mais peut également améliorer la planéité de la molécule, l'organisation moléculaire en film ainsi que le spectre d'absorption des molécules. C'est pourquoi nous avons décidé de synthétiser des molécules basées sur le fragment 5,6-difluoro[2,1,3]benzothiadiazole (DFBT).

Des molécules possédant un cœur fluorène ou silolobithiophène ont également été explorées en s'inspirant des dernières molécules présentant de bons rendements de conversion (cf. Chapitre 1). Dans un premier temps, nous avons décidé de travailler autour du fragment fluorène. En effet, bien que les fragments silolobithiophènes soient plus stables et constituent l'un des fragments-clés des molécules présentant les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque à l'heure actuelle, ces dernières requièrent une synthèse longue et difficile. Ainsi, nous avons choisi de réaliser nos molécules avec des fragments fluorènes, dans le but de mettre en place une voie de synthèse viable qui sera dans un second temps utilisée pour la synthèse de molécules à cœurs de fragments silolobithiophènes.

### b. Choix du fragment accepteur terminal

Pour le choix du fragment terminal accepteur, le cyanoacétate s'est présenté comme l'option la plus prometteuse et accessible. En effet, les molécules comportant des motifs terminaux à base cyanovinyles ne présentent pas une solubilité suffisamment importante pour réaliser des films par dépôt par à la tournette et sont limitées à la fabrication de films par évaporation. De plus, bien que les molécules possédant des fragments terminaux rhodanines conduisent en général à de meilleurs rendements de conversion photovoltaïque que leurs homologues possédant des fragments cyanoacétates[5], ces derniers fragments sont plus facilement synthétisables ou disponibles. En effet, les fragments cyanoacétates, tels que l'éthylhexylecyanoacétate et l'octylecyanoacétate sont disponibles commercialement et directement utilisables. Par la suite, il nous sera toujours possible de synthétiser les fragments rhodanines et les substituer aux fonctions cyanoacétates dans le but d'améliorer les performances en cellules si le potentiel accepteur des molécules ciblées est avéré.

### c. Choix du fragment intermédiaire

Les fragments cyanoacétate et benzothiadiazole confèrent aux molécules leurs propriétés acceptrices d'électrons en augmentant leur affinité électronique. Afin de réaliser cette alternance D-A (cf. Figure 1), nous avons choisi de coupler ces fragments avec des noyaux thiophènes non substitués pour former le squelette de nos molécules. Comme nous l'avons vu précédemment, les fragments oligothiophènes sont parmi les donneurs les plus photo-chimiquement stables, ils possèdent une bonne habilité à donner des électrons et sont plus plans que les oligophényles[2]. Par conséquent, nous avons décidé de travailler autour du fragment benzothiadiazole-thiophène qui est la base des matériaux les plus performants ces dernières années comme présenté dans le chapitre 1.

### d. Choix des chaînes alkyles

L'influence des chaînes aliphatiques est primordiale dans la conception de molécules pour l'OPV. En effet, elles confèrent leur solubilité aux molécules π-conjuguées, modifient leur empilement π-π et jouent également un rôle clé dans la dégradation des molécules OPV[1,2]. Nous avons décidé d'améliorer la solubilité à nos molécules via la présence de chaînes aliphatiques sur les fragments accepteurs terminaux cyanoacétate ainsi que sur les fragments centraux fluorène et silolobithiophène. Ainsi nous avons sélectionné deux chaînes aliphatiques de même longueur mais de natures différentes l'éthylhexyle et l'octyle pour étudier l'influence du caractère linéaire ou ramifié des chaînes sur les propriétés d'organisation en film des molécules.

Les molécules cibles de ces travaux de thèse sont donc constituées de fragments benzothiadiazole, thiophène, fluorène, silolobithiophène et cyanoacétate.

## 1.3 Aspect impact environnemental : vers des procédés de synthèse plus verts

### *1.3.1 Contexte*

Le photovoltaïque organique est souvent mis en avant pour ses applications possibles dans des dispositifs nomades. Un grand nombre d'applications ciblées par l'OPV appartiennent au marché « grand public » plutôt qu'à la production d'énergie massive. Si on considère la vitesse à laquelle les appareils électroniques portables sont rendus obsolètes par la production de nouveaux modèles, il semble important de diminuer l'impact environnemental de leur production plutôt que d'optimiser leur temps de vie. Dans ce but, de nombreux paramètres sont souvent oubliés bien qu'ils restent à être considérer tel que la notion de coût.

En 2006, N. S. Lewis et D. G. Nocera[6] ont annoncé qu'un système photovoltaïque ne devrait pas coûter plus cher que 100 $/m² pour pouvoir être compétitif avec les technologies utilisant les énergies fossiles. A l'heure actuelle, un gramme de P3HT régiorégulier coûte environ 500 €[7]. Si on considère des matériaux plus complexes ayant une faible largeur de bande interdite tels que le PCDTBT[8], il faut multiplier ce prix par 7. Pour le $PC_{71}BM$, les prix atteignent 2000 €/g. Une production à l'échelle industrielle permettrait une réduction des prix des composants chimiques. Cependant aux coûts des matériaux s'ajoutent également les coûts annexes de fabrication[9]. A titre d'exemple, le coût du silicium utilisé pour un panneau solaire commercial ne représente que 30 % du prix total (installation comprise), les coûts « associés » représentent 40 % du prix du panneau (frais d'installation, connexion au réseau, etc.)[10].

Il est donc nécessaire de chercher à diminuer les prix de tels matériaux pour rendre l'OPV viable. Une solution est de développer une chimie la plus verte possible pour réduire les coûts annexes de traitement des déchets. Le concept de chimie verte a été introduit par P. T. Anastas[11], qui se réfère à une chimie efficace. Une telle chimie doit produire peu de déchets, éviter l'utilisation de groupements protecteurs, utiliser la catalyse plutôt que des procédés stœchiométriques, générer des sous-produits non nocifs pour l'environnement et posséder une faible empreinte carbone. Cette chimie verte a pour but non pas de traiter les déchets, mais vise à ne pas en produire. Il est donc préférable de mettre en place des approches qui peuvent tendre à réduire le coût et l'impact environnemental lors de la synthèse de semi-conducteurs organiques.

Bien que de grands progrès aient été faits dans le domaine de l'encapsulation et du temps de vie des cellules solaires organiques, ces dernières ont une durée de vie limitée, il est donc nécessaire d'utiliser des composants facilement recyclables. Dans cette optique, le remplacement des fullerènes est à considérer, car leur synthèse à l'échelle industrielle[9] ainsi que leurs produits de dégradation ont un impact environnemental important. La production des polymères semi-conducteurs est moins coûteuse que celle des fullerènes, cependant leur coût de fabrication augmente d'un ordre de grandeur chaque fois que le nombre d'étapes est doublé[9].

Dans le domaine de l'OPV, de nombreux efforts sont faits pour développer des méthodes de chimie verte afin de produire des dispositifs efficaces, moins chers et à faible impact environnemental[12,13]. Dans le cadre de cette thèse, les choix de synthèse ont été faits dans cet esprit et avaient pour but de générer des petites molécules acceptrices pour l'OPV pour remplacer les fullerènes. Ces dernières devaient présenter une structure la plus simple possible afin de limiter le nombre d'étapes de synthèses nécessaires à leur obtention.

### *1.3.2 Choix d'une voie de synthèse plus verte*

Dans cette thèse de façon à limiter le nombre d'étape de synthèse, il a été choisi d'utiliser la C-H activation comme outil de synthèse, et plus particulièrement l'hétéroarylation directe afin de remplacer les étapes de couplage de Stille ou de Suzuki nécessitant la préparation de produits intermédiaires polluants ou coûteux. L'hétéroarylation directe présente le grand avantage de diminuer la quantité de déchets toxiques formés lors de la synthèse de semi-conducteurs organiques. Cette méthode de couplage sera développée plus en détails dans la suite.

Afin de s'assurer de la pertinence de l'hétéroarylation directe, le schéma 1 compare trois voies de synthèse différentes menant au 5,6-difluoro-4,7-di(thiophèn-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazole (diTDFBT), qui est un des fragment le plus proche de nos molécules cibles décrit dans la littérature. Il existe deux méthodes classiquement décrites dans la littérature par couplage de Stille procédant via le composé diiodé (Voie A) ou le composé dibromé (Voie B), et le couplage par arylation directe (Voie C).

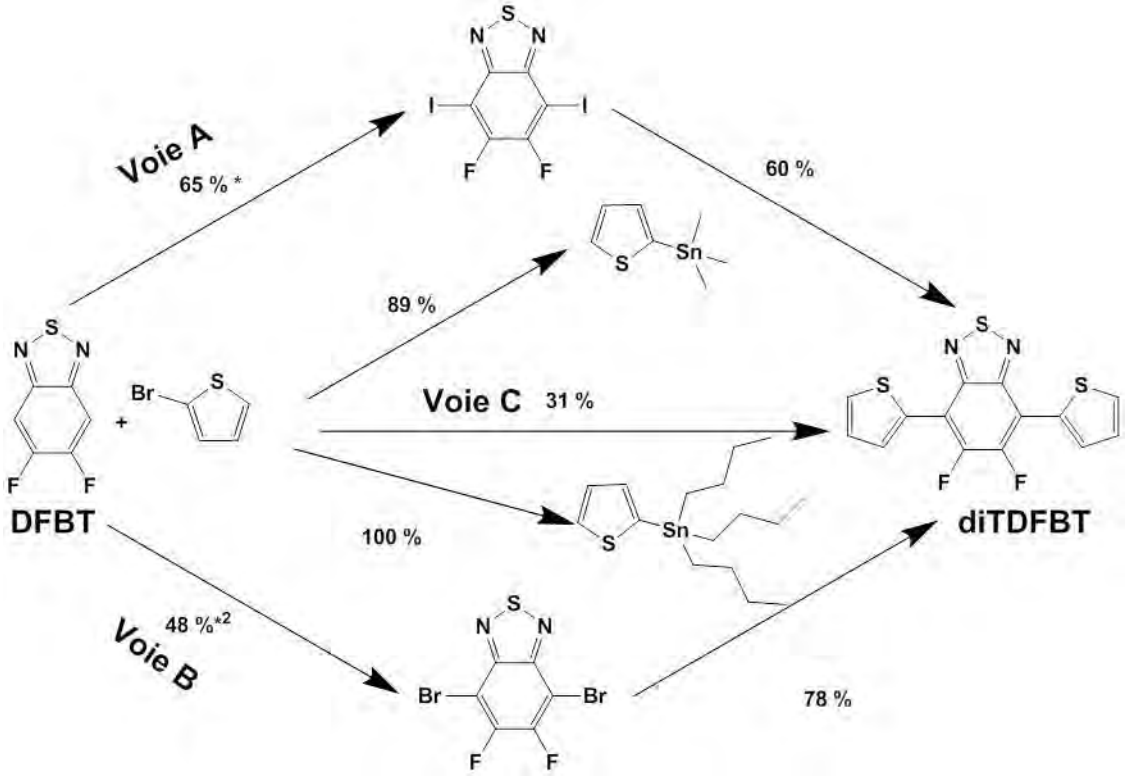



**Schéma 1 : étude comparative en terme de rendement de trois voies de synthèse du 5,6-difluoro-4,7-di(thiophèn-2-yl)benzo[2,1,3]thiadiazole ( * : composé instable ; *² : rendement obtenu au laboratoire)**

La Voie A[14] est l'une des plus utilisées et consiste à diioder le DFBT puis à le faire réagir par couplage de Stille avec le triméthyl(thiophène-2-yl)stannane. L'iodiation du DFBT pour former le 5,6-difluoro-4,7-diiodobenzo[2,1,3]thiadiazole est très peu décrite en terme de rendement car le composé formé est instable[15]. Un des rares exemples, la décrit avec un rendement de 65 %[14]. La stannylation du thiophène est réalisée en général avec un rendement de 89 %[16]. Le couplage de Stille est réalisé avec un rendement de 60 %[14]. L'obtention du diTDFBT est donc réalisée, selon la Voie A, en trois étapes avec un rendement global de 35 %.

La Voie B[17] consiste en un couplage de Stille entre le 4,7-dibromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole ($Br_2$-DFBT) et le 2-tributylstannyl thiophène réalisé avec un rendement de 78 %. Le $Br_2$-DFBT est obtenu avec un rendement de 48 % (cf. Mode

Opératoire) et l'intermédiaire stannylé avec un rendement de 100 %[18]. L'obtention du diTDFBT est donc réalisée, selon la Voie B, en trois étapes avec un rendement global de 37 %.

Enfin, la Voie C utilise l'arylation directe[15] et ne nécessite qu'une seule étape avec un rendement de 31 %.

Les trois voies de synthèse offrent des rendements globaux similaires de l'ordre 30 %. Cependant, l'arylation directe présente l'avantage de ne nécessiter qu'une seule étape, et n'utilise pas de composés toxiques stannylés.

De plus, le faible rendement de l'arylation directe dans ce cas s'explique par la réactivité du 2-bromothiophène qui subit des réactions parasites menant à la formation d'oligomères non souhaités. Il est à noter que le 2-bromothiophène est parmi les bromures d'hétéroaryle les plus sujets à ces réactions secondaires parasites[15].

Enfin dans ces travaux de thèse, un effort a été fait dans la recherche de méthode de purification les plus simples possibles. En effet, le matériel, l'énergie et le temps mis en œuvre dans la purification de produits de synthèses à plusieurs étapes peuvent être considérables. A titre d'exemple, une étude de T. P. Osedach *et al.*[19] suggère que les étapes de traitement du mélange réactionnel et de purification comptent pour la moitié du coût de synthèse du P3HT à l'échelle du laboratoire. Cependant, la recherche d'un processus durable ne doit pas se faire au détriment de la pureté du produit final, du fait de l'effet néfaste des résidus de réaction, tels que le palladium, sur les performances électroniques[20-23].

## 1.4 Molécules cibles

Le choix des voies de synthèses a donc été guidé par différents objectifs :

i. Elles doivent être les plus simples possibles à mettre en œuvre.
ii. Elles doivent être préparées en un nombre limité d'étapes avec des rendements suffisamment élevés.
iii. Les procédés verts tels que l'arylation directe doivent être préférés.
iv. Des conditions dites « homéopathiques », utilisant de très faibles quantités de catalyseur, doivent être recherchées.

La figure 4 présente les molécules synthétisées lors de ces travaux de thèse, dont les synthèses seront présentées dans ce chapitre.

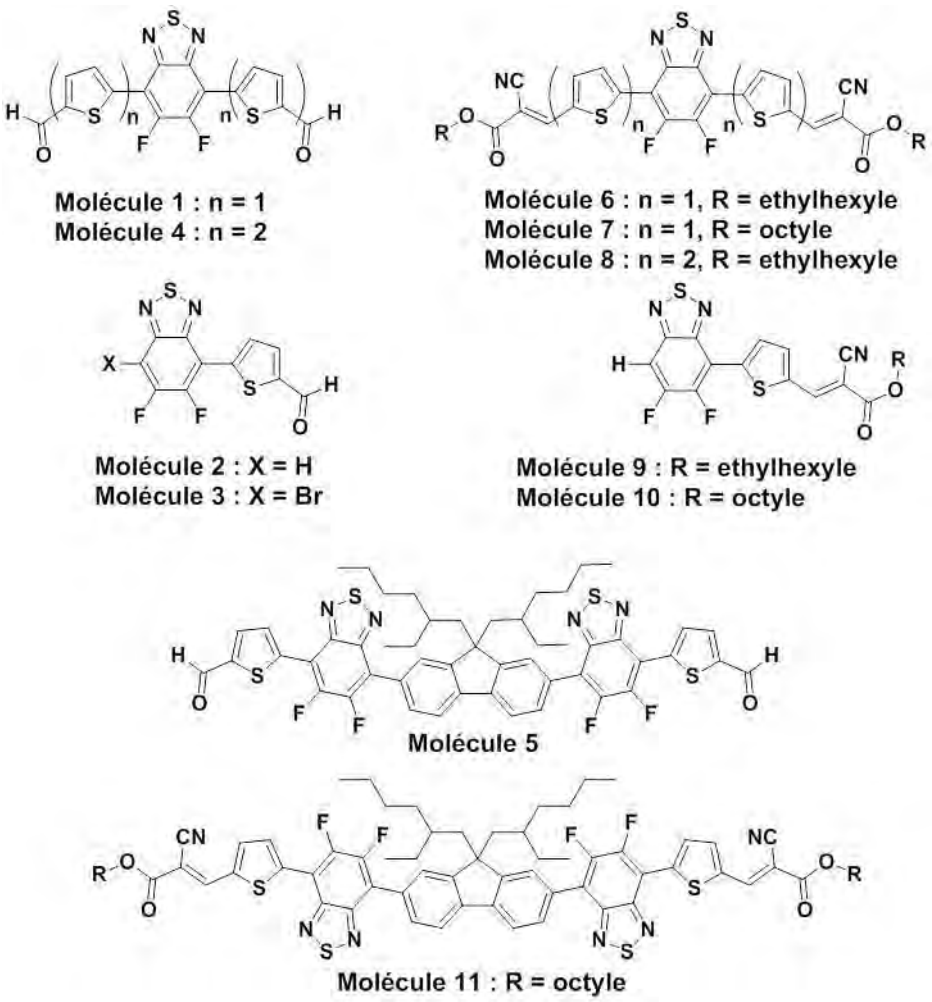



**Figure 4 : structure chimique des molécules synthétisées lors de cette étude**

L'ensemble des modes opératoires des synthèses détaillées par la suite est disponible dans la partie annexe.

## 2. Arylation directe

### 2.1 Méthodes de couplage aryle-aryle

La plupart des molécules utilisées dans l'OPV sont des molécules conjuguées dites de type D-A car elles sont constituées d'une alternance de fragments donneurs et accepteurs d'électrons qui sont très souvent de nature aromatique. La clé pour réaliser de telles structures est par conséquent la formation de liaisons de type aryle-aryle (liaisons $Csp^2$-$Csp^2$), qui constitue l'un des outils les plus importants pour le développement de molécules organiques π-conjuguées. Différentes méthodes de couplages croisés ont été développées pour réaliser ces liaisons. Ces réactions-clés mettent en jeu en général un halogénure d'aryle et un réactif organométallique, le couplage étant catalysé par un métal de transition. Parmi ces couplages, les plus utilisés sont les couplages de Suzuki-Miyaura, Stille, Kumada-Corriu, Hiyama ou Negishi et sont

présentés dans le schéma 2. Ces derniers découverts dans les années 70, ont été largement étudiés et améliorés afin de pouvoir être utilisés sur un grand spectre de substrats et dans des conditions catalytiques les plus douces possibles.

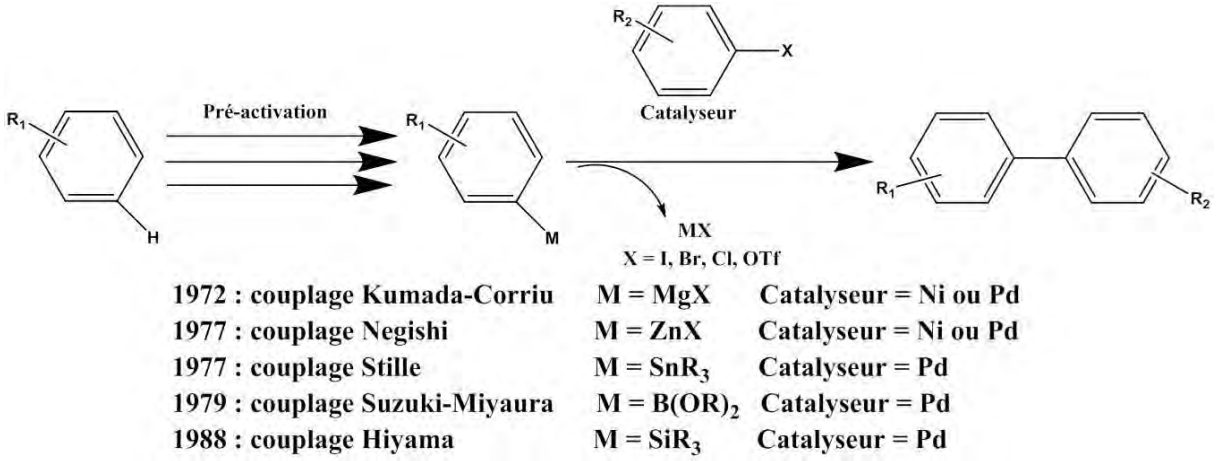



**Schéma 2 : les réactions de couplages aryle-aryle classiques**

Cependant, ces réactions présentent des inconvénients majeurs tels que la préparation de composés organométalliques avec des dérivés du bore, d'étain, de silicium, de zinc ou de magnésium. Ces composés ne sont pas disponibles commercialement ou à des prix extrêmement élevés. De plus, leurs synthèses à partir des halogénures d'aryles sont réalisées avec de faibles rendements. Ces produits de synthèses sont également difficiles à purifier (instabilité des produits sur colonne chromatographique par exemple), nécessitent l'utilisation de réactifs hautement inflammables et non stables tel que le butyllithium et peuvent être instables dans le temps. Enfin, les sous-produits métalliques de ces fragments peuvent se retrouver dans les déchets finaux de la réaction de couplage, sous forme de sels métalliques toxiques. La préparation et l'utilisation de l'intermédiaire organométallique représente donc la limitation principale de ces réactions de couplages.

Depuis quelques années, des méthodes alternatives de couplages croisés qui n'utilisent pas de composé organométallique sont développées. Ces méthodes se focalisent sur l'activation de la liaison C-H afin d'éviter la préparation de composés organométalliques intermédiaires. Le cas idéal est le couplage par activation des liaisons C-H des deux réactifs aromatiques, ce couplage étant dit de type couplage oxydant. Le schéma 3 présente un des premiers exemples de couplage oxydant dans le cas de l'homocouplage de la 2-arylpyridine par le palladium acétate en présence d'oxone comme oxydant[24].

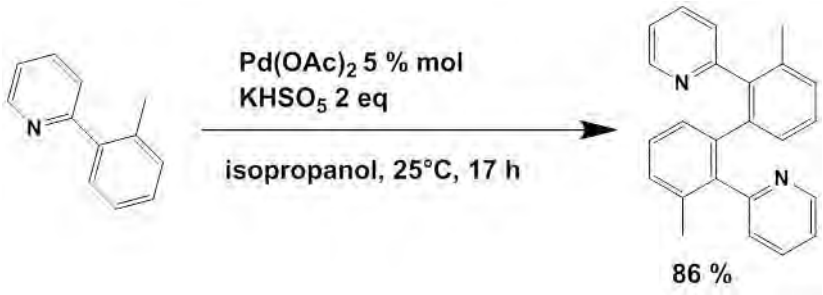



**Schéma 3 : réaction d'homocouplage oxydant de la 2-arylpyridine**

Le couplage est qualifié d'oxydant car un composé oxydant est utilisé pour régénérer le catalyseur. Le mécanisme proposé[25] en schéma 4 pour ces réactions de couplage oxydant met en jeu dans un premier temps une cyclométallation du Pd(II), puis d'une activation de la liaison Ar-H par l'intermédiaire cyclopalladium, suivit de la formation de la liaison C-C par élimination réductrice et enfin la régénération du Pd(0) en Pd(II) par l'agent oxydant.

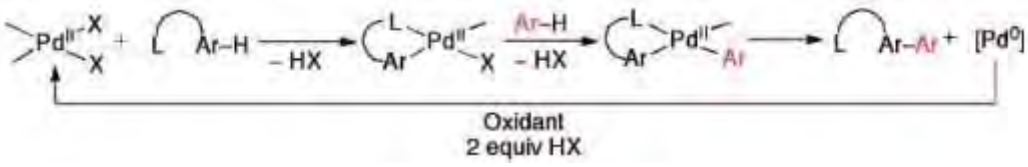



**Schéma 4 : cycle catalytique supposé du couplage oxydant entre deux aromatiques**

La liaison C-H étant particulièrement forte, ce couplage est thermodynamiquement défavorisé. De plus, il peut également exister des problèmes de régiosélectivité si plusieurs liaisons C-H sont réactives. Ces méthodes de couplages nécessitent souvent l'utilisation de groupement directeur pour activer les liaisons les plus inertes et les moins sélectives[26].

Une autre possibilité est la combinaison des deux précédents types de couplage : un couplage mettant en jeu un halogénure d'aryle avec une liaison C-H comme représenté dans le schéma 5.

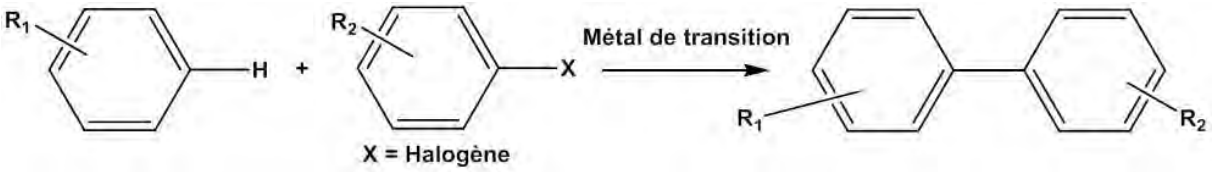



**Schéma 5 : principe de l'arylation directe**

Ce type de réaction est thermodynamiquement plus favorisé et est qualifié d'arylation directe. La régiosélectivité de ce type de réaction dépend alors de l'arène utilisé, bien qu'il soit possible de modifier leur régiosélectivité par des groupements directeurs.

Dans cette thèse, nous allons nous focaliser sur l'arylation directe de composés hétéroaromatiques, et plus particulièrement du benzothiadiazole par le thiophène, la réaction est alors qualifiée d'hétéroarylation directe.

## 2.2 L'hétéroarylation directe des halogénures d'aryle

### *2.2.1 Présentation et historique rapide*

Les premiers exemples d'hétéroarylation directe furent publiés par N. Nakamura, Y. Tajima et K. Sakai[27] en 1982 et concernèrent des inter- et intra-arylations d'iodure d'aryles. Les seconds exemples d'hétéroarylation directe furent publiés par A. Ohta *et al.*[28] en 1985 dans le cas de couplage des chloropyrazines avec des indoles. Cinq ans plus tard, A. Ohta *et al.*[29] ont étendu cette réaction aux thiophènes, furanes, benzofuranes et benzothiophènes couplés à des bromures d'aryles portant des groupements attracteurs ou donneurs d'électrons (cf. Schéma 6).

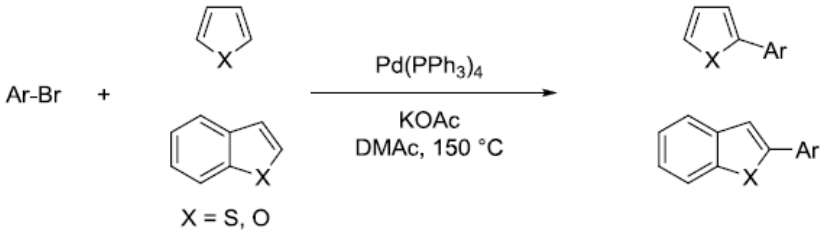



**Schéma 6 : exemples de réactions développées par Ohta *et al.*[29]**

Depuis lors, l'hétéroarylation directe inter- ou intramoléculaire utilisant des hétéroaryles riches ou pauvres en électrons a connu une croissance rapide. La réaction d'hétéroarylation a été étendue à différents composés (hétéroaryles, halogénures d'aryles) et tend à utiliser des conditions plus douces, en mettant en jeu différents métaux de transition utilisés comme catalyseurs, le palladium restant le plus utilisé. Il existe de nombreux articles de revues sur le sujet qui résument le spectre des possibilités de cette réaction[30-32] également utilisée pour la synthèse de polymères[33-35]. Dans le domaine des matériaux pour l'OPV, le record de rendement de conversion photovoltaïque d'une petite molécule donneur synthétisée via arylation directe associée au $PC_{71}BM$ est de 5,1 %[36].

Le travail de synthèse développé au cours de cette thèse s'est concentré sur l'hétéroarylation directe des bromures d'aryles catalysée au palladium.

### *2.2.2 Mécanisme*

De nombreux mécanismes du cycle catalytique ont été proposés pour la réaction d'hétéroarylation directe. Le cycle catalytique, comportant trois étapes, est amorcé par une addition oxydante du palladium Pd(0) sur l'halogénure d'aryle et se termine par une élimination réductrice (cf. Figure 5). Les avis divergent cependant sur l'étape de déprotonation ainsi que la coordination sur le palladium où différents mécanismes ont été proposés[37].

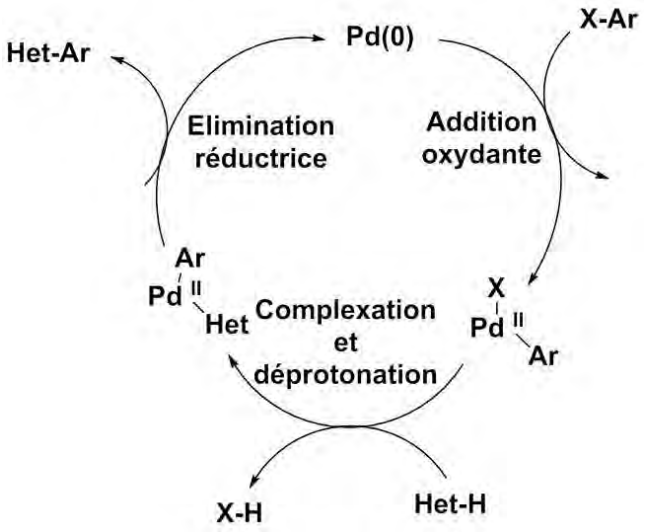



**Figure 5 : cycle catalytique simplifié de l'arylation directe**

Les expériences et les calculs théoriques les plus récents semblent s'accorder sur un mécanisme de complexation et déprotonation de type CMD (« concerted metalation/deprotonation »)[38-40]. Le cycle catalytique complet proposé pour un processus CMD entre un bromure d'aryle et un thiophène en présence d'un système catalytique palladium/phosphine, d'une base carbonate et de l'acide pivalique est représenté dans la figure 6.

La première étape du cycle consiste en l'addition oxydante du Pd(0) sur la liaison C-Br. Le palladium est alors à l'état d'oxydation (II) entouré de deux ligands phosphines, de l'anion bromure et du groupe aryle. L'échange entre le bromure et l'anion carboxylate mène au complexe 1 de la figure 6. Le thiophène vient alors s'insérer dans la sphère de coordination du palladium(II), où l'anion carboxylate lié au palladium vient déprotoner le thiophène pendant que simultanément se forme la liaison carbone-métal entre le thiophène et le palladium(II). Le complexe est alors dans l'état de transition 1-TS (cf. Figure 6).

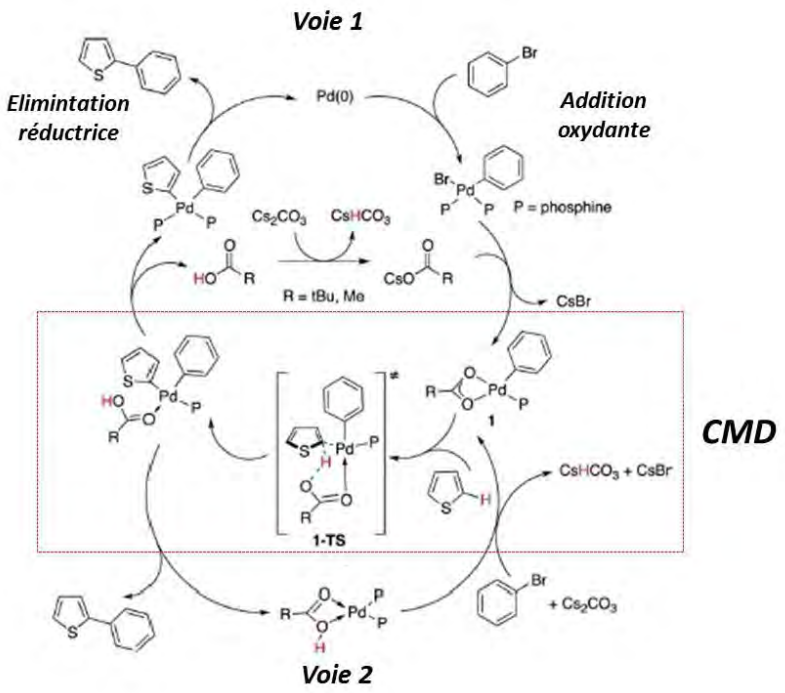



**Figure 6 : cycle catalytique d'un couplage par hétéroarylation directe entre un thiophène et un bromobenzène en présence d'un additif carboxylate selon un processus de type CMD[33]**

La réaction peut se poursuivre selon deux voies, une première selon laquelle les ligands phosphines ou le solvant recoordinent le métal (Voie 1 figure 6), et une seconde selon laquelle l'anion carboxylate reste coordiné pendant tout le processus (Voie 2 figure 6). Dans les deux cas, le produit du couplage est obtenu par une élimination réductrice. L'acide pivalique (PivOH), le plus utilisé selon la littérature, agit comme source d'anion carboxylate, base qui agit comme navette à proton lors de l'étape de clivage de la liaison C-H du thiophène. Selon S. Rousseaux *et al.*[41], l'anion pivalate permet également de favoriser la dissociation des ligands phosphines, ce qui empêche l'inhibition du catalyseur en cas d'excès de ligands phosphine. L'acide pivalique doit être associé à l'additif carbonate pour être deprotoné de manière irréversible après la CMD. Le cycle catalytique a également été reporté sans l'utilisation d'additive carboxylate[33].

### *2.2.3 Cas particulier de l'hétéroarylation directe « sans ligand »*

L'hétéroarylation directe apparaît comme une alternative plus verte par rapport aux méthodes de couplage classique. Cependant, elle souffre encore de nombreux désavantages. En effet, dans la plupart des cas, elle est réalisée en utilisant entre 1 et 10 % de catalyseur palladium ainsi que de 1 à 20 % de ligand phosphine. Or ces derniers sont relativement toxiques et peuvent être retrouvés comme déchets finaux. Dernièrement des exemples de plus en plus

nombreux de synthèse utilisant des quantités de catalyseur en quantité homéopathique et ne nécessitant pas de ligands ont été développés.

En effet, dans le but d'obtenir une synthèse plus verte, J. Roger *et al.*[42] ont reporté différents exemples de synthèse par hétéroarylation directe avec des rendements élevés en utilisant des quantités de catalyseur $Pd(OAc)_2$ très faibles (entre 0,1 et 0,001 % en mole) et sans ligand. Ils ont en autre développé ces dernières années ces méthodes dites « sans ligand » sur un vaste spectre de substrats[43-45]. Cette méthode « sans ligand » est basée sur les travaux de l'équipe de J. G. de Vries[46-48] qui ont précédemment reporté des réactions de Heck ou de Suzuki « sans ligand » dans des conditions dites de « palladium homéopathique » (entre 0,1 et 0,01 % en mole). Ils ont démonté bien que $Pd(OAc)_2$, soit connu pour se décomposer à 100°C sans ligand par formation de « palladium noir» (colloïdes de taille nanométrique de palladium inactif), il pouvait être utilisé comme précurseur à faible concentration en formant des colloïdes de Pd(0) stables par chauffage dans un solvant très polaire à haute température (>150°C)[46].

Selon F. Derridj *et al.*[49], *c*es réactions « sans ligand » sont cependant réservées aux bromures d'aryle les plus réactifs, et ne semblent pas appropriés aux bromures d'hétéroaryles.

Une fois le choix des réactions fait grâce à cet état de l'art, notre stratégie de synthèse se scinde en trois étapes. (i) La réalisation des briques élémentaires de benzothiadiazole qui sont des fragments commun à toutes les molécules, (ii) la synthèse des molécules intermédiaires (molécules 1 à 5 figure 4) et enfin (iii) la synthèse des molécules finales (molécules 6 à 11 figure 4). Ces différentes étapes seront décrites dans la suite.

## 3. Synthèse des briques élémentaires de benzothiadiazole

Le 2,1,3-benzothiadiazole (BT) est un fragment commun à toutes nos molécules cibles (cf. Figure 4). Le BT et ses équivalents mono- et di-bromés (respectivement 4-bromo-2,1,3-benzothiadiazole et 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole) sont des réactifs disponibles commercialement, contrairement aux dérivés fluorés du BT pour lesquels, au commencement de ces travaux de thèse, il a été nécessaire de mettre en place un protocole de synthèse.

Afin d'obtenir les molécules cibles, les synthèses du DFBT, de son équivalent di-bromé le $Br_2$-DFBT ainsi que le mono-bromé 4-bromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole (Br-DFBT) ont été réalisées. Ces dérivés du benzothiadiazole sont présentés en figure 7 et leur synthèse est décrite dans la suite.

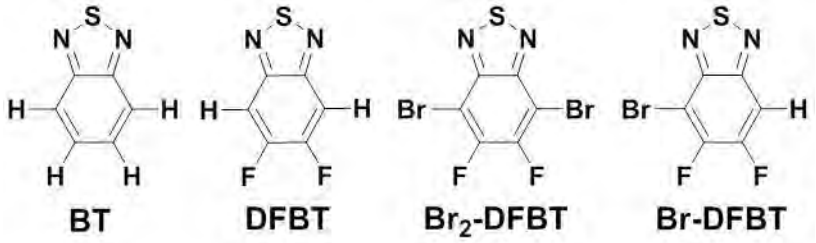



**Figure 7 : représentation des dérivés du fluorés du 2,1,3-benzothiadiazole (BT) : DFBT, $Br_2$-DFBT et Br-DFBT**

## 3.1 5,6-Difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole

Pour synthétiser l'ensemble des dérivés fluorés du BT, nous sommes partir du 4,5-difluroro-2-nitroaniline car ce dernier est le fragment le plus simple disponible commercialement. Il est possible d'obtenir le DFBT en deux étapes[50,51] comme représenté en schéma 7. La première consiste en la réduction du groupement nitro, suivi par la fermeture de l'hétérocycle. Cette réaction a pu être réalisée à grande échelle en partant de 10 g de 4,5-difluroro-2-nitroaniline avec un rendement cumulé de 71 %. Il est important de préciser que le DFBT se sublime à basse pression (200 mbar à 45°C).

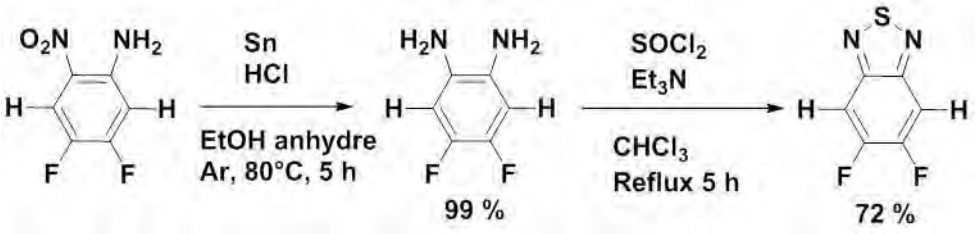



**Schéma 7 : schéma réactionnel pour former le DFBT**

## 3.2 4,7-Dibromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole

La synthèse du dérivé dibromé : $Br_2$-DFBT s'est avérée plus délicate. Trois voies différentes ont été testées.

Une première méthode inspirée des travaux de F. Livi *et al.*[52] et utilisant le dibrome ($Br_2$) dans l'acide acétique s'est avérée inadéquate et a conduit à récupérer en partie le DFBT non réagi (acide acétique pas assez fort (voir plus loin)). La seconde méthode, classiquement reportée dans la littérature pour dibromer le BT[53,54] et utilisant un équivalent de BT dans une solution aqueuse de HBr (48 %), avec un ajout lent de $Br_2$, chauffé à reflux sous agitation pendant 24 heures n'a pas conduit à l'obtention du fragment de $Br_2$-DFBT mais à récupérer partiellement le DFBT.

Finalement notre choix s'est porté sur la méthode utilisée par H. Medlej *et al.*[55] consistant à utiliser quatre équivalents de N-bromosuccimide dans l'acide sulfurique et à chauffer à 70°C pendant quatre heures donne le $Br_2$-DFBT avec un rendement de 48 % (cf. Schéma 8).

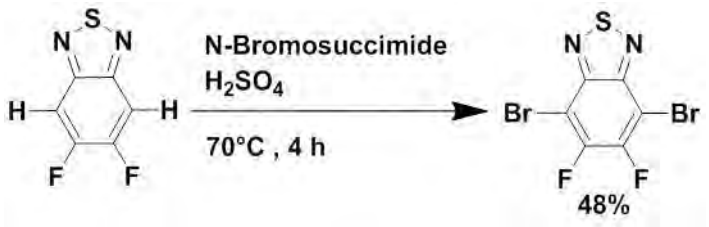



**Schéma 8 : schéma réactionnel de la formation du $Br_2$-DFBT**

Il semblerait que les deux premières tentatives n'aient pas fonctionné, car elles reposent sur des mécanismes de substitution électrophile aromatique (SEAr) utilisant un acide de Broensted qui n'est pas suffisamment fort (alors que le troisième protocole utilise le N-bromosuccimide/HBr qui est plus acide[54]). L'hypothèse est que les atomes de fluor étant dans le cas d'une SEAr des groupements désactivants[56,57], ils diminuent par conséquent la réactivité du cycle BT et empêchent l'addition électrophile aromatique[55].

### 3.3 4-Bromo-5,6-difluorobenzo[2,1,3]thiadiazole

La synthèse du Br-DFBT par mono-bromation du DFBT n'a pas été envisagée à cause des risques non négligeables de bi-bromation majeure, comme rencontré dans le cas du BT[54,58].

Par conséquent, notre choix s'est porté sur le protocole développé par C. Y. He *et al.*[59] consistant tout d'abord à mono-bromer la 4,5-difluoro-2-nitroaniline (cf. Schéma 9) puis à former le cycle benzothiadiazole (cf. Schéma 10).

La première étape consiste en une substitution électrophile aromatique d'un seul atome de brome en position 6 de la 4,5-difluroro-2-nitroaniline. Selon les règles de Holleman[56,57], qui prédisent la régiosélectivité de la réaction de SEAr selon les effets électroniques des substituants, cette réaction est régiospécifique en position 6 du cycle de par la présence d'un groupement amine en position 1 et d'un groupement nitro en position 2. Cela permet d'obtenir uniquement le Br-DFBT. Cette première étape consiste à ajouter goutte à goutte un équivalent de $Br_2$ à une solution de 4,5-difluoro-6-nitroaniline dans l'acide acétique puis à chauffer sous agitation pendant 3 heures pour obtenir 2-bromo-3,4-difluoro-6-nitroaniline avec un rendement de 85 % (cf. Schéma 9).

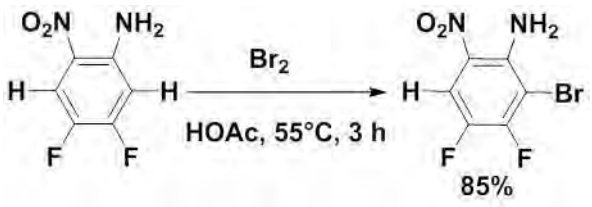



**Schéma 9 : schéma réactionnel pour l'obtention du 2-bromo-3,4-difluoro-6-nitroaniline**

Les deux autres étapes sont similaires à celles précédemment décrites pour le DFBT : la réduction du groupement nitro pour former le 3-bromo-4,5-difluorobenzene-1,2-diamine, suivi de la formation de l'hétérocycle pour obtenir le Br-DFBT (cf. Schéma 10). Il a été possible d'augmenter l'échelle de production de cette réaction en partant de 6 g de 4,5-difluoro-2-nitroaniline avec un rendement cumulé de 70 % pour l'ensemble des trois étapes.

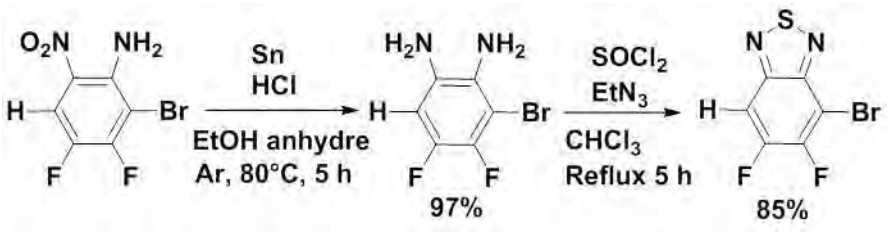



**Schéma 10 : schéma réactionnel de formation du Br-DFBT**

## 4. Synthèse des intermédiaires 1, 2, 3, 4 et 5 par réaction de couplage aryle-aryle

Dans cette partie, nous décrivons la synthèse des briques de benzothiadiazole-thiophène (molécules **1**, **2**, **3**, **4, 5**) (cf. Figure 8) qui, par réaction de Knoevenagel sur les fonctions aldéhydes portées par les cycles thiophènes, permettront d'obtenir les molécules cibles (molécules **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11**). Les tentatives pour synthétiser la molécule **13** seront également abordées.

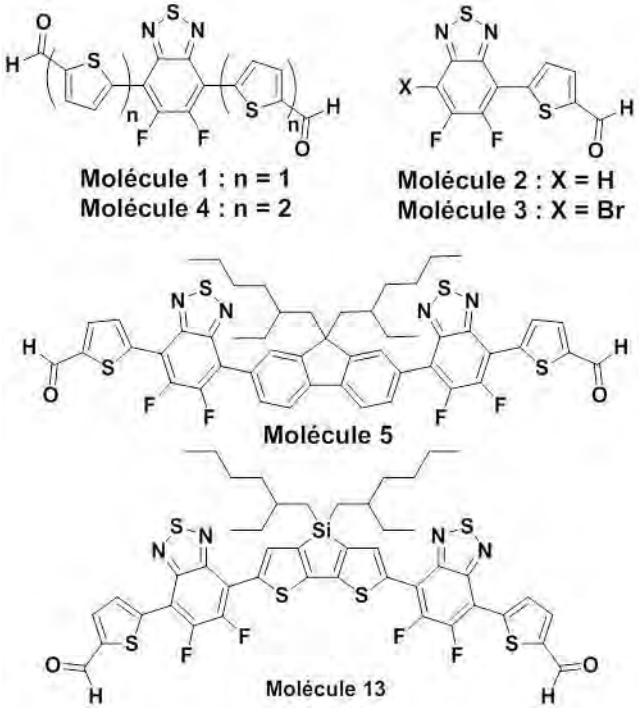



**Figure 8 : structures chimiques des molécules 1, 2, 3, 4, 5 et 13**

## 4.1 Synthèse du fragment 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 1)

Deux voies principales pour obtenir la molécule **1** ont été explorées (cf. Schéma 11) : la Voie A où l'atome de brome est porté par le 2-thiophènecarboxaldéhyde et la liaison C-H activée par le DFBT et la Voie B où l'atome de brome est porté par le DFBT, la liaison C-H activée par le 2-thiophènecarboxaldéhyde. Des voies alternatives ont également été explorées dans le but d'améliorer les rendements.

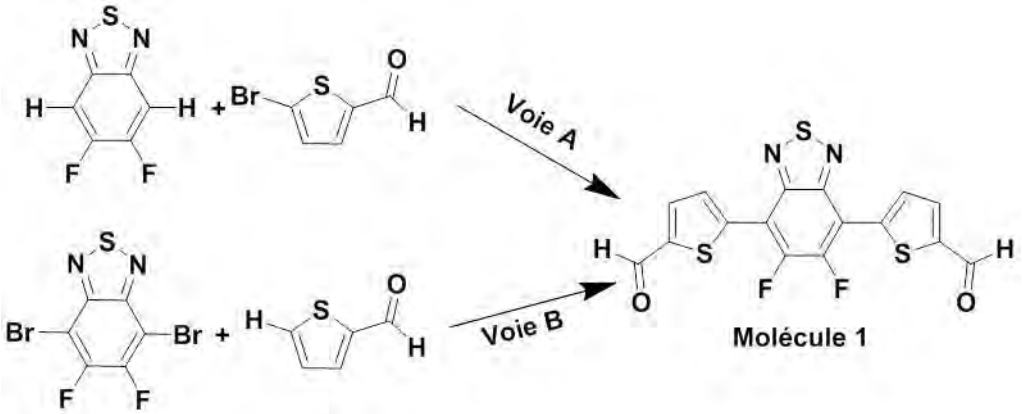



**Schéma 11 : voies de synthèses A et B explorées pour obtenir la molécule 1**

### *4.1.1 Voie de synthèse A :*

#### a- Choix des conditions opératoires

Cette voie est inspirée par les travaux de J. Zhang *et al.*[15] portant sur les réactions de couplage par hétéroarylation directe du DFBT avec différents bromure d'aryles ou d'hétéroaryles dans le toluène comme représenté dans le schéma 12. Les conditions générales pour cette réaction sont indiquées sur le schéma 12, les quantités de réactifs étant exprimées par rapport au DFBT.

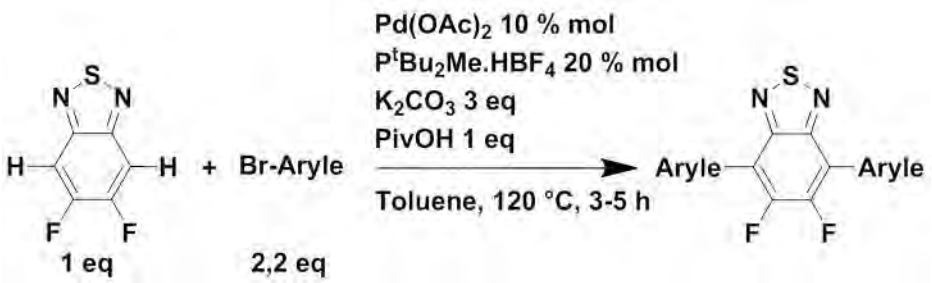



**Schéma 12 : schéma réactionnel général utilisé par J. Zhang *et al.*[15]**

Cette réaction a été développée pour obtenir les produits di-arylés du DFBT avec des bromures de thiophène notamment par réaction du 2-bromothiophène avec un rendement de 31 % et du 2-bromo-5-triméthylsilylthiophène avec un rendement de 72 %[15].

La première étape de notre démarche a été de tester ces conditions en reproduisant les conditions de synthèse du 3,3'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)dibenzaldéhyde donnée avec un rendement de 65 %[15]. Nous avons ainsi obtenu le 4,4'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)dibenzaldéhyde avec un rendement de 64 % (cf. Schéma 13).

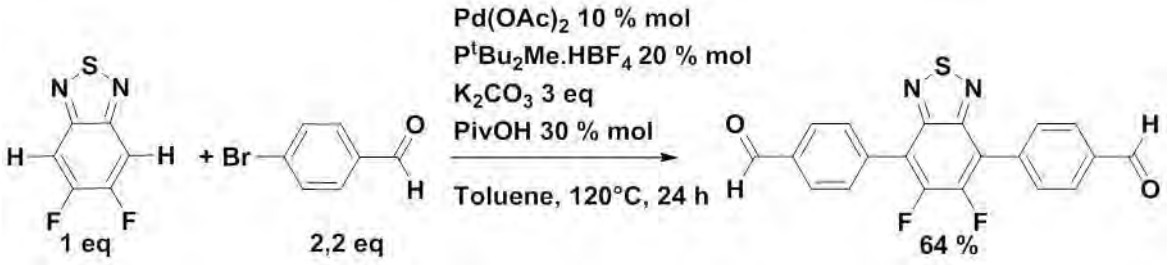



**Schéma 13 : synthèse du 4,4'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)dibenzaldéhyde**

La liaison C-H du DFBT est bien activée. Ce résultat a validé notre choix de la Voie A qui a été utilisée pour obtenir la molécule **1** (cf. Schéma 14).

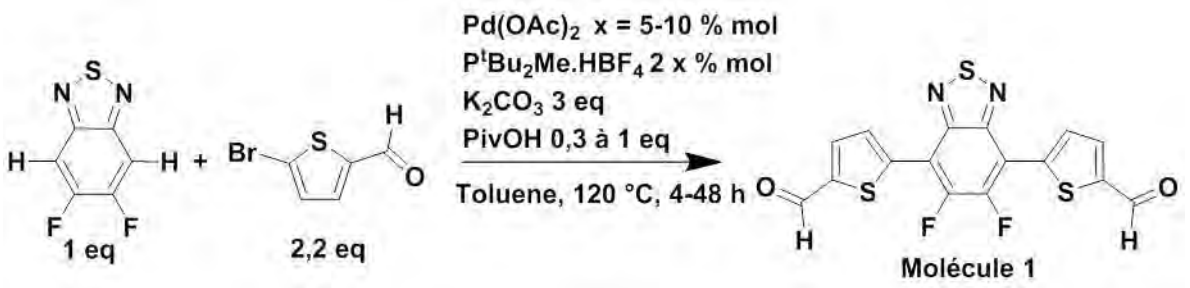



**Schéma 14 : conditions réactionnelles étudiées pour la voie de synthèse A**

La principale difficulté rencontrée pour isoler la molécule **1** et la quantifier dans le mélange réactionnel par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN $^{1}H$) repose sur le fait qu'elle est très peu soluble dans la plupart des solvants organiques ($CH_2Cl_2$, AcOEt, $CHCl_3$, etc.). La figure 9 met en évidence la faible solubilité de la molécule, examinée en RMN $^{1}H$ à saturation dans le chloroforme deutéré : on distingue bien les pics caractéristiques du proton aldéhydique (à 10.08 ppm) et des protons thiophéniques (entre 9 et 7 ppm présentant une constante de couplage de 4 Hz), mais l'intensité de ces pics est très faible en regard de ceux relatifs aux traces de solvant et d'eau.

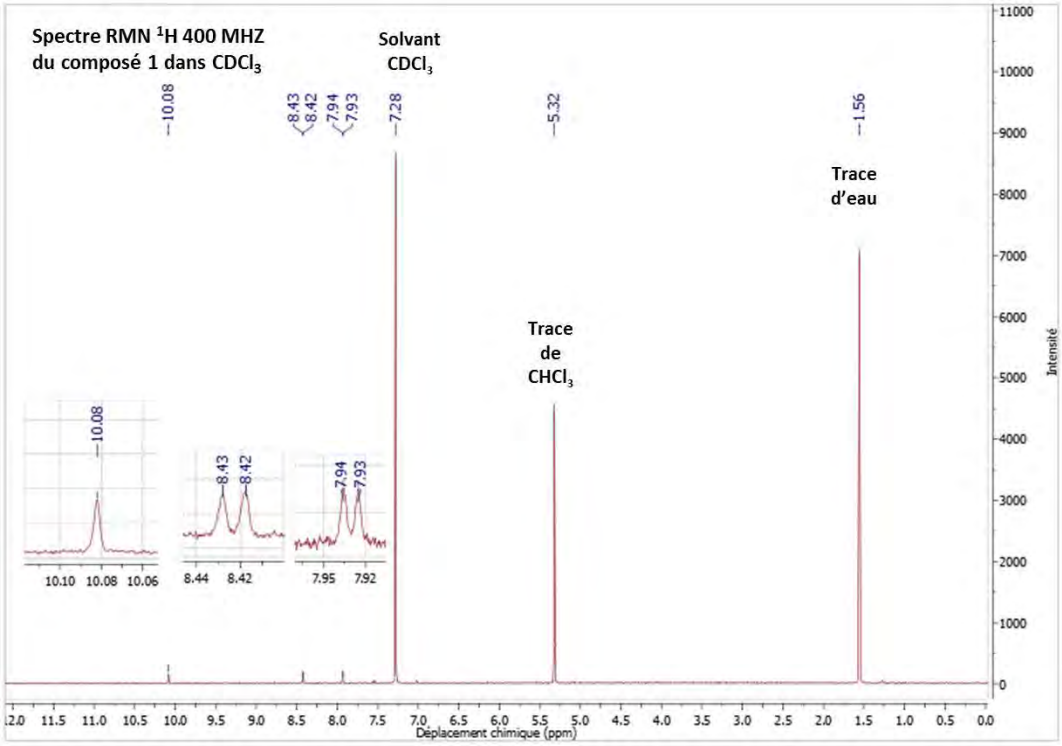



**Figure 9 : spectre RMN $^{1}H$ de la molécule 1 dissoute à saturation dans le $CDCl_3$**

Cependant, il est possible de suivre l'avancement de la réaction de manière qualitative par RMN du fluor (RMN $^{19}F$), qui permet de mettre en évidence la formation de la molécule **1** souhaitée : le signal de ses atomes de fluor apparaît à -124,56 ppm, alors que celui des atomes

de fluor du DFBT apparaît à -128,00 ppm et ceux de la molécule **2** (monoarylé : sous-produit de réaction) à -125,24 et -126,79 ppm.

### b- Purification de la molécule 1

Dans le but d'isoler la molécule **1**, de nombreux protocoles de purification, non détaillés ont été expérimentés. La procédure retenue consiste, à filtrer à chaud sur Büchner le contenu réactionnel et à le rincer avec du dichlorométhane afin d'isoler la molécule souhaitée des sous-produits insolubles de la réaction. Le filtrat est alors récupéré et séché sous pression réduite, avant d'être repris dans l'acétate d'éthyle puis de nouveau filtré sur Büchner. Ce lavage à l'acétate d'éthyle est crucial car il permet de séparer la molécule **1** de la molécule **2** et de la molécule **14** ([2,2'-bithiophène]-5,5'-dicarboxaldéhyde), représentée en figure 10, qui est un sous-produit indésirable issue de l'homocouplage du thiophènecarboxaldéhyde, évoqué dans la littérature pour des réactions similaires[49]. Il est à noter que cette filtration entraîne également une faible fraction de la molécule **1**. Le contenu du Büchner est rincé à l'eau puis à l'éther de pétrole. Cette étape de lavage avec de l'eau permet d'éliminer les sels inorganiques sous-produits de l'arylation directe, ainsi que le thiophènecarboxaldéhyde restant. La molécule **1** est récupérée puis longuement séchée sous vide avant d'être pesée. Afin de quantifier la molécule **2**, une chromatographie sur colonne (acétate d'éthyle:éther de pétrole) est réalisée sur les fractions de lavage à l'acétate d'éthyle. Il n'est pas possible de quantifier la molécule **14**, à cause de sa mauvaise solubilité et de par la difficulté de séparer les molécules **1** et **14** dont la nature chimique est très proche. De même, lors de l'évaporation du solvant de la réaction, le DFBT présent dans le milieu se sublime, ce qui rend impossible sa quantification.

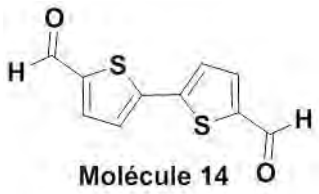



**Figure 10 : structure chimique du [2,2'-bithiophène]-5,5'-dicarboxaldéhyde (molécule 14)**

### c- Résultats expérimentaux

Dans le but d'optimiser la réaction, différentes conditions réactionnelles ont été testées avec le toluène comme solvant de réaction. Le Tableau 1 résume les conditions utilisées et les résultats obtenus après analyse du contenu du Büchner.

**Tableau 1 : rendement en produits isolés pour la réaction entre le DFBT et le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde pour la réaction décrite en schéma 14**

| Réaction | Quantité molaire de $Pd(OAc)_2$ | Temps de réaction | Quantité d'acide pivalique | Rendement en produit isolé | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Molécule 1 | Molécule 2 |
| 1 | 5% | 48 h | 0,3 eq | 0 | 0 |
| 2 | 10% | 6 h | 0,3 eq | 0 | 0 |
| 3 | 10% | 48 h | 0,3 eq | Présence | 12% |
| 4 | 10% | 4 h | 1 eq | 4% | 20% |
| 5 | 10% | 48 h | 1 eq | 9% | Présence |

Lorsque seulement 5 % de catalyseur palladium acétate est utilisé et 30 % molaire d'acide pivalique avec un temps de réaction de 48 heures (réaction 1), la molécule **1** n'est pas formée et la majorité du DFBT est récupérée (réaction 1). L'augmentation de la quantité de catalyseur n'améliore pas la réaction (réactions 2 et 3), la quantité d'acide pivalique semble être le facteur limitant, car la variation du temps de réaction n'améliore pas la réaction (réaction 2). Après 48 heures de réaction (réaction 3), la molécule **1** est formée en faible quantité, ainsi que la molécule **2**. Ces réactions s'accompagnent toujours de la formation du produit d'homocouplage du 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde : la molécule **14**. La réaction 4 correspond aux conditions optimales utilisées par J. Zhang *et al.*[15]. Dans ces conditions, la molécule **1** a été isolée avec un rendement de 4 % seulement ainsi que la molécule **2** avec un rendement de 20 %, cependant la molécule **14** est toujours présente dans les fractions de lavage à l'acétate d'éthyle. En augmentant le temps de réaction (48 heures, réaction 5), un rendement de 9 % en molécule **1** a été obtenu, ce qui correspond au meilleur rendement que nous ayons obtenu pour cette voie de synthèse. Les conditions optimales correspondent par conséquent à une utilisation maximale de catalyseur et d'acide pivalique pendant un temps de réaction long.

Bien qu'il ne soit pas quantifiable de par sa sublimation, du DFBT est présent après réaction, alors que l'activation de ses liaisons C-H a été possible dans des conditions similaires (cf. Schéma 13). La réactivité du 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde apparaît donc comme l'élément limitant de cette réaction. En effet, le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde semble se dégrader lors de la réaction et former son produit d'homocouplage (réaction parasite qui nuit au couplage désiré).

Dans le but d'améliorer le rendement de la réaction, nous avons tenté de remplacer le toluène par la diméthylacétamide (DMAc), solvant plus polaire que le toluène et à point d'ébullition plus élevé permettant d'atteindre des températures de réaction plus hautes, ici de 150°C.

Cependant, aucune trace de molécule **1** n'a été révélée par l'analyse du produit de réaction, mais seulement un produit inconnu et majoritaire, que nous appellerons molécule **15**, présentant un signal RMN $^{19}$F à -120 ppm, jusqu'ici jamais détecté.

De plus, pour réduire la quantité de produits chimiques utilisés, nous nous sommes également tournés vers un protocole différent utilisant des conditions dites « sans ligand » décrites par J. Roger *et al.*[42] présentées dans le schéma 15. En effet, ces conditions permettent de diminuer les quantités de palladium et de base utilisées, de supprimer l'utilisation de ligands et additifs, et donc de tendre vers des conditions plus douces.

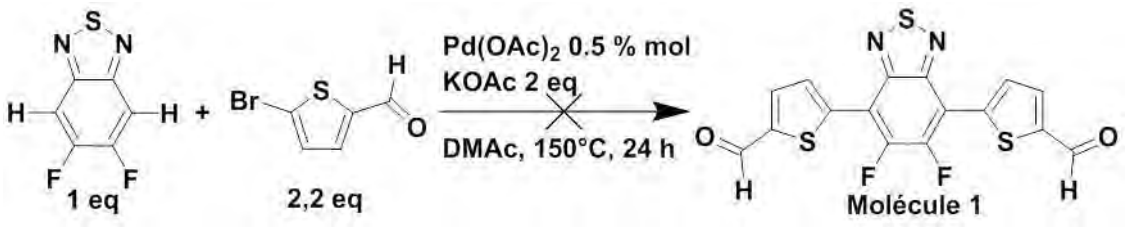



**Schéma 15 : voie de synthèse explorée pour la réaction de couplage entre le DFBT et le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde dans les conditions «sans ligand»**

Ces conditions n'ont pas permis de former la molécule **1** désirée, mais là encore, le suivi du mélange réactionnel par analyse RMN $^{19}$F a révélé la présence du doublet à -120 ppm, appartenant à la molécule **15** évoquée précédemment. La formation de ce sous-produit semble spécifique à l'utilisation du DMAc. Cette observation est conforme à celle de J. Zhang *et al.*[15] qui ont évoqué la formation de sous-produits non-identifiés lors de l'arylation directe du DFBT dans le DMAc.

### d- Identification de la molécule 15

Afin de comprendre l'origine de la formation de ce sous-produit, nous avons tenté de l'identifier par analyses RMN $^{1}$H et RMN $^{19}$F. La molécule **15** étant insoluble dans le chloroforme, nous l'avons caractérisé dans l'acétone deutérée. Le Tableau 2 résume les résultats de cette analyse RMN.

**Tableau 2 : caractérisation par RMN $^{1}$H dans l'acétone deutérée de la molécule 15 : valeurs observées des déplacements chimiques (δ), intégration (I), multiplicité (m) et des constantes de couplage (*J*)**

| Atome | RMN $^{1}$H | | | | RMN $^{19F}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | δ (ppm) | I | *m ; J* (Hz)$^{1}$ | *m ; J* (Hz)$^{2}$ | δ (ppm) | *m ; J* (Hz)$^{3}$ | *m ; J* (Hz)$^{4}$ |
| **a** | 9,86 | 1 H | s | s | | | |
| **b** | 8,85 | 1 H | d ; 4,4 | d ; 4,4 | | | |
| **c** | 7,78 | 1 H | d ; 4 | d ; 4 | | | |
| **d** | 7,26 | 1 H | d ; 10 | s | | | |
| **e** | | | | | -120,23 | d ; 10,5 | s |

$^{1}$ avec couplage $^{19}$F ; $^{2}$ découplé $^{19}$F ; $^{3}$ avec couplage $^{1}$H ; $^{4}$ découplé $^{1}$H

L'analyse des résultats révèle que cette molécule possède deux protons thiophéniques (protons ***b*** et ***c***) caractérisés par des déplacements chimiques situés à 8.85 et 7.78 ppm et une constante de couplage de l'ordre de 4 Hz. Le proton ***a*** présente un déplacement chimique proche de 10 ppm, caractéristique d'une fonction aldéhyde. Ce proton aldéhydique est plus blindé que celui de la molécule **1** dont le déplacement chimique dans l'acétone deutérée est de 10.15 ppm (cf. Annexe). Le proton ***d*** présente une constante de couplage de 10 Hz qui est caractéristique d'un couplage d'un proton en position ortho d'un atome de fluor sur un cycle benzothiadiazole[59]. La disparition de ce couplage en analyse de RMN $^{1}$H « découplé fluor » confirme cette hypothèse.

La RMN $^{19}$F indique un doublet à – 120,23 ppm possédant la même constante de couplage d'environ 10 Hz, que le proton ***d***, ce couplage disparaît en mode « découplé proton » confirmant l'hypothèse que le proton ***d*** est en position ortho de l'atome de fluor. De ces résultats, il est possible de déduire que l'un des deux atomes de fluor initialement présent sur le DFBT a été substitué par un proton.

D'après le Tableau 2, la molécule **15** doit présenter un doublet pour le fluor couplé avec un seul type de proton. Nous pouvons donc proposer trois structures possibles qui sont présentées en figure 11.

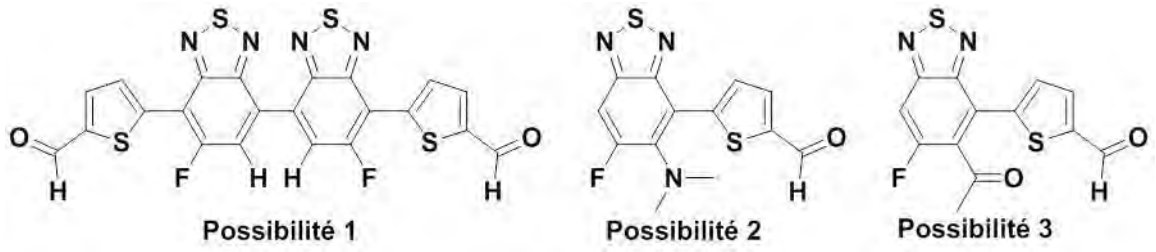



**Figure 11 : structures chimiques possibles pour la molécule 15**

D'une part, la première possibilité de par la position du fluor, et la présence de deux cycles benzothiadiazole voisins peut expliquer le déblindage plus important du doublet à 8,85 ppm en RMN $^{1}$H du proton thiophénique par rapport à celui de la molécule **1** (protons à 8,49 et 8,18 ppm dans l'acétone deutérée). D'autre part, les deux autres molécules seraient issues d'une substitution nucléophile de la liaison C-F par le DMAc[60]. Dans ce cas, la difficulté de trancher entre ces deux possibilités est que le signal des méthyles, dans les groupements diméthylamino de la possibilité 2 et acétyle de la possibilité 3, pourraient être masqués par le signal du solvant d'analyse.

Des analyses plus exhaustives de RMN et de spectroscopie de masse sont en cours pour déterminer avec précision la structure exacte de cette molécule.

Ces observations mettent en évidence la réactivité de la liaison C-F dans le DMAc. En effet, le Pd est censé s'insérer dans la liaison C-Br lors de l'étape d'addition oxydante, mais il est probable qu'il agisse également sur la liaison C-F. La « fragilité » de la liaison C-F est un paramètre à prendre en compte et sera mise en évidence en présence de triéthylamine lors des réactions de Knoevenagel présentées plus loin.

La Voie A a donc permis d'obtenir la molécule **1** dans le toluène en présence de ligands et avec un temps de réaction long, cependant le rendement de la synthèse est très faible, de l'ordre de 10%. Dans le but d'améliorer le rendement de synthèse de la molécule **1**, la Voie B a été étudiée où la liaison C-H à activer est en position 5 sur le 2-thiophènecarboxaldéhyde.

### *4.1.2 Voie de synthèse B :*

De nombreux cas d'hétéroarylation directe du 2-thiophènecarboxaldéhyde sont reportés dans la littérature. Ces exemples rapportent cependant la formation d'un certain nombre de sous-produits non identifiés[42,61,62].

#### a. Réaction dans le toluène

Afin de confirmer la validité de cette voie de synthèse, la réaction a été testée dans le toluène au reflux entre le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole et le 2-thiophènecarboxaldéhyde, qui sont disponibles commercialement. Dans des conditions réactionnelles similaires à celles utilisées pour la voie A (cf. Schéma 13), le 5,5'-(2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis-(2-thiophènecarboxaldéhyde) a été obtenu par hétéroarylation directe avec un rendement de 88 % comme présenté dans le schéma 16.

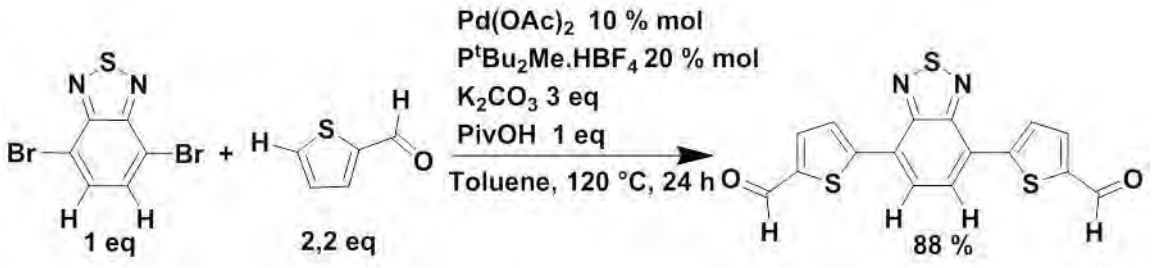



**Schéma 16 : couplage par hétéroarylation directe entre le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole et le 2-thiophènecarboxaldéhyde**

Cette voie de synthèse étant validée pour le $Br_2$-BT, nous l'avons testée avec le $Br_2$-DFBT comme représentée dans le schéma 17.

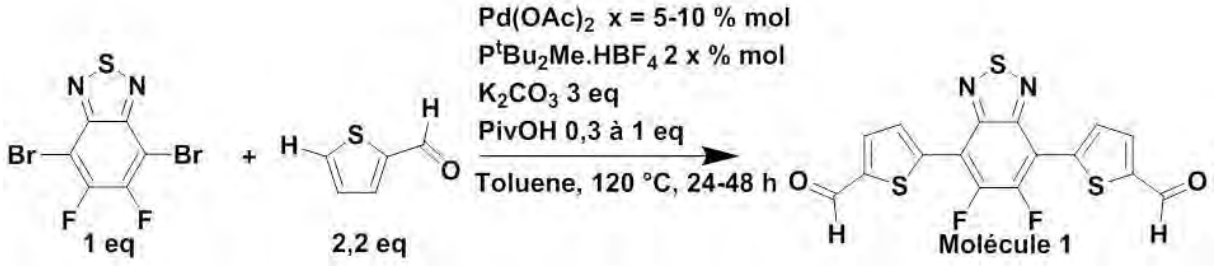



**Schéma 17 : conditions réactionnelles étudiées pour la Voie B**

Il n'est pas possible de quantifier les produits de réaction dans le brut par RMN $^1$H comme cela est le cas dans la Voie A. De plus, le $Br_2$-DFBT ne possédant pas de proton, le suivi par RMN $^1$H est impossible. Les problèmes de purification signalés dans la partie consacrée à la Voie A sont identiques et ces réactions s'accompagnent également de formation de produit d'homocouplage, la molécule **14** (cf. Figure 10). Ainsi le même protocole de purification que pour la Voie A est utilisé.

Dans le but d'obtenir la molécule **1**, différentes conditions réactionnelles ont été expérimentées (cf. Schéma 17) et sont présentées dans le Tableau 3.

**Tableau 3 : Rendement en produit isolé pour la réaction entre le $Br_2$-DFBT et le 2-thiophènecarboxaldéhyde pour la réaction décrite en schéma 17**

| Réaction | Quantité molaire de $Pd(Oac)_2$ | Equivalent de PivOH | Temps de réaction | Rendement isolé |
|---|---|---|---|---|
| **1** | 5 % | 0,3 | 24 | 13 % |
| **2** | 5 % | 0,3 | 48 | 44 % |
| **3** | 10 % | 1 | 24 | 17 % |

Les meilleures conditions obtenues sont celles de la réaction 2 c'est-à-dire : 5 % de $Pd(OAc)_2$ par rapport au $Br_2$-DFBT, 10 % de $P^tBu_2Me.HBF_4$, 0,3 équivalents d'acide pivalique, 3 équivalents de $K_2CO_3$, dans le toluène à reflux pendant 48 heures avec un rendement isolé de

44 %. L'augmentation de la quantité de palladium s'accompagne de débromation du $Br_2$-DFBT et par conséquent de l'apparition du DFBT (non quantifiable du fait de sa sublimation).

### b. Réaction dans le DMAc

En parallèle à ces travaux C. Chen a montré dans ces travaux de thèse[63,64] la possibilité de former l'équivalent de la molécule **1** mais sans les atomes de fluor (cf. Schéma 16) via des conditions « sans ligand » dans le DMAc avec un rendement de 100 % (cf. schéma 18).

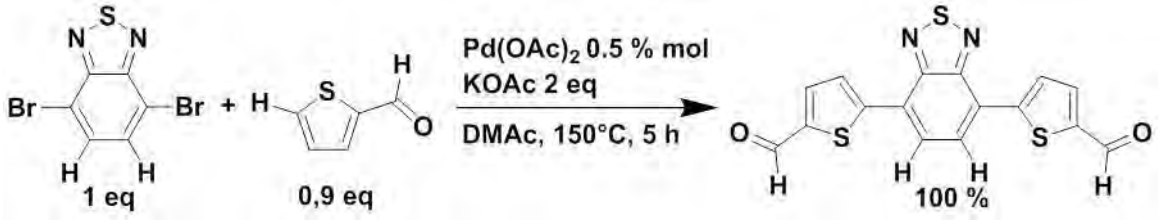
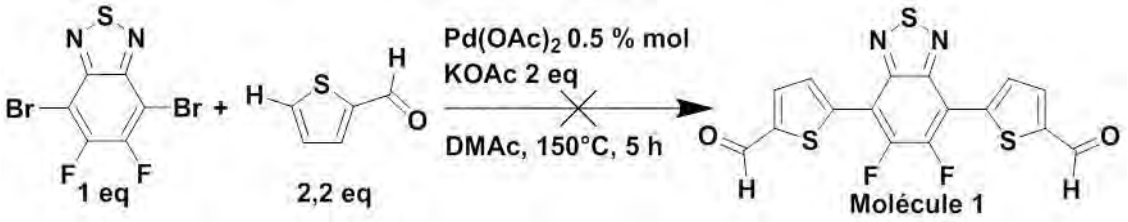



**Schéma 18 : couplage par hétéroarylation directe entre le 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole et le 2-thiophènecarboxaldéhyde en conditions « sans ligand »[64]**

Cette voie de synthèse étant validée pour le $Br_2$-BT, nous l'avons testée avec le $Br_2$-DFBT. Cependant, la réaction dans les conditions « sans ligand » entre le $Br_2$-DFBT et le 2-thiophènecarboxaldéhyde ne donne aucun produit, seuls les réactifs sont récupérés en fin de réaction (cf. Schéma 19).




**1Schéma 19 : voie de synthèse explorée pour la réaction de couplage par hétéroarylation directe en conditions « sans ligand » entre le $Br_2$-DFBT et le 2-thiophènecarboxaldéhyde**

Cette étude a permis de confirmer la nécessité d'utiliser un système catalytique à base de palladium associé à des ligands dans du toluène. La voie B dans le toluène reste à privilégier car elle a permis d'obtenir un rendement de 44% bien supérieur au 10% de la Voie A dans le même solvant. Une des limitations restent toutefois la formation de sous-produits parasites (tels que la molécule **14**). Par conséquent, pour améliorer le rendement (encore faible) et limiter la formation de sous-produit d'autres voies ont été investiguées.

### *4.1.3 Voies alternatives pour la synthèse de la molécule 1*

Afin de synthétiser la molécule **1** avec un meilleur rendement, trois voies de synthèses ont été explorées.

La première alternative étudiée (cf. schéma 20) inspirée par les travaux de C. Y. He *et al.*[59] repose sur les couplages oxydant entre le DFBT et différents thiophènes substitués dont le 2-thiophènecarboxaldéhyde. Dans le but de synthétiser la molécule **1**, un équivalent de DFBT et quatre équivalents de 2-thiophènecarboxaldéhyde ont été introduits dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) avec 5 % mol de $Pd(TFA)_2$ et quatre équivalents de $Ag_20$ à 80°C pendant 10 heures. La réaction a montré la formation de traces de la molécule **1**, mais le produit majoritaire de cette réaction est l'homocouplage du 2-thiophènecarboxaldéhyde, la molécule **14** (cf. schéma 20). Le rendement isolé en molécule **14** car il est difficile de la séparer de la molécule **1**.

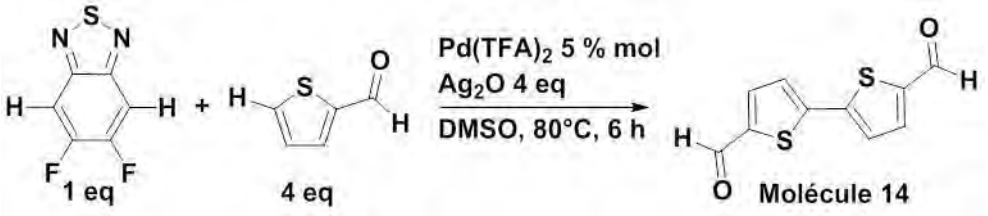



**Schéma 20 : schéma de synthèse du couplage oxydant entre le DFBT et le 2-thiophènecarboxaldéhyde**

La réaction de couplage oxydant du 2-thiophènecarxaldéhyde sur lui-même semble être privilégiée à la réaction souhaitée pour former la molécule **1**. En effet, la liaison C-H du 2-thiophènecarboxaldéhyde se révèle ici plus facile à activer que celle du DFBT. Cette propriété est largement exploitée puisque la réaction d'homocouplage du 2-thiophènecarboxaldéhyde par couplage oxydant est reportée dans la littérature en présence de catalyseur au palladium et d'agent oxydant avec des rendements supérieures à 50 %[65]. Cette voie n'est donc pas une alternative aux voies A et B.

Une alternative repose sur l'hétéroarylation directe mettant en jeu un intermédiaire monoarylé (molécules **2** et **3**) et le dérivé thiophénique correspondant dans les conditions préconisé par J. Zhang *et al.*[15].

Cette deuxième alternative a donc consisté à réaliser l'hétéroarylation directe de la molécule **2** par le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde (cf. schéma 21). Cette voie nous a permis d'obtenir la molécule **1** avec un rendement de 56 %. Il est à noter que ce rendement est proche de celui obtenu par X. Kang *et al.*[66] (51%) pour la mono-hétéroarylation directe du DFBT, préalablement substitué par un motif indoline, par le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde.

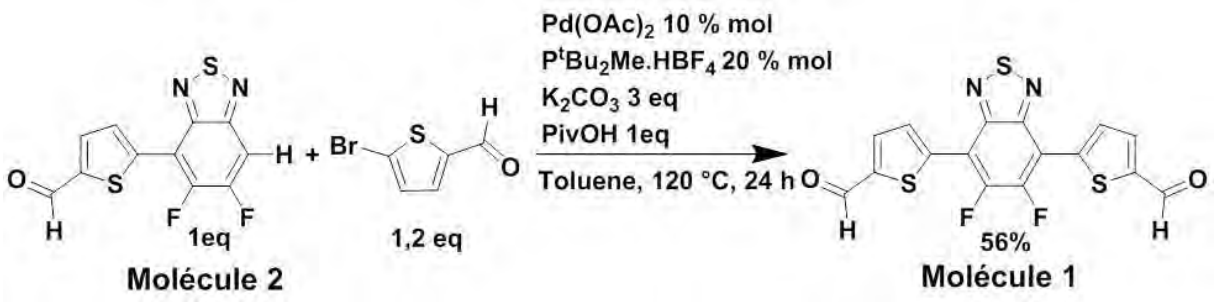



**Schéma 21 : voie de synthèse alternative de la molécule 1 par hétéroarylation directe entre la molécule 2 et le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde**

Cependant, la molécule **2** est synthétisée avec un rendement de 28 % (cf. 4.2). Le rendement global en molécule **1** est donc de 16 %, ce qui reste inférieur à celui obtenu par la Voie B.

La troisième et dernière alternative repose sur le couplage par hétéroarylation directe entre la molécule **3** et le 2-thiophènecarboxaldéhyde comme représenté dans le schéma 22.

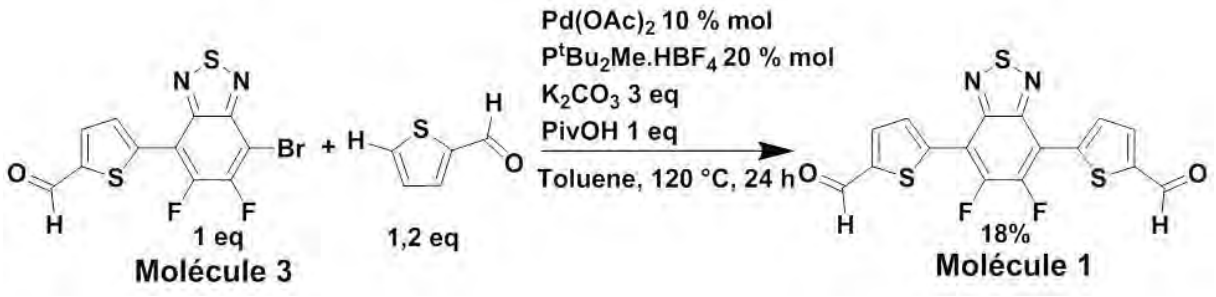



**Schéma 22 : voie de synthèse alternative de la molécule 1 par hétéroarylation directe entre la molécule 3 et le 2-thiophènecarboxaldéhyde**

Alors que le rendement de synthèse de la molécule **3** est de 65 % (cf. 4.3), le couplage entre la molécule **3** et le 2-thiophènecarboxaldéhyde est réalisé avec un rendement de 18 %. Le rendement cumulé de ces deux étapes est de 12 %. De même que précédemment, cette voie n'est donc pas une alternative viable à la Voie B.

### *4.1.4 Discussion et comparaison des voies de synthèse de la molécule 1*

A l'heure actuelle, les paramètres influençant l'hétéroarylation directe ne sont pas entièrement compris et de nombreuses études sont en cours pour déterminer les facteurs dominants la réactivité du couplage. En effet, l'étape limitante en hétéroarylation directe peut être l'addition oxydante, la CMD ou l'élimination réductrice, selon la molécule activée[67].

Dans ces travaux, différentes voies de synthèse ont été étudiées afin de synthétiser la molécule **1**. Les résultats ont mis en évidence l'importance du choix de la liaison C-H à activer. En effet, en comparant les voies A et B, nous avons cherché à déterminer quelle liaison C-H

devait être activée lors du couplage entre le DFBT et le thiophènecarboxaldéhyde (la liaison C-H du DFBT (Voie A) ou celle du 2-thiophènecarboxaldéhyde (Voie B)).

Pour la voie A, le difluorobenzothiadiazole porte la liaison C-H à activer. Selon F. Livi *et al.*[68], cette condition est favorable car la présence d'atome de fluor en position ortho de la liaison C-H à activer favorise l'étape de CMD. Il donc préférable que la liaison C-H à activer soit celle de la molécule fluorée. Nos résultats préliminaires (cf. Schéma 13) et ceux de J. Zhang *et al.*[15] confirment cela et ont prouvé la viabilité de cette voie même si le rendement reste faible.

Dans notre cas, la réactivité du 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde semble être l'origine de ce faible rendement. En effet, la réaction d'homocouplage du 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde prend le pas sur le couplage entre le DFBT et le 5-bromo-2-thiophènecarboxaldéhyde.

Dans le cas de la voie B, le brome est porté par le réactif fluoré. Cette voie conduit à un meilleur rendement que la Voie A (44% vs 10%), bien que selon dans la littérature[68], le cas où le brome est porté par le réactif fluoré n'est donc pas favorisé. Toutefois, en prenant en compte l'étape antérieure de bromation du DFBT, le rendement cumulé de la Voie B est de 21 %, ce qui reste supérieur à celui de la Voie A.

De plus, les voies alternatives développées n'offrent pas de meilleurs rendements cumulés. Ainsi la Voie B est notre voie préférentielle pour synthétiser la molécule **1**.

Concernant les Voies A et B, les limitations de la réaction dans le toluène sont les réactions parallèles telles que l'homocouplage du thiophène, ainsi que la débromation. Bien que nous n'ayons pas isolé d'oligomères du thiophène, leur formation par β-substitution en positions 3- et 4- du thiophènecarboxaldéhyde est une possibilité. Ces limitations sont récurrentes dans le cas des thiophènes et sont reportées dans de nombreux cas[62,68-70].

Concernant le catalyseur, nous avons choisi de travailler avec le palladium acétate car ce dernier est disponible commercialement et relativement stable par rapport aux autres catalyseurs au palladium. Il est envisageable pour améliorer les rendements d'optimiser les conditions de l'hétéroarylation directe en utilisant un catalyseur plus complexe comme le catalyseur au palladium de Hermann-Beller qui a récemment permis l'amélioration des rendements pour des réactions d'hétéroarylation directe de benzothiadiazoles[71] ou de thiophènes[70].

## 4.2 Synthèse du fragment 5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde (molécule 2)

Afin de synthétiser le 5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde, nous avons choisi le Br-DFBT comme réactif plutôt que le DFBT. En effet, du fait des faibles rendements de synthèse obtenus via la voie A pour la molécule par rapport à la voie B, nous avons choisi de réaliser le couplage entre le Br-DFBT et le 2-thiophènecarboxaldéhyde par hétéroarylation directe. La molécule **2** est ainsi obtenue comme représenté dans le schéma 23 avec un rendement maximum de 28 %.

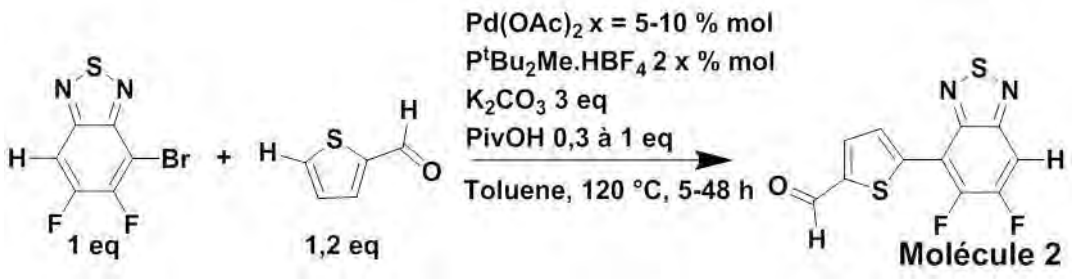



**Schéma 23 : conditions réactionnelles étudiées pour la synthèse de la molécule 2**

Dans une démarche similaire à celle adoptée pour la molécule **1**, les conditions de la réaction ont été optimisées grâce aux différentes réactions testées dont les résultats sont résumés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : conditions réactionnelles utilisées de la réaction du schéma 23 pour la synthèse de la molécule 2 par couplage entre le Br-DFBT et le 2-thiophènecarboxaldéhyde**

| Réaction | Quantité molaire de $Pd(OAc)_2$ | Quantité molaire d'acide pivalique | Temps de réaction | Rendement isolé |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 5 % | 30 % | 5 h | 15 % |
| 2 | 5 % | 30 % | 24 h | 24 % |
| 3 | 5 % | 30 % | 48 h | 28 % |
| 4 | 10 % | 30 % | 48 h | 19 % |
| 5 | 10 % | 100 % | 48 h | 25 % |

Les résultats montrent que le rendement augmente avec le temps de réaction, mais diminue avec l'augmentation de la quantité de catalyseur. En effet, lors de la réaction, il se forme du DFBT par débromation du Br-DFBT[70,72], cette formation de DFBT est plus importante lorsque la quantité de catalyseur est importante. Dans le cas de couplage catalysé au palladium, la déhalogénation est souvent une conséquence d'une trans-métalation inefficace[68]. Il est à noter que cette réaction s'accompagne de formation du produit d'homocouplage du 2-thiophènecarboxaldéhyde (molécule **14**) ainsi que de la molécule **1** en faible quantité. Le

meilleur rendement est obtenu avec 5 % de catalyseur, 30 % mol d'acide pivalique et pour un temps de réaction de 48 heures.

### 4.3 Synthèse du 5-(7-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophène-2-carboxaldéhyde (molécule 3)

C. Y. He *et al.*[59] ont décrit la synthèse de la molécule **3** par addition oxydante du 2-thiophènecarboxaldéhyde sur le Br-DFBT avec un rendement de 74 %. Ce protocole a été reproduit, avec de plus grandes quantité de produit, avec un rendement de 65 % pour obtenir la molécule **3** comme présenté dans le schéma 24.

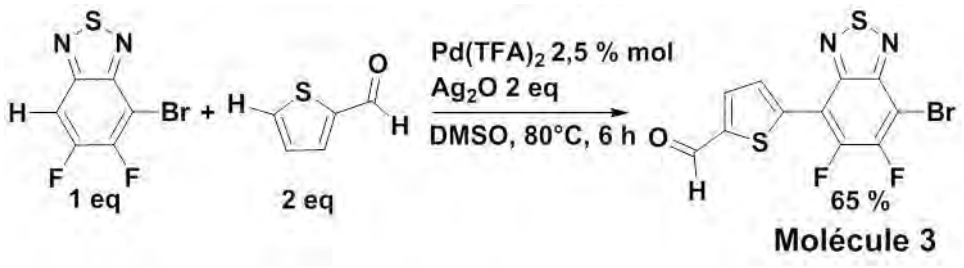



**Schéma 24 : schéma réactionnel de la synthèse de la molécule 3**

### 4.4 Synthèse du 5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophène]-5-carboxaldéhyde) (molécule 4)

Les conditions réactionnelles de la Voie B ont été utilisées pour synthétiser la molécule **4**. Cette voie de synthèse a permis d'obtenir la molécule **4** (cf. Schéma 25), avec un rendement de 55 %.

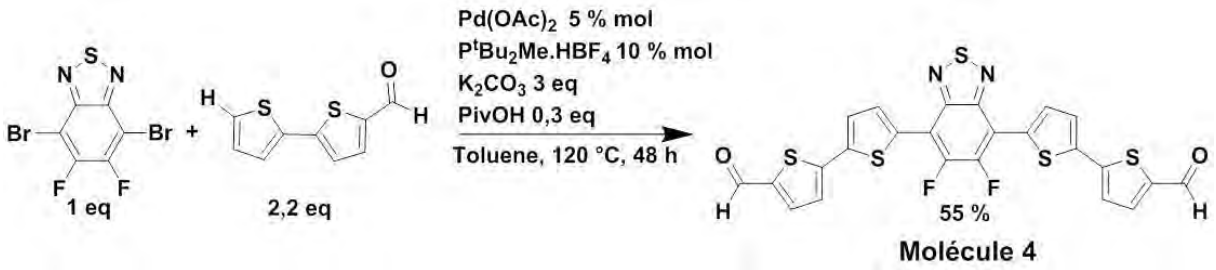



**Schéma 25 : schéma réactionnel de la synthèse par hétéroarylation directe entre le $Br_2$-DFBT et 2,2'-bithiophène-5-carboxaldéhyde**

Cependant, la solubilité de la molécule **4** est inférieure à celle de la molécule **1** et par conséquent, il n'a pas été possible d'obtenir un spectre RMN $^1$H de cette molécule. Par la suite, elle a été utilisée sans plus de purification pour l'étape de réaction de Knoevenagel pour obtenir la molécule **8**.

Il est à noter que la Voie A a été testée pour cette synthèse mais n'a pas permis d'obtenir la molécule **4**.

### 4.5 Synthèse du 5,5'{[9,9-bis(2-éthylhexyle)-9H-fluorène-2,7-diyl]bis(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)]}di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 5)

Dans le but de synthétiser la molécule **5**, deux voies de synthèses, chaucune en deux étapes, ont été étudiées et sont présentées dans le schéma 26.

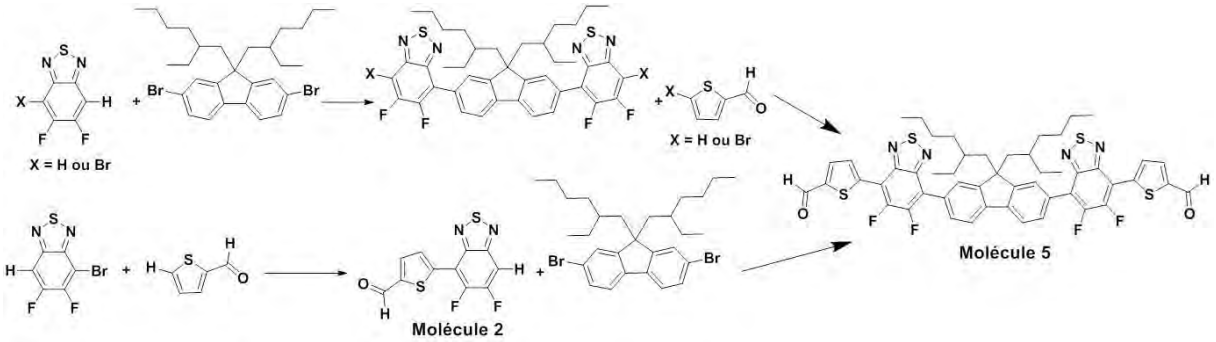



**Schéma 26 : voies de synthèse explorées pour obtenir la molécule 5**

La première voie de synthèse s'inspire des travaux de X. Zhang *et al.*[72] qui ont synthétisé du poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-alt9,9-dioctylfluorène) par hétéroarylation directe entre le DFBT et 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène (cf. Schéma 27).

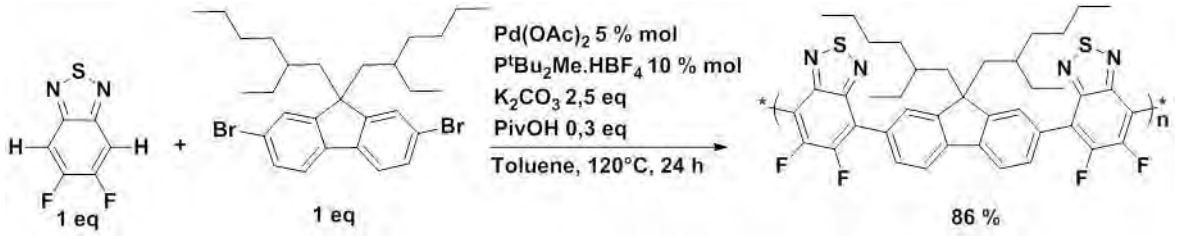



**Schéma 27 : synthèse du poly(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-alt9,9-dioctylfluorène) à partir du DFBT et 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorène[72]**

Afin de synthétiser la molécule **5**, des conditions similaires ont été utilisées en modifiant le ratio entre le DFBT et le 2,7-dibromo-9,9-bis(2-éthylhexyle)-9h-fluorène (synthétisé au laboratoire, cf. Annexe). Pour limiter toute réaction de polymérisation, nous avons utilisé un équivalent de 2,7-dibromo-9,9-bis(2-éthylhexyle)-9h-fluorène pour 4 équivalents de DFBT comme présenté dans le schéma 28. Cependant après traitement de la réaction, seuls les réactifs ont été récupérés.

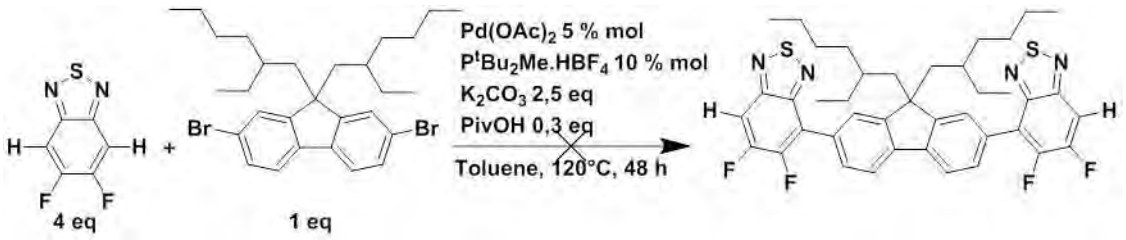



**Schéma 28 : voie explorée pour la réaction d'hétéroarylation entre le DFBT et le 2,7-dibromo-9,9-bis(2-éthylhexyle)-9h-fluorène**

Afin de s'affranchir complètement de la réaction de polymérisation, le DFBT a été remplacé par le Br-DFBT. Le couplage entre le 2,7-dibromo-9,9-bis(2-éthylhexyle)-9h-fluorène et le Br-DFBT a été réalisé dans les conditions identiques à celles précédentes en modifiant le ratio comme présenté dans le schéma 29. Après purification du milieu réactionnel, seul les réactifs ont été récupérés dont une fraction de DFBT provenant de la débromation du Br-DFBT.

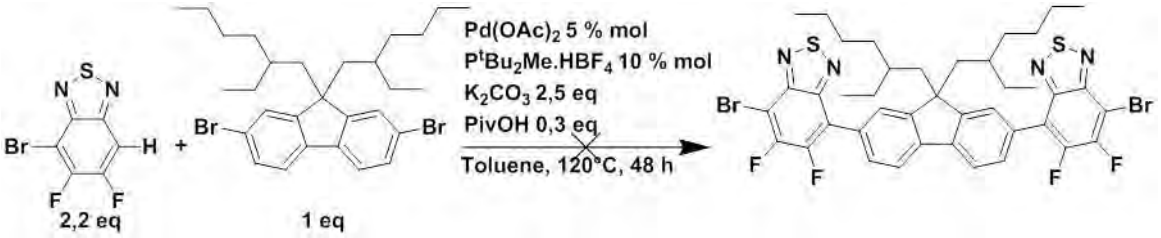



**Schéma 29 : voie explorée pour la réaction d'hétéroarylation entre le Br-DFBT et le 2,7-dibromo-9,9-bis(2-éthylhexyle)-9h-fluorène**

Quelle que soit les conditions la première voie n'a donc pas permis de synthétiser la molécule **5**.

La seconde voie explorée consiste dans un premier temps à synthétiser la molécule **2** (cf. 4.2) puis à utiliser le couplage par hétéroarylation directe entre cette molécule **2** et le 2,7-dibromo-9,9-bis(2-éthylhexyle)-9h-fluorène pour obtenir la molécule **5** (cf. Schéma 30). Le produit désiré a donc été obtenu avec un rendement de 57 %, ce qui avec la synthèse de la molécule **2** conduit à un rendement cumulé de 16 %. Cette voie est donc à privilégier pour la synthèse de la molécule **5**.

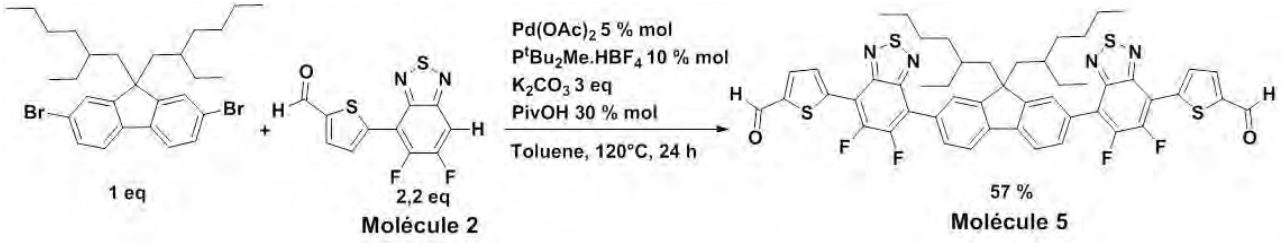



**Schéma 30 : schéma réactionnel pour la synthèse de la molécule 5**

## 4.6 Synthèse du 5,5'{[4,4-bis(2-éthylhexyle)-4H-silolo[3,2-b :4,5-b']bisthiene-2,6-diyl]bis(5,6-dilfuoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)}di(thiophène-2-carboxaldéhyde) (molécule 13)

La synthèse de la molécule **13** (cf. Figure 12) a été étudiée grâce à différentes voies inspirées de la littérature.

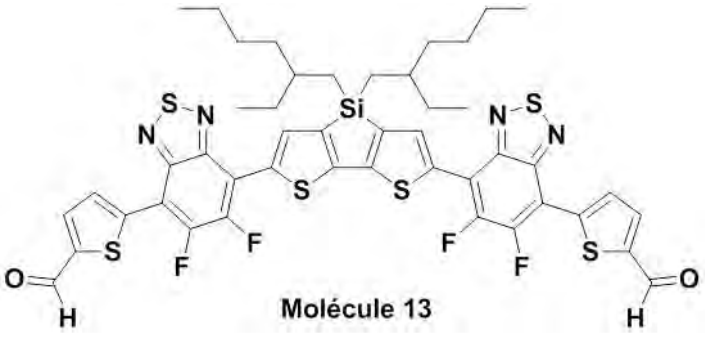



**Figure 12 : structure chimique de la molécule 13**

Le schéma 31 présente la voie de synthèse proposé par S. Kowalski *et al.*[73] en utilisant le 4H-cyclopenta[2,1-*b*:3,4-*b*']dithiophène (CPDT) qui est chimiquement très proche du 4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophène,4,4-bis(2-éthylhexyle) (cœur de la molécule **13**).

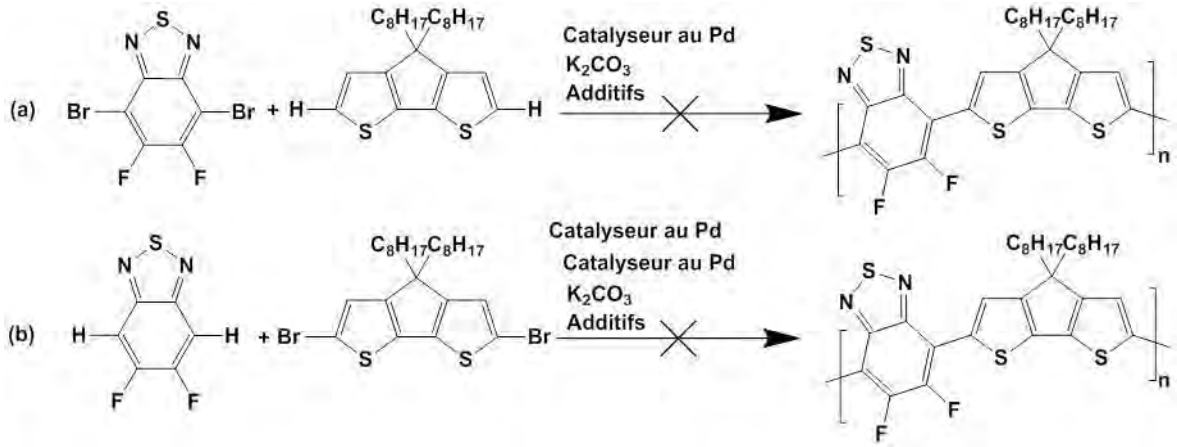



**Schéma 31 : approches de synthèse de PCPDTDFBT par hétéroarylation directe[73]**

Cependant, ces deux approches (cf. Schéma 31) (similaires à celles étudiées pour la molécule **5** présentées dans les schémas 28 et 29) n'ont pas permis aux auteurs d'obtenir le PCPDTDFBT avec une masse moléculaire suffisante, seuls des oligomères de faibles masses moléculaires ont été obtenus.

Ces résultats ainsi que la synthèse de la molécule **5** via la seconde voie étudiée, nous ont inspirés deux approches pour réaliser la molécule **13** qui sont présentées dans le schéma 32. En partant des deux composés commerciaux disponibles, le 2,6-dibromo-4,4-bis(2-

éthylhexyle)-4h-thieno[2',3' :4,5]silolo[3,2-b]thiophène (cf. Schéma 32-a) et 4,4-dioctyl-4H-thieno[2',3':4,5]silolo[3,2-b]thiophène (cf. Schéma 32-b), nous avons cherché une méthode pour réaliser le couplage entre le fragment benzothiadiazole et le cœur silolobithiophène. Pour cela, nous avons tenté de réaliser leur couplage respectif avec la molécule **2** (cf. Schéma 32-a) et la molécule **3** (cf. Schéma 32-b).

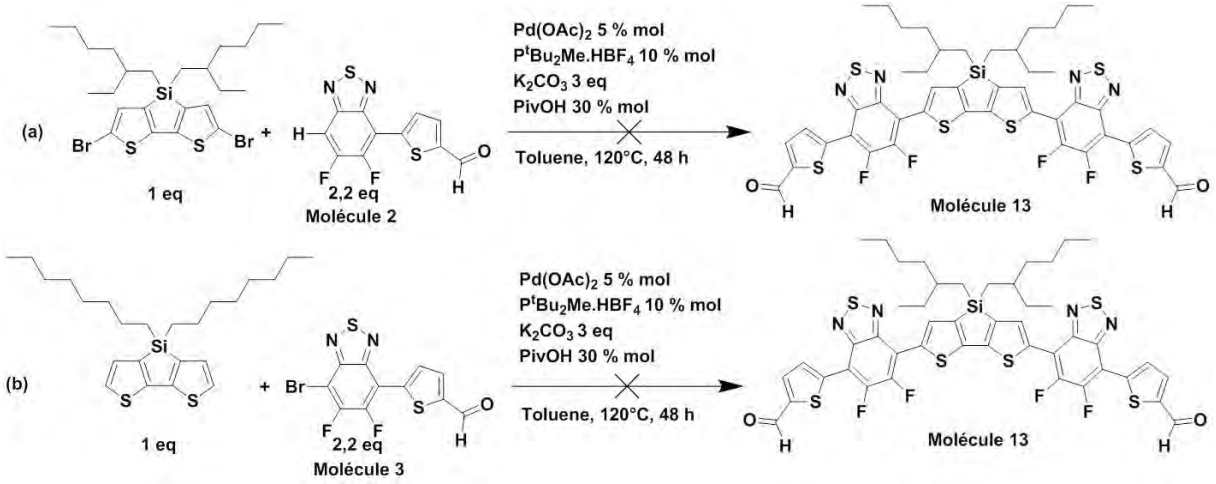



**Schéma 32 : voies de synthèse explorées pour obtenir la molécule 13**

Cependant, aucune de ces deux voies n'a conduit à l'obtention du produit désiré. Dans les deux cas, les réactifs ont été récupérés en fin de réaction. La synthèse de la molécule **13** est en cours au laboratoire via un couplage de Stille.

## 5. Réaction de Knoevenagel pour la synthèse des molécules 6 à 12

L'obtention des molécules **6** à **12** se fait à partir des molécules **1** à **5** précédemment synthétisées suivi d'une étape de condensation de Knoevenagel d'un motif cyanoacétate sur les fonctions aldéhydes. Afin de former les différentes molécules et ainsi d'étudier l'influence des chaînes alkyles sur les propriétés des molécules[74], deux types de cyanoacétates possédant des chaînes alkyles de même longueur mais de nature différente ont été choisis pour réaliser les réactions de Knoevenagel : le 2-éthylhexylecyanoacétate et l'octylecyanoacétate. Cette condensation permet donc d'ajouter un fragment accepteur terminal, qui confère aux molécules finales non seulement leur solubilité tout en renforçant l'effet « push-pull ».

Il existe de nombreux exemples de condensation de Knoevenagel entre un aldéhyde et les octyle- et éthylhexyle-cyanoacétate. Cependant, les conditions reportées varient en termes d'équivalents de triéthylamine et de cyanoacétate utilisés. Les équipes de Y. Chen.[74-76] et de Y. Yang[77] utilisent entre 5 et 12 équivalents de cyanoacétate par fonction aldéhyde et entre

deux et trois gouttes de triéthylamine. Y. Lin *et al.*[78] utilisent 40 équivalents de triéthylamine et entre 6 et 9 équivalents de cyanoacétate par fonction aldéhyde.

Lors de leurs travaux de thèse au sein de l'équipe au LCC, D. Hernandez Maldonado[58] et C. Chen[63] ont synthétisé des molécules similaires aux molécules **6** et **7,** dont le fragment central DFBT est remplacé par un fragment BT nommées respectivement CAEH et CAO (cf. Figure 13) qui seront étudiées dans le chapitre 4. Pour ces molécules, ils ont utilisé 10 équivalents de cyanoacétate et 13 équivalents de triéthylamine par molécule (soit 5 équivalents cyanoacétate et 6,5 équivalents de triéthylamine par fonction aldéhyde) et obtenus des rendements de 51 % pour l'étape de réaction de Knoevenagel.

**Figure 13 : structure chimique des molécules CAEH et CAO**

Cependant, ces conditions s'adaptent mal aux molécules fluorées. Dans ce cas la condensation de Knoevenagel forme un produit autre que celui attendu (molécule **6** et **7**). En effet, lors de la réaction entre la molécule **1** et l'octylecyanoacétate, le dioctyl(2E,2'E)-3,3'-[{5-[1-cyano-2-(octyloxy)-2-oxoéthyle]-6-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl}di(thiène-5,2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-énoate) (molécule **12**) est obtenu avec un rendement de 61 % (cf. schéma 33). Lors de cette réaction, la molécule **7** est formée mais est extrêmement minoritaire. En effet, lorsque la quantité de triéthylamine est trop importante, un groupement cyanoacéate vient de substituer à l'un des atomes de fluor du cycle DFBT.

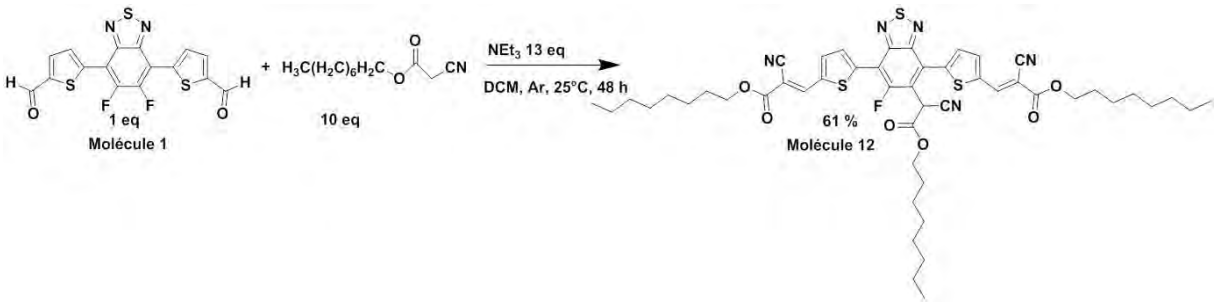



**Schéma 33 : synthèse de la molécule 12 par réaction de Knoevenagel**

Si 10 équivalents de cyanoacétate et 0,5 équivalent de triéthylamine par molécule sont utilisés, la molécule **7** est obtenue avec un rendement de 15 %. L'augmentation de la quantité de cyanoacétate ne semble pas influencer la réaction, en effet lorsque 20 équivalents de

cyanoacétate et 0,5 équivalent de triéthylamine par molécule sont utilisés, un rendement similaire de 15 % est obtenu.

Pour obtenir les molécules ciblées par réaction de Knoevenagel, il est nécessaire d'optimiser la quantité de triéthylamine utilisée. Les conditions optimales définies dans notre cas requièrent l'utilisation de 10 équivalents de cyanoacétate et de 2,2 équivalent de triéthylamine par molécule pour obtenir un rendement de 61 % comme présenté dans le schéma 34.

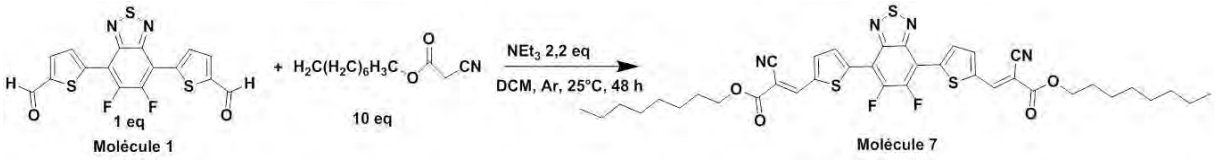



**Schéma 34 : synthèse de la molécule 7 par réaction de Knoevenagel**

Ainsi par réaction de Knoevenagel, les molécules **6**, **7**, **8**, **9**, **10** et **11** ont été obtenues (cf. Figure 14), dont les synthèses sont détaillées en annexe.

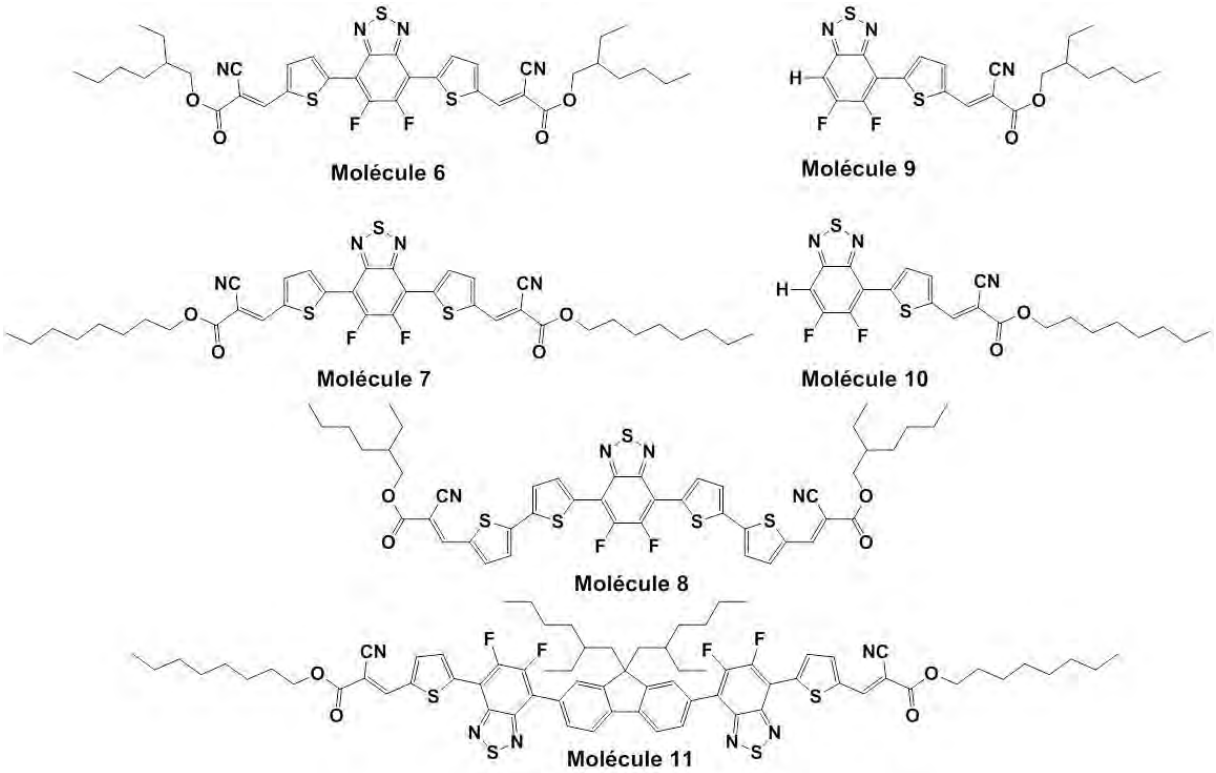



**Figure 14 : structure chimique des molécules cibles 6, 7, 8, 9, 10 et 11**

## 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté notre stratégie de synthèse.

Dans un premier temps, nous avons présenté les synthèses des dérivés fluorés du 2,1,3-benzothiadiazole.

Dans un second temps, nous avons discuté des synthèses par couplage par hétéroarylation directe des briques élémentaires de nos molécules cibles, en particulier de l'hétéroarylation directe entre un fragment DFBT et un fragment thiophènecarboxaldéhyde. Ainsi, nous avons présenté la synthèse par hétéroarylation directe de nos briques moléculaires (molécules **1-5**).

Enfin, nous avons synthétisé avec succès sept nouveaux matériaux ayant un intérêt potentiel pour les applications en photovoltaïque organique (molécules **6-12**). Nous avons donc à notre disposition sept molécules différentes, ainsi que les molécules CAO et CAEH synthétisées lors des thèses de D. Hernandez Maldonado[58] et C. Chen[63] (cf. Figure 13).

Dans le chapitre 4, nous allons étudier les propriétés optoélectroniques de l'ensemble de ces neuf molécules dont les comparaisons devraient nous permettre de déduire des relations entre les structures moléculaires et les propriétés des molécules.

## 7. Références bibliographiques

[1] A. Rivaton, A. Tournebize, J. Gaume, P.-O. Bussière, J.-L. Gardette, S. Therias, Photostability of organic materials used in polymer solar cells, *Polym. Int*. **2014**, *63*, 1335

[2] M. Manceau, E. Bundgaard, J. E. Carle, O. Hagemann, M. Helgesen, R. Søndergaard, M. Jørgensen, F. C. Krebs, Photochemical stability of π-conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4132

[3] G. E. Morse, A. Tournebize, A. Rivaton, T. Chassé, C. Taviot-Gueho, N. Blouin, O. R. Lozman, S. Tierney, The effect of polymer solubilizing side-chains on solar cell stability, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11884

[4] J. Zhang, T. C. Parker, W. Chen, L. Williams, V. N. Khrustalev, E. V. Jucov, S. Barlow, T. V. Timofeeva, S. R. Marder, C-H activated Direct arylation of Strong Benzothiadiazole and Quinoxaline-Based Electron Acceptors, *J. Org. Chem*. **2016**, *81*, 360

[5] Y. Kim, C. E. Song, S-J Moon, E. Lim, Effect of dye end groups in non-fullerene fluorine- and carbazole-based small molecule acceptors on photovoltaic performance, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62739

[6] N.S. Lewis, D.G. Nocera, Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 20142

[7] Prix affiché par Sigma Aldrich en mars 2016

[8] N. Blouin, A. Michaud, M. Leclerc, A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) Derivative for Use in High-Performance Solar Cells, Adv. Mater. 2007, *19*, 2295

[9] D. J. Burke, D. J. Lipomi, Green chemistry for organic solar cells, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2053

[10] N. S. Lewis, Research opportunities to advance solar energy utilization, *Science* **2016**, *351*, aad5117

[11] P. T. Anastas and J. C. Warner, in Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, **1998**

[12] R. Grisorio, L. De Marco, C. Baldisserri, F. Martina, M. Serantoni, G. Gigli, G. P. Suranna, Sustainability of Organic Dye-Sensitized Solar Cells : the Role of Chemical Synthesis, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 770

[13] R. Po, G. Bianchi, C. Carbonera, A. Pellegrino, "All That Glisters Is Not Gold": An Analysis of the Synthetic Complexity of Efficient Polymer Donors for Polymer Solar Cells, *Macromolecules* 2015, *48*, 3, 453

[14] N. Cho, K. Song, J. K. Lee, J. Ko, Facile Synthesis of Fluorine-Substituted Benzothiadiazole-Based Organic Semiconductors and Their Use in Solution-Processed Small Molecule Organic Solar Cells, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11433

[15] J. Zhang, W. Chen, A. J. Rojas, E. V. Jucov, T. V. Timofeeva, T. C. Parker, S. Barlow, S. R. Marder, Controllable Direct Arylation: Fast Route to Symmetrical and Unsymmetrical 4,7-Diaryl-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole Derivatives for Organic Optoelectronic Materials, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16376

[16] R. Rossi, A. Carpita, M. Ciofalo, V Lippolis, Selective and efficient syntheses of phototoxic 2,2′:5′,2″-terthiophene derivatives bearing a functional substituent in the 3′- or the 5-position, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 39, 8443

[17] J. Kim, M. Hee Yun, G.-H. Kim, J. Lee, S. Myeon Lee, S.-J. Ko, Y. Kim, G. K. Dutta, M. Moon, S. Y. Park, D. Suk Kim, J. Young Kim, C. Yang, Synthesis of PCDTBT-Based Fluorinated Polymers for High Open-Circuit Voltage in Organic Photovoltaics: Towards an Understanding of Relationships between Polymer Energy Levels Engineering and Ideal Morphology Control, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7523

[18] D. H. Lee, M. J. Lee, H. M. Song, B. J. Song, K. D. Seo, M. Pastore, C. Anselmi, S. Fantacci, F. D. Angelis, M. K. Nazeeruddin H. Kyu Kim, Organic Dyes Incorporating Low-Band-Gap Chromophores Based on π-Extended Benzothiadiazole for Dye-sensitized Solar Cells, *Dyes Pigm.* **2011**, *91*, 192

[19] T. P. Osedach, T. L. Andrew, V. Bulovi, Effect of synthetic accessibility on the commercial viability of organic photovoltaics, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 711

[20] F.C. Krebs, R. B. Nyberg, M. Jorgense, Influence of Residual Catalyst on the Properties of Conjugated Polyphenylenevinylene Materials: Palladium Nanoparticles and Poor Electrical Performance, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1313

[21] N. Camaioni, F. Tinti, L. Franco, M. Fabris, A. Toffoletti, M. Ruzzi, L. Montanari, L. Bonoldi, A. Pellegrino, A. Calabrese, R. Po, Effect of Residual Catalyst on Solar Cells Made of a Fluorene-Thiophene-Benzothiadiazole Copolymer as Electron-Donor: A Combined Electrical and Photophysical Study, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 550

[22] M. P. Nikiforov, B. Lai, W. Chen, S. Chen, R.D. Schaller, J. Strzalka, J. Maser, S.B. Darling, Detection and Role of Trace Impurities in High-Performance Organic Solar Cells, *Energy Environ. Sci*. **2013**, *6*, 1513

[23] J. H. Bannock, N. D. Treat, M. Chabinyc, N. Stingelin, M. Heeney, J. C. de Mello, The influence of polymer purification on the efficiency of poly(3-hexylthiophene):fullerene organic solar cells, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23651

[24] K. L. Hull, E.L. Lanni, M.S. Sanford, Highly Regioselective Catalytic Oxidative Coupling Reactions: Synthetic and Mechanistic Investigations, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14047

[25] T. W. Lyons, M. S. Sanford, Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C−H Functionalization Reactions, *Chem. Rev.* 2010, *110*, 1147

[26] L. Caron, L.-C. Campeau, K. Fagnou, Palladium-catalyzed direct arylation of nitro-substituted aromatics with aryl halides, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4533

[27] N. Nakamura, Y. Tajima, K. Saka, Direct Phenylation of Isoxazoles Using Palladium Catalysts. Synthesis of 4-Phenylmuscimol, *Heterocycles* **1982**, *17*, 235

[28] A. Ohta, Y. Akita, A. Inoue, K. Yamamoto, T. Kurihara, M. Shimizu, Palladium-catalyzed Coupling Reaction of Chloropyrazines with Indole, *Heterocycles* **1985**, *23*, 2327

[29] A. Ohta, Y. Akita, T. Ohkuwa, M. Chiba, R. Fukunaga, A. Miyafuji, T. Nakata, N. Tani, Y. Aoyagi, Palladium-catalyzed arylation of furan, thiophene, benzo[b]furan and benzo[b]thiophene, *Heterocycles* **1990**, *31*, 1951

[30] L. Ackermann, R. Vicente, A. R. Kapdi, Transition-Metal-Catalyzed Direct Arylation of (Hetero)Arenes by C-H Bond Cleavage, Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, 48, 9792

[31] F. Bellina, R. Rossi, Recent advances in the synthesis of (hetero)aryl-substituted heteroarenes via transition metal-catalysed direct (hetero)arylation of heteroarene C–H bonds with aryl halides or pseudohalides, diaryliodonium salts, and potassium aryltrifluoroborates, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10269

[32] K. Okamoto, J. Zhang, J. B. Housekeeper, S. R. Marder, C. K. Luscombe, C–H Arylation Reaction: Atom Efficient and Greener Syntheses of π-Conjugated Small Molecules and Macromolecules for Organic Electronic Materials, *Macromolecules* 2013, *46*, 8059

[33] L. G. Mercier, M. Leclerc, Direct (Hetero)Arylation: A New Tool for Polymer Chemists, *Acc. Chem. Res.* 2013, *46*, 1597

[34] S. Kowalski, S. Allard, K. Zilberberg, T. Riedl, U. Scherf, Direct arylation polycondensation as simplified alternative efor the synthesis of conjugated (co)polymers, *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1805

[35] X. Wang, K. Wang, M. Wang, Synthesis of conjugated polymers via an exclusive direct-arylation coupling reaction: a facile and straightforward way to synthesize thiophene-flanked benzothiadiazole derivatives and their copolymers, *Polym. Chem.* **2015**, **6**, 1846

[36] J. Kudrjasova, J. Kesters, P. Verstappen, J. Brebels, T. Vangerven, I. Cardinaletti, J. Drijkoningen, H. Penxten, J. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, W. Maes, A direct arylation approach towards efficient small molecule organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* **2016**, *4*, 791

[37] D. Roy, Thèse de doctorat, Utilisation de ligands ferrocéniques associés au palladium pour l'arylation directe d'hétéroaromatiques par des chlorures ou bromures d'aryle, Université Rennes I, **2010**

[38] S. I. Gorelski, D. Lapointe, K. Fagnou, Analysis of the Concerted Metalation-Deprotonation Mechanism in Palladium-Catalyzed Direct Arylation Across a Broad Range of Aromatic Substrates, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848

[39] M. Lafrance, K. Fagnou, Palladium-Catalyzed Benzene Arylation: Incorporation of Catalytic Pivalic Acid as a Proton Shuttle and a Key Element in Catalyst Design, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16496

[40] D. L. Davies, S. M. A. Donald, S. A. Macgregor, Computational Study of the Mechanism of Cyclometalation by Palladium Acetate, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13754

[41] S. Rousseaux, S. I. Gorelsky, B. K. W. Chung, K. Fagnou, Investigation of the Mechanism of C(sp3)−H Bond Cleavage in Pd(0)-Catalyzed Intramolecular Alkane Arylation Adjacent to Amides and Sulfonamides, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 10692

[42] J. Roger, Franc Požgan, H. Doucet, Ligand-less palladium-catalyzed direct 5-arylation of thiophenes at low catalyst loadings, *Green Chem.* **2009**, *11*, 425

[43] J. Roger, H. Doucet, Palladium-Catalysed Direct 5-Arylation of Furfurylamine or 2-(Aminoalkyl)-thiophene Derivatives, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *23*, 4412

[44] T. Yan, L. Chen, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, H. Doucet, Synthesis of Heteroarylated Polyfluorobiphenyls via Palladium-Catalyzed Sequential sp2 C−H Bonds Functionalizations, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4177

[45] J. Roger, C. Verrier, R. Le Goff, C. Hoarau, H. Doucet, Carbonates: Ecofriendly Solvents for Palladium-Catalyzed Direct 2-Arylation of Oxazole Derivatives, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 951

[46] M. T. Reetz, J. G. de Vries, Ligand-free Heck reactions using low Pd-loading, *Chem. Commun.* **2004**, 1559

[47] J.G. de Vries, A unifying mechanism for all high-temperature Heck reactions. The role of palladium colloids and anionic species, *Dalton Trans.* **2006**, 421

[48] A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, Homeopathic Ligand-Free Palladium as a Catalyst in the Heck Reaction. A Comparison with a Palladacycle, *Org. Lett.* 2003, *5*, 3285

[49] F. Derridj, A. L. Gottumukkala, S. Djebbar, H. Doucet, Palladium-Catalysed Direct C-H Activation/Arylation of Heteroaromatics : An Environmentally Attractive Acces to Bi- or Polydentate Ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *16*, 2550

[50] F. Wu, D. Zha, L. Chen, Y. Chen, Photovoltaics of Donor-Acceptor Polymers based on Benzodithiophene with Lateral Thiophenyl and Fluorinated Benzothiadiazole, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51*, 1506

[51] H. Zhou, L. Yang, A. C. Stuart, S. C. Price, S. Liu, W. You, Development of Fluorinated Benzothiadiazole as a Structural Unit for a Polymer Solar Cell of 7% Efficiency, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2995

[52] F. Livi, N. K. Zawacka, D. Angmo, M. Jørgensen, F. C. Krebs, E. Bundgaard, Influence of Side Chain Position on the Electrical Properties of Organic Solar Cells Based on

Dithienylbenzothiadiazole-altphenylene Conjugated Polymers, *Macromolecules* **2015**, *48*, 3481

[53] J. Huang, Y. Niu, W. Yang, Y. Mo, M. Yuan,Y. Cao, Novel Electroluminescent Polymers Derived from Carbazole and Benzothiadiazole, *Macromolecules* 2002, *35*, 6080

[54] K. Pilgram, M. Zupan, R. Skiles, Bromination of 2,1,3-benzothiadiazoles, *J. Heterocyclic Chemistry* **1970**, *7*, 629

[55] H. Medlej, A. Nourdine, H. Awada M. Abbas, C. Dagron-Lartigau, G. Wantz, L. Flandin, Fluorinated benzothiadiazole-based low band gap copolymers to enhance open-circuit voltage and efficiency of polymer solar cells, *Eur. Polym. J.* **2014**, *59*, 25

[56] A. F. Holleman, Recent investigations on substitution in the benzene nucleus, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique* **1923**, *42*, 355

[57] A. F. Holleman, Some Factors Influencing Substitution in the Benzene Ring, *Chem. Rev.* **1924**, *1*, 187

[58] D. Hernandez Maldonado, Thèse de doctorat, Photovoltaïque Organique : Etude de la morphologie de films minces, conception, synthèse et étude de petites molécules pour leur utilisation en hétérojonction en volume dans des dispositifs photovoltaïques, Université Paul Sabatier Toulouse, **2015**

[59] C. Y. He, C.-Z. Wu, Y.-L. Zhu, X. Zhang, Selective thenylation of fluorinated benzothiadiazoles and benzotriazoles for organic photovoltaics, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1317

[60] T. F. Mikhailovskaya, A. G. Makarov, N. Yu. Selikhova, A.Yu.Makarov, E. A. Pritchina, I. Yu. Bagryanskaya, E. V. Vorontsova, I. D. Ivanov, V. D. Tikhova, N. P. Gritsan, Y. G. Slizhov, A.V. Zibarev, Carbocyclic functionalization of quinoxalines, their chalcogen congeners 2,1,3-benzothia/selenadiazoles, and related 1,2-diaminobenzenes based on nucleophilic substitution of fluorine, *J. Fluor. Chem*. **2016**, *183*, 44

[61] R. Rossi, F. Bellina, M. Lessi, C. Manzini, Cross-Coupling of Heteroarenes by C—H Functionalization: Recent Progress towards Direct Arylation and Heteroarylation Reactions Involving Heteroarenes Containing One Heteroatom, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 17

[62] D. J. Schipper, K. Fagnou, Direct Arylation as a Synthetic Tool for the Synthesis of Thiophene-Based Organic Electronic Materials, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1594

[63] C. Chen, Thèse de doctorat, Design, synthesis and characterization of new organic semi-conductors for photovoltaics, Université Paul Sabatier Toulouse, **2016**

[64] C. Chen, D. Hernández Maldonado, D. Le Borgne, F. Alary, B. Lonetti, B. Heinrich, B. Donnio, K. I. Moineau-Chane Ching, Synthesis of Benzothiadiazole-based molecules via direct arylation: an eco-friendly way of obtaining small semi-conducting organic molecules, *New J. Chem.* **2016**, DOI: 10.1039/C6NJ00847J

[65] K. Masui, H. Ikegami, A. Mori, Palladium-Catalyzed C−H Homocoupling of Thiophenes: Facile Construction of Bithiophene Structure, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, 5074

[66] X. Kang, J. Zhang, D. O'Neil, A. J. Rojas, W. Chen, P. Szymanski, S. R. Marder, M. A. El-Sayed, Effect of Molecular Structure Perturbations on the performance of the D−A−π−A Dye Sensitized Solar Cells, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4486

[67] J. Kuwabara, K. Yamazaki, T. Yamagata, W. Tsuchida, T. Kanbara, The effect of a solvent on direct arylation polycondensation of substituted thiophenes, *Polym. Chem.* **2015**, **6**, 891

[68] F. Livi, N. S. Gobalasingham, E. Bundgaard, B. C. Thompson, Influence of Functionality on Direct Arylation of Model Systems as a Route Toward Fluorinated Copolymers via Direct Arylation Polymerization (DArP), *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2015**, *53*, 2598

[69] F. Lombeck, H. Komber, S. I. Gorelsky, M. Sommer, Identifying Homocoupling as Criticial Side Reactions in Direct Arylation Polycondensation, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 819

[70] T. Bura, P.-O. Morin, M. Leclerc, En Route to Defect-Free Polythiophene Derivatives by Direct Heteroarylation Polymerization, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5614

[71] P. Chavez, C. Ngov, P. de Frémont, P. Lévêque, N. Leclerc, Synthesis by Direct Arylation of Thiazole-Derivatives : Regioisomer Configurations-Optical Properties Relationship Investigation, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10179

[72] X. Zhang, Y. Gao, S. Li, X. Shi, Y. Geng, F. Wang, Synthesis of Poly(5,6-dilfuoro-2,1,3-benzothiadiazole-alt-9,9-dioctyl-fluorene) via Direct Arylation Polycondensation, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2014**, *52*, 2367

[73] S. Kowalski, S. Allard, U. Scherf, Scope and Limitations of a Direct arylation polycondensation Scheme in the Synthesis of PCPBTB-Type Copolymers, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *36*, 1061

[74] Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, J. You, Y. Yang, Y. Chen, Spin-Coated Small Molecules for High Performance Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 771

[75] Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, Y. Chen, High-Performance Solar Cells using a Solution-Processed Small Molecule Containing Benzodithiophene Unit, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5387

[76] J. Zhou, X. Wan, Y. Liu, G. Long, F. Wang, Z. Li, Y. Zuo, C. Li, Y. Chen, A Planar Small Molecule with Dithienosilole Core for High Efficiency Solution-Processed Organic Photovoltaic Cells, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4666

[77] Y. Liu, Y. M. Yang, C.-C. Chen, Q. Chen, L. Dou, Z. Hong, G. Li, Y. Yang, Solution-Processed Small Molecules Using Different Electron Linkers for High-Performance Solar Cells, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4657

[78] Y. Lin, Z.-G. Zhang, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, One, two and three-branched triphenylamine–oligothiophene hybrids for solution-processed solar cells, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5128

# Chapitre 4 : Relations structures chimiques – propriétés optoélectroniques

Chapitre 4 : Relations structures chimiques – propriétés optoélectroniques ..... 179

1. Introduction ..... 183

2. Présentation des molécules et protocoles expérimentaux ..... 183

2.1 Présentation des molécules ..... 183

2.2 Réalisation des films ..... 185

2.3 Spectroscopie d'absorption, d'émission et d'excitation UV-visible ..... 186

2.3.1 Absorption ..... 186

2.3.2 Emission et excitation ..... 187

2.4 Voltammétrie cyclique ..... 188

2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) & Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ..... 190

2.6 Microscopie Optique Polarisée (POM) ..... 191

2.8 AFM ..... 191

3. Etude des propriétés optiques (absorption et fluorescence) en solution ..... 191

3.1 Absorption en solution ..... 191

3.2 Emission et excitation en solution ..... 194

3.2.1 Influence de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor . 195

3.2.2 Influence du squelette conjugué ..... 196

3.2.3 Influence de la modification des chaînes alkyles ..... 197

3.2.4 Etude de la molécule FLUOCAOF ..... 198

3.3 Conclusion des effets des substitutions sur les propriétés optiques ..... 199

4. Etude des propriétés électrochimiques ..... 200

4.1 Etude des molécules CAO et CAEH ..... 200

4.2 Etude des molécules $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ ..... 202

4.3 Etude des molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$ ..... 203

4.4 Etude de la molécule $CAEHT_2F_2$ ..... 205

4.5 Etude de la molécule $CAO_3F$ ..... 206

4.6 Etude de la molécule FLUOCAOF ..... 207

4.7 Conclusions ..... 208

5. Etude des propriétés structurelles ..... 211

5.1 Etude de thermogravimétrie ..... 211

5.2 Etude en calorimétrie différentielle à balayage ..... 213

5.2.1 Etude des molécules CAO et CAEH ..... 213

5.2.2 Etude des molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ ..... 214

5.2.3 Etude des molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$ ..... 218

5.2.4 Etude de la molécule $CAO_3F$ ..... 219

5.2.5 Etude de la molécule FLUOCAOF ..... 220

6. Etude du comportement en film ..... 220

6.1 Etude de la topographie de surface des films ..... 220

6.2 Etude des propriétés d'absorption et d'émission en film ..... 223

6.2.1 Influence de la substitution par des atomes de fluor ..... 223

6.2.2 Influence du squelette conjugué ..... 226

6.2.3 Conclusion sur les propriétés optiques en film ..... 227

7. Conclusion ..... 228

8. Références bibliographiques ..... 233

# 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier le lien entre la structure chimique de petites molécules et leurs propriétés optoélectroniques en solution et en film. En particulier, nous souhaitons, mettre en évidence l'impact de la substitution des atomes d'hydrogène du benzothiadiazole par des atomes de fluor et de la nature des chaînes aliphatiques sur les propriétés optoélectroniques. Un objectif secondaire est de réaliser une caractérisation la plus complète possible de ces molécules nouvellement synthétisées. Pour cela nous allons étudier les propriétés des molécules fluorées synthétisées présentées dans le chapitre 3 et nous allons les comparer à leurs équivalents non fluorés synthétisés lors des travaux de thèse de D. Hernandez Maldonado[1] et C. Chen[2].

Après une présentation des molécules choisies et des techniques de caractérisation mises en œuvre, les molécules seront successivement caractérisées en solution puis en film.

Dans un premier temps, leurs propriétés d'absorption et de fluorescence en solution seront étudiées afin de déterminer leur spectre d'absorption et d'émission. Dans un second temps, nous nous intéresserons aux propriétés électrochimiques de ces molécules en solution, afin de déterminer les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO. Puis, nous nous intéresserons à leurs propriétés structurelles afin de déterminer leur caractère cristallin, amorphe ou cristal liquide. Enfin, le comportement de ces molécules en film sera étudié par AFM et spectroscopie UV-visible en vue d'applications possibles en cellule photovoltaïque organique.

# 2. Présentation des molécules et protocoles expérimentaux

## 2.1 Présentation des molécules

La figure 1 présente la structure chimique des molécules étudiées dans ce chapitre, ainsi que leur nom simplifié.

Les molécules de $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ sont les homologues des molécules CAEH et CAO avec leur fragment benzothiadiazole central substitué par des atomes de fluor. Ces deux couples de molécules permettent d'étudier l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène du benzothiadiazole par des atomes de fluor.

Les molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$ sont des dérivés asymétriques des molécules de $CAEHF_2$ et $CAOF_2$. Ils permettent d'étudier l'influence du squelette conjugué sur les propriétés.

La molécule $CAEHT_2F_2$ correspond à la molécule $CAEHF_2$ possédant deux cycles thiophènes supplémentaires. La comparaison entre ces deux molécules permet d'étudier l'augmentation de la conjugaison par l'ajout de cycles donneurs thiophènes.

La molécule $CAO_3F$ correspond à la molécule de $CAOF_2$ dont l'un des atomes de fluor est substitué par une chaîne cyanoacétate. La comparaison de ces deux molécules permet d'étudier l'influence de cette troisième chaîne octyle.

Les comparaisons des molécules de CAEH à CAO, de $CAEHF_2$ à $CAOF_2$ et de $MonoEHF_2$ à $MonoOF_2$ permettent d'étudier l'influence de la nature des chaînes alkyles.

Enfin la molécule FLUOCAOF possède un squelette conjugué différent des autres molécules. Elle n'est pas étudiée pour comparer des relations structures-propriétés mais pour déterminer son potentiel pour des applications en électronique organique. En effet, sa synthèse a été inspirée par les nombreuses petites molécules acceptrices au cœur fluorène présentant des résultats intéressants[3-7].

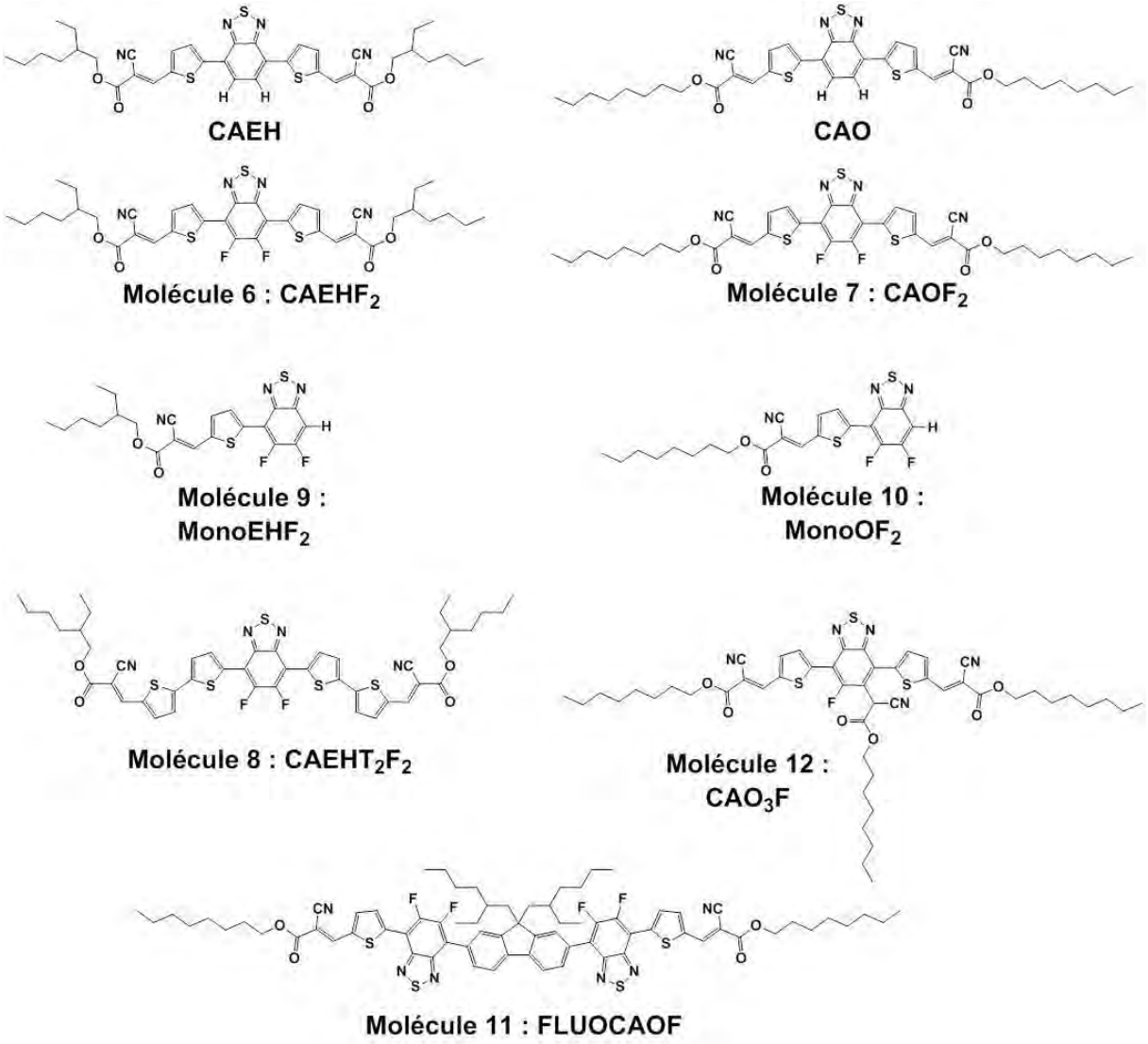



**Figure 1 : représentation de la structure chimique des molécules ainsi que de leur nom simplifié**

## 2.2 Réalisation des films

Les films étudiés ont été élaborés au sein de la salle blanche du LAAS par Isabelle Séguy.

Les couches actives ont été préparées en boite à gants à partir de solutions obtenues en dissolvant les molécules dans du chlorobenzène. Les solutions sont laissées sous agitation pendant quelques heures à 50°C, puis une heure avant le dépôt à 80°C. Elles sont ensuite filtrées à l'aide de filtres PTFE 0,2 µm pour retirer tout agrégat, avant leur dépôt. Les films sont réalisés par dépôt à la tournette sur des substrats de verre à 2000 rpm pendant 60 secondes puis à nouveau 2000 rpm pendant 60 secondes.

Pour les films de $CAO_3F$ et FLUOCAOF, le protocole est similaire, cependant les solutions n'ont pas été chauffées à 80°C avant le dépôt.

## 2.3 Spectroscopie d'absorption, d'émission et d'excitation UV-visible

### *2.3.1 Absorption*

Les spectres d'absorption UV-visible ont été mesurés sur un spectromètre de marque Perkin Elmer Lambda 35 possédant une résolution spectrale de 0,5 nm.

Pour l'étude en solution les molécules ont été dissoutes dans du dichlorométhane et examinées dans une cuve de quartz. Avant les mesures, le spectromètre est calibré en réalisant un « blanc » sur une cuve contenant du dichlorométhane. Les spectres sont ensuite réalisés entre 300 et 800 nm avec une vitesse d'acquisition de 240 nm/min. Pour l'étude en film, avant les mesures, le spectromètre est calibré en réalisant un « blanc » sur un substrat verre. Les spectres sont réalisés entre 400 et 800 nm avec une vitesse d'acquisition de 240 nm/min. Les spectres présentés sont normalisés par rapport à leur maximum d'absorption.

A partir des mesures d'absorption en solution (spectre typique représenté sur la figure 2), trois types de paramètres ont été déterminés : les maxima d'absorption, le coefficient d'extinction ainsi que la largeur de la bande interdite optique ($E^{opt}$).

Le coefficient d'extinction molaire reflète la probabilité d'absorption d'une molécule. Ce coefficient est évalué par spectroscopie d'absorption en solution en mesurant l'intensité du maximum d'absorption pour différentes solutions de concentration molaire connue (en moyenne six solutions de concentrations différentes possédant un maximum d'absorption entre 0,1 et 1). En traçant l'évolution du maximum d'absorption en fonction de la concentration molaire, le coefficient d'extinction molaire est évalué en calculant la pente de la courbe par régression linéaire selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon\, l\, c \qquad (1)$$

Où $A$ est l'absorbance mesurée, $\varepsilon$ le coefficient d'extinction molaire (en $Lmol^{-1}cm^{-1}$), $l$ la longueur de la cuve (en cm) et $c$ la concentration molaire de la solution (en $mol.L^{-1}$).

La largeur de la bande interdite optique ($E^{opt}$) est estimée à partir de l'équation suivante :

$$E_g^{opt}(eV) = \frac{1240}{\lambda_{seuil}\,(nm)} \qquad (2)$$

Où $\lambda_{seuil}$ correspond à la longueur d'onde du seuil d'absorption du matériau et est déterminée graphiquement, comme représenté sur la figure 2.

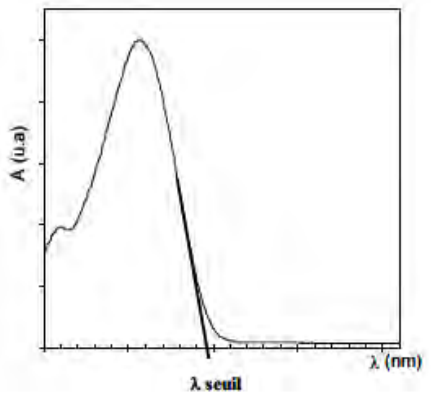



**Figure 2 : exemple de détermination de $E^{opt}$**

### *2.3.2 Emission et excitation*

Les mesures de spectroscopie de fluorescence (d'émission et d'excitation) ont été réalisées sur un fluorimètre Horiba Jobin Yvon Fluoromax-4 possédant une résolution spectrale de 0,5 nm. La vitesse d'acquisition est de 80 nm/s. Ces mesures sont réalisées en film et en solution (solutions de concentrations connues dont l'intensité du maximum d'absorption est inférieure à 0,1).

Le spectre d'émission de fluorescence (cf. Figure 3-b) rend compte du nombre de photons émis par un fluorophore aux différentes longueurs d'onde d'observation. Ces longueurs d'onde correspondent aux transitions électroniques de l'état $S_1$ de plus basse énergie vers les différents niveaux de vibration de l'état fondamental $S_0$ (cf. Figure 3-a). Le décalage, entre le maximum d'émission et le maximum d'absorbance, est appelé déplacement de Stokes. Il est estimé graphiquement comme représenté dans la figure 3-b afin de caractériser complètement les molécules. Le spectre d'émission de fluorescence sera le symétrique du spectre d'absorbance par rapport au point de croisement entre les spectres d'absorbance et d'émission (transition 0-0), lequel correspond à la différence d'énergie entre les niveaux vibrationnels de plus basse énergie des états $S_0$ et $S_1$. Le spectre d'émission de fluorescence pour une longueur d'excitation $\lambda_{em}$ est mesuré sur le domaine spectrale [$\lambda_{em}$ + 20 nm ; 800 nm].

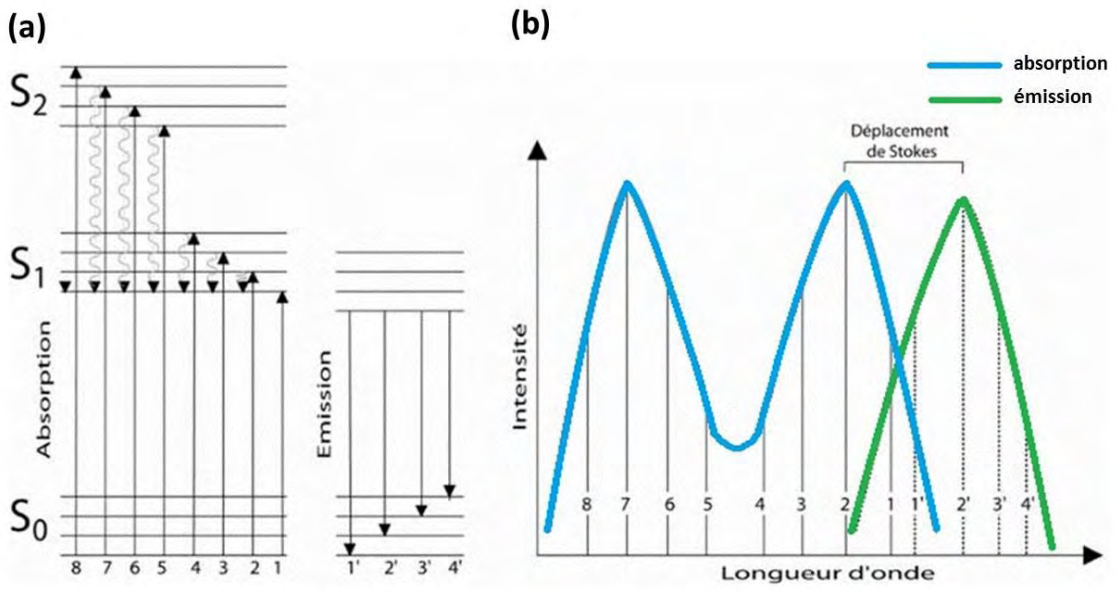



**Figure 3 : relation entre (a) les niveaux électroniques et (b) les spectres d'absorbance et d'émission de fluorescence[8]**

Le spectre d'excitation de fluorescence est obtenu par la mesure du nombre de photons émis à une longueur d'onde choisie dans le spectre d'émission (de préférence au maximum d'émission) lorsqu'on fait varier la longueur d'onde d'excitation. Ce spectre est généralement identique au spectre d'absorbance de la molécule fluorescente dans le cas de molécules simples (un seul chromophore dans la molécule) et en l'absence de processus photochimique à l'état excité. Le spectre d'excitation de fluorescence pour une longueur d'excitation $\lambda_{ex}$ est mesuré sur le domaine spectrale [300 nm; $\lambda_{ex}$ - 20 nm].

## 2.4 Voltammétrie cyclique

Pour évaluer les niveaux énergétiques, des orbitales HOMO et LUMO des molécules synthétisées, les potentiels d'oxydation et de réduction des matériaux sont mesurés par une méthode électrochimique : la voltammétrie cyclique. Ces mesures sont réalisées en collaboration avec le service électrochimie du Laboratoire de Chimie de Coordination par Alix Sournia-Saquet et Alain Moreau.

Les études électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un ensemble potentio-galvanostasique, Autolab PGSTAT 100 piloté par le logiciel GPES version 4,9. La cellule électrochimique d'analyse comprend un montage à trois électrodes placé dans une cage de Faraday. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS), l'électrode auxiliaire est un tortillon de platine d'environ 1 cm² de surface et l'électrode de travail est un disque de platine de 0,5 mm de diamètre.

Le comportement électrochimique des composés ($10^{-3}$ mol.L$^{-1}$) a été étudié dans un milieu comprenant du dichlorométhane purifié comme solvant et de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (n-$Bu_4NPF_6$) (Fluka, 99 % puriss. electrochemical grade) à 0,1 mol.L$^{-1}$ comme électrolyte support. Avant chaque mesure la solution est dégazée et maintenue sous atmosphère d'argon, l'électrode de travail est polie à l'aide d'une polisseuse Presi P230 sur des disques de carbure de silicium de granulométrie P2400 et P4000.

Les potentiels sont donnés par rapport au couple du ferrocène ($Fc^+$/Fc) utilisé comme étalon interne et ajouté en fin d'expérience ($E_{1/2}$ = 0,44 V/ECS)

Les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO sont évaluées à partir des mesures des potentiels d'oxydation et de réduction mesurées aux seuils des pics correspondants, comme représenté dans la figure 4.

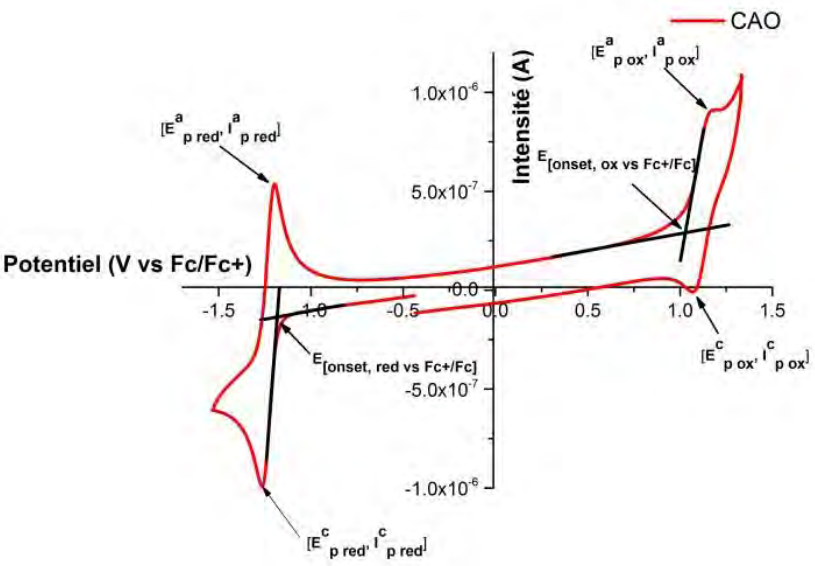



**Figure 4 : courbe en voltammétrie cyclique d'une solution de CAO dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur une électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s. Les potentiels sont donnés par rapport au couple $Fc^+$/Fc**

A partir des valeurs des potentiels onset (mesurés au pied du pic) du premier couple redox en oxydation ou en réduction, les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont calculés en utilisant la relation établie par C. M. Cardona *et al.*[9] :

$$E_{HOMO} = -\left(E_{\left[onset,ox\ vs.\frac{Fc^+}{Fc}\right]} + 5{,}39\right)\ (eV) \qquad (3)$$

$$E_{LUMO} = -\left(E_{\left[onset,red\ vs.\frac{Fc^+}{Fc}\right]} + 5{,}39\right)\ (eV) \qquad (4)$$

Afin de déterminer la réversibilité d'un couple redox donné, les valeurs des potentiels de pics anodique et cathodique ($Ep^a$ et $Ep^c$) ainsi que les valeurs des intensités de pics anodique et cathodique ($Ip^a$ et $Ip^c$) sont mesurées sur le voltammogramme. Sur la figure 4, pour le couple redox en réduction, les potentiels de pics et les intensités de pics anodiques et cathodiques sont notés $\mathbf{E^c_{p\ red}}$, $\mathbf{E^a_{p\ red}}$, et $\mathbf{I^c_{p\ red}}$, $\mathbf{I^a_{p\ red}}$ ; respectivement pour le couple redox en oxydation ils sont notés $\mathbf{E^a_{p\ ox}}$, $\mathbf{E^c_{p\ ox}}$, et $\mathbf{I^a_{p\ ox}}$, $\mathbf{I^c_{p\ ox}}$.

En solution, un système redox est dit réversible, si et seulement si il vérifie ces deux conditions :

- la différence de potentiel entre les deux potentiels de pics ($\Delta Ep = Ep^a - Ep^c$) est d'environ 60 mV/n (n étant le nombre d'électrons échangés) à 25°C
- le rapport en valeur absolue des intensités $RIp = |Ip^c/Ip^a|$ est égal à 1.

Dans le cas contraire, le système est dit irréversible ou bien dans certains cas quasi-réversible.

## 2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) & Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Ces analyses sont réalisées au sein du service analyse thermique au Laboratoire de Chimie de Coordination par Stéphanie Seyrac.

L'appareil d'ATG utilisé est un Thermobalance Perkin Elmer Diamond TG/TDA. Les études par ATG permettent d'observer la perte de masse d'un matériau en fonction de la température et ainsi déterminer son domaine de stabilité thermique. Les mesures ont été réalisées avec un taux de montée en température de 10°C/min.

L'appareil de DSC utilisé est un DSC 204 Netzsch. Les capsules utilisées sont des capsules standard en aluminium. Les mesures de DSC permettent d'étudier les transitions de phase d'un matériau dans son domaine de stabilité thermique (déterminé au préalable par ATG). Ces analyses ont été faites en utilisant une quantité de poudre de 0,4 à 4 mg.

Pour mesurer les températures de transition de phases et les chaleurs latentes, il est primordial de commercer par un premier cycle permettant d'obtenir un matériau homogène dans la capsule de DSC offrant un meilleur contact thermique entre l'échantillon et la cellule. Une première montée est alors effectuée jusqu'à une température inférieure à la température de décomposition. La température est alors maintenue, puis une descente en température jusqu'à température ambiante est effectuée, l'échantillon est alors maintenu à cette température

pendant un cours instant. Le cycle est alors réitéré deux fois. Les vitesses de montée et descente en température varient entre 5 et 10°C/min. Une vitesse lente permet de révéler des pics fins tandis qu'une vitesse plus rapide augmente l'aire des pics.

A partir des thermogrammes obtenus pour les composés cristaux liquides, il est possible de déterminer si les transitions de phases sont monotropes (formant une mésophase métastable) ou énantiotropes (formant une mésophase thermodynamiquement stable). Une transition de phase monotrope sera observée seulement en montée ou en descente de température tandis qu'une transition de phase énantiotrope sera observée aussi bien en montée qu'en descente.

### 2.6 Microscopie Optique Polarisée (POM)

Le microscope optique polarisé utilisé est un Olympus BX53 équipé d'une plaque chauffante Mettler FP82HT. Les mesures sont réalisées en réflexion avec un objectif x10 (image 650 µm x 490 µm) en configuration polariseur/analyseur croisés.

La microscopie polarisée permet alors d'observer l'anisotropie des échantillons et ainsi identifier les phases cristallines liquides[10].

### 2.8 AFM

Le microscope à force atomique utilisé est un AFM Bruker Multimode 8.

Les mesures de topographie sont réalisées en mode Tapping. Les pointes utilisées sont des Bruker TESP-V2 dont la fréquence de résonance est d'environ 320 kHz, et la constante de raideur d'environ 42 N/m.

## 3. Etude des propriétés optiques (absorption et fluorescence) en solution

### 3.1 Absorption en solution

Les figures 5 présentent les spectres d'absorption des différentes molécules en solution dans du dichlorométhane.

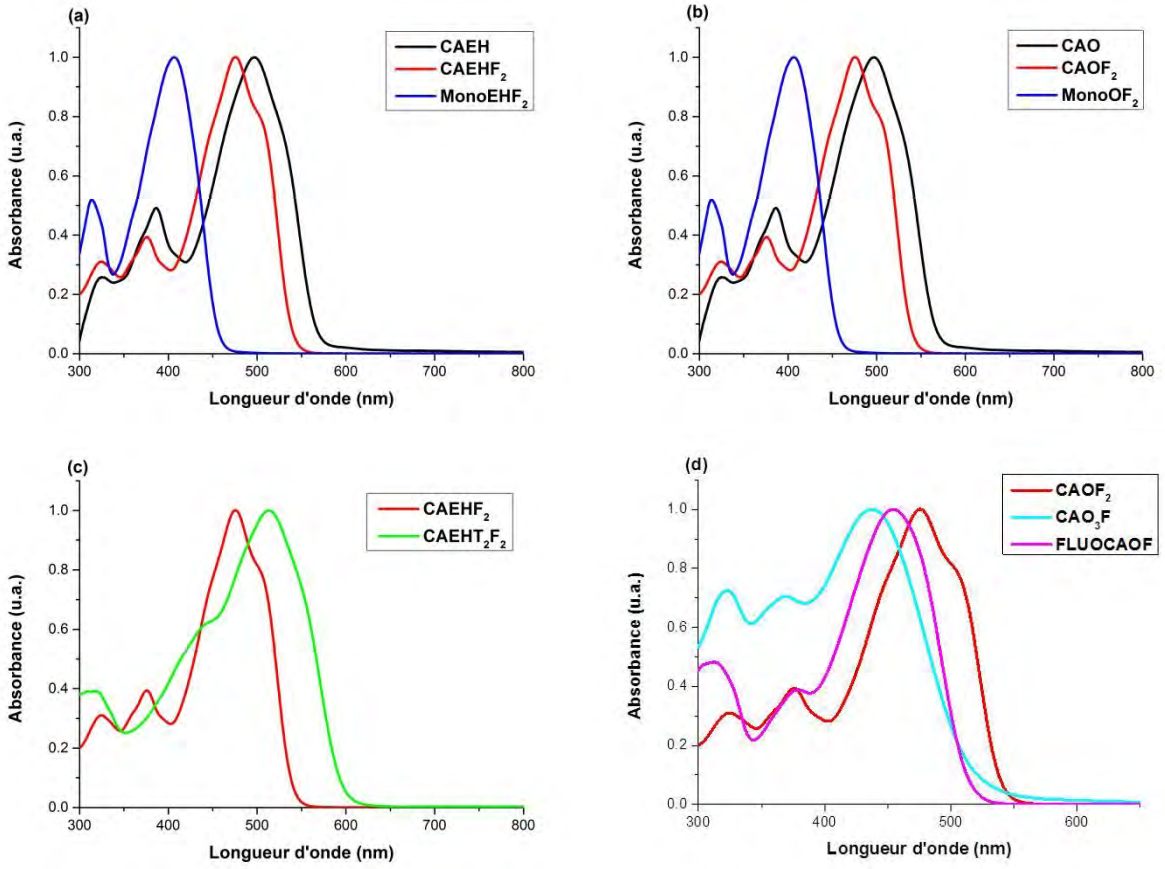



**Figure 5 : spectres absorption normalisés en solution dans du dichlorométhane des molécules (a) CAEH, $CAEHF_2$, $MonoEHF_2$; (b) CAO, $CAOF_2$, $MonoOF_2$ ; (c) $CAEHF_2$, $CAEHT_2F_2$ ; (d) $CAOF_2$, $CAO_3F$ et FLUOCAOF**

Comme le montre la comparaison des figures 5-a et 5-b, les spectres d'absorption des molécules CAO et CAEH sont identiques, de même pour $CAOF_2$ et $CAEHF_2$, ou $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$. Cela s'explique par le fait qu'en solution, du fait des faibles interactions entre les molécules, la nature des chaînes alkyles n'a pas d'influence sur les propriétés.

Les molécules CAO et CAEH possèdent un spectre d'absorption en solution présentant un maximum d'absorption à 497 nm, ainsi que deux pics de plus faibles intensités à 386 nm et 324 nm et une valeur de $E^{opt}$ égale à 2,13 eV. Grâce à la méthode décrite au paragraphe 2.3, un coefficient d'extinction molaire d'environ 54 000 $Lcm^{-1}mol^{-1}$ a été déterminé pour les deux molécules et reporté dans le Tableau 1.

De même, les molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ possèdent un spectre d'absorption présentant un maximum d'absorption à 476 nm avec un épaulement à 504 nm, ainsi que deux pics de plus faibles intensités à 373 nm et 324 nm et une valeur de $E^{opt}$ égale à 2,19 eV. L'ajout des atomes de fluor induit donc un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, qui peut être expliqué par une diminution de la conjugaison. Cet effet s'accompagne d'une légère

augmentation de la valeur de $E^{opt}$ de 0,05 eV. De plus, l'épaulement à haute longueur d'onde (504 nm) est plus marqué pour les molécules fluorées. La différence d'énergie entre le maximum d'absorption et l'épaulement est de 0,14 eV (1170 $cm^{-1}$), ce qui pourrait correspondre à l'énergie de vibration des modes d'élongation des liaisons C=C. Cette structure fine peut donc être expliquée par la présence des atomes de fluor qui favorisent un empilement π-π des molécules. Enfin, les deux molécules possèdent un coefficient d'extinction molaire d'environ 46 500 $Lcm^{-1}mol^{-1}$ (cf. Tableau 1). Une légère diminution du coefficient d'extinction molaire est observée avec l'introduction des atomes de fluor.

Les molécules dissymétriques $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$ possèdent un spectre d'absorption présentant un maximum d'absorption à 407 nm, un second pic à 314 nm et une valeur de $E^{opt}$ égale à 2,70 eV. Le décalage hypsochrome du maximum d'absorption et l'augmentation de la largeur de bande interdite optique (environ 0,51 eV) par rapport aux molécules symétriques fluorées $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ peut s'expliquer par la diminution de la conjugaison. Ces molécules possèdent un coefficient d'extinction molaire d'environ 30 000 $Lcm^{-1}mol^{-1}$. Ces molécules dissymétriques présentent une grande diminution du coefficient d'extinction molaire par rapport aux molécules symétriques.

La molécule de $CAEHT_2F_2$ possède un spectre d'absorption (cf. Figure 5-c) présentant un maximum d'absorption à 513 nm, un épaulement à haute énergie à 440 nm et une valeur de $E^{opt}$ égale à 2,06 eV. L'ajout d'un deuxième cycle thiophénique entre le DFBT et le cyanoacétate par rapport à la molécule $CAEHF_2$ induit donc un décalage bathochrome de 37 nm du maximum d'absorption, caractéristique de l'augmentation de la longueur de conjugaison. Cette augmentation de conjugaison se traduit par une diminution de la valeur de $E^{opt}$ de 0,13 eV. Pour cette molécule, du fait de la faible quantité de produit disponible, il a été possible de faire uniquement deux mesures pour estimer la valeur du coefficient d'extinction molaire, à 45 000 ± 5 000 $Lcm^{-1}mol^{-1}$. Afin de confirmer cette valeur, des mesures supplémentaires seront nécessaires lors de la synthèse future de cette molécule.

La molécule de $CAO_3F$ possède un spectre d'absorption (cf. Figure 5-d) présentant un maximum d'absorption à 437 nm, deux autres pics à 368 nm et 323 nm, et une valeur de $E^{opt}$ égale à 2,36 eV. L'ajout de la chaîne octylecyanoacétate par rapport à la molécule de $CAOF_2$ se traduit par un décalage hypsochrome du maximum d'absorption de 39 nm et une augmentation de la valeur de $E^{opt}$ de 0,2 eV. L'ajout de cette chaîne sur le fragment central conjugué tend donc à réduire la délocalisation des électrons. Le coefficient d'extinction

molaire a été estimé à 34 800 ± 500 $Lcm^{-1}mol^{-1}$. L'ajout de ce fragment se traduit donc par une importante diminution du coefficient d'extinction molaire par rapport à $CAOF_2$.

La molécule de FLUOCAOF possède un spectre d'absorption (cf. Figure 5-d) présentant un maximum d'absorption à 454 nm, deux autres pics à 379 nm et 313 nm, et une valeur de $E^{opt}$ égale à 2,40 eV. Le coefficient d'extinction molaire a été estimé à 79 200 ± 1500 $Lcm^{-1}mol^{-1}$.

Les propriétés optiques de ces différentes molécules sont résumées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : données expérimentales issues des spectres d'absorption UV-visible des molécules présentées**

| Molécule | $\lambda_{max}$ (nm) | ε ($Lcm^{-1}mol^{-1}$) | $E^{opt}$ (eV) |
|---|---|---|---|
| **CAEH** | 497 | 57 000 ± 2 000 | 2,13 |
| **CAO** | 497 | 51 000 ± 2 000 | 2,13 |
| **$CAEHF_2$** | 476 | 48 000 ± 2 500 | 2,19 |
| **$CAOF_2$** | 476 | 45 000 ± 2 500 | 2,19 |
| **$MonoEHF_2$** | 407 | 30 000 ± 300 | 2,70 |
| **$MonoOF_2$** | 407 | 30 000 ± 300 | 2,70 |
| **$CAEHT_2F_2$** | 513 | 45 000 ± 5 000 | 2,06 |
| **$CAO_3F$** | 437 | 34 800 ± 500 | 2,36 |
| **FLUOCAOF** | 454 | 79 200 ± 1 500 | 2,40 |

### 3.2 Emission et excitation en solution

Les spectres de fluorescence sont obtenus en excitant les molécules à différentes longueurs d'onde en solution dans du dichlorométhane. L'objectif est de déterminer leur spectre d'émission en vue d'application possible en électronique organique. En effet, pour des applications en OPV les molécules ne doivent pas fluorescer, alors que pour des applications en OLED, une fluorescence importante est recherchée. Les longueurs d'onde d'excitation pour l'étude des spectres d'émission sont choisies à partir du spectre d'absorption. Elles correspondent aux maxima successifs de l'absorption.

Les spectres de fluorescence des molécules CAO et CAEH sont identiques. Il en est de même pour les couples $CAOF_2$ et $CAEHF_2$, ou $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$. Pour plus de clarté, un seul des spectres sera représenté pour chacun de ces couples de molécules.

### *3.2.1 Influence de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor*

La figure 6 présente les spectres d'émissions des molécules CAO, CAEH (cf. Figure 6-a) et des molécules $CAOF_2$, $CAEHF_2$ (cf. Figure 6-b) réalisés en les excitant à une énergie correspondant à leur maxima d'absorption.

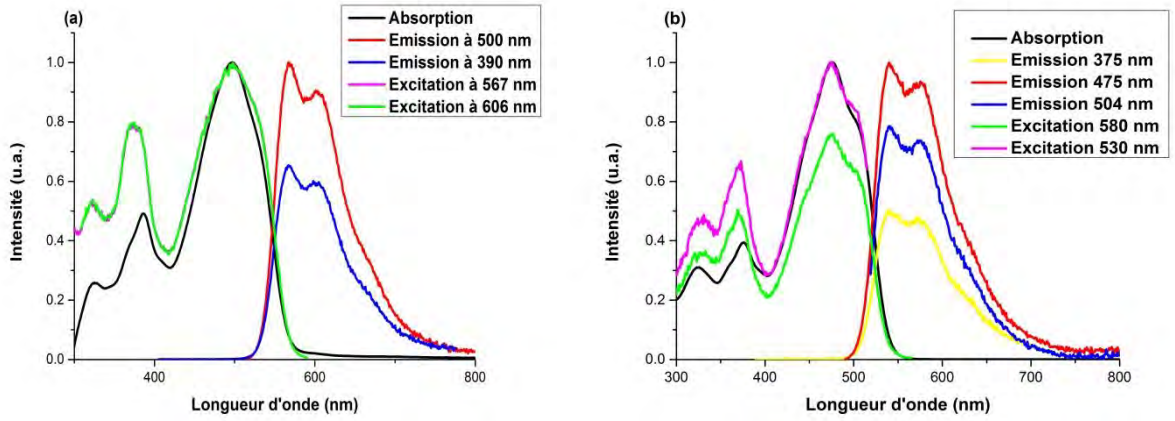



**Figure 6 : spectres d'absorption, d'émissions et d'excitations des molécules de (a) CAEH, CAO et (b) de $CAOF_2$, $CAEHF_2$ en solution dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption et d'excitation sont normalisés, et les spectres d'émissions sont normalisés par rapport à celui possédant la plus grande émission**

Le spectre d'émission des molécules CAO et CAEH en solution dans le dichlorométhane (cf. Figure 6-a) excité à leur maximum d'absorption, *i.e.* à 500 nm (noté « émission à 500 nm »), présente deux pics : un maximum à 567 nm et un épaulement à 606 nm.

La différence d'énergie entre les deux pics est de 0,14 eV soit 1135 $cm^{-1}$, ce qui peut correspondre à l'énergie de vibration des modes d'élongation des liaisons C=C. Cette structure fine indique une conformation rigide de la molécule même en solution. Le spectre d'émission à 390 nm présente une enveloppe similaire à celle de l'émission à 500 nm, ce qui signifie qu'elles proviennent de la même relaxation énergétique. Le spectre d'émission à 500 nm est plus intense que celui à 390 nm ce qui est en accord avec le spectre d'absorption. Le déplacement de Stokes pour ces molécules est de 0,31 eV soit 2484 $cm^{-1}$.

Les spectres d'excitation ont été mesurés à 567 nm et à 606 nm, les deux maxima de l'émission (cf. Figure 6-a). Ces deux spectres d'excitation reproduisent le spectre d'absorption, ce qui confirme que les spectres d'émission correspondent à une même molécule ou au même état excité. Une réponse plus importante à l'excitation à 567 nm est observée, ce qui est en accord avec le spectre d'émission.

Le spectre d'émission des molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ (cf. Figure 6-b) en solution dans le dichlorométhane excité à 475 nm (maximum d'absorption), présente deux pics : un maximum

à 540 nm et un épaulement à 575 nm. La différence d'énergie entre les deux pics est de 0,14 eV soit 1128 $cm^{-1}$, ce qui peut correspondre à l'énergie de vibration des modes d'élongation des liaisons C=C. Cette structure fine indique une conformation rigide de la molécule même en solution. Les spectres d'émission à 375 et 504 nm (second maximum et épaulement basse énergie du maximum) présentent une enveloppe similaire à celle de l'excitation à 475 nm, ce qui signifie qu'elles proviennent donc de la même relaxation énergétique. Le spectre d'émission à 475 nm est plus intense que ceux à 375 nm et à 504 nm ce qui est en accord avec le spectre d'absorption. La réponse spectrale en émission est similaire à celle de CAO et CAEH mais décalée vers le bleu. Le déplacement de Stokes pour ces molécules est de 0,31 eV soit 2484 $cm^{-1}$, et est donc identique à la valeur évaluée pour CAO et CAEH.

Les spectres d'excitation ont été mesurés à 530 nm et à 580 nm, les deux maxima de l'émission (cf. Figure 6-b). Ces deux spectres d'excitation reproduisent le spectre d'absorption, ce qui confirme que les spectres d'émission correspondent à une même molécule ou même état excité. Une réponse plus importante à l'excitation à 530 nm est observée, ce qui est en accord avec le spectre d'émission.

Les molécules CAO, CAEH et leurs homologues fluorés $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ présentent des spectres d'émission similaires pour une excitation à leur maximum d'absorption, présentant deux maxima décalés vers le bleu pour les molécules fluorées. L'ajout des atomes de fluor ne modifie donc l'enveloppe de leur spectre d'émission.

### *3.2.2 Influence du squelette conjugué*

Les molécules de $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$ ont été caractérisées en les excitant à 405 nm et à 310 nm. Aucune émission significative n'a été observée.

La figure 7 présente les spectres de fluorescence réalisés en solution pour la molécule $CAEHT_2F_2$.

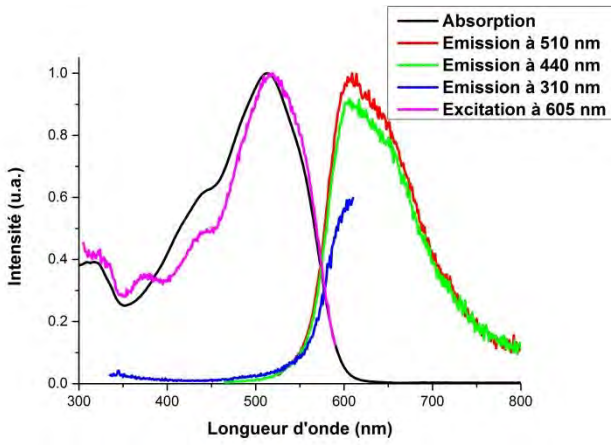



**Figure 7 : spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la molécule $CAEHT_2F_2$ en solution dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption et d'excitation sont normalisés, et les spectres d'émission sont normalisés par rapport à celui possédant la plus grande émission (celui à 510 nm)**

Le spectre d'émission dans le dichlorométhane excité à 510 nm (maximum d'absorption), présente un pic à 605 nm. Les émissions à 440 nm (épaulement) et 310 nm (second maximum) présentent un spectre similaire à celui à 510 nm avec une intensité plus faible. Le déplacement de Stokes pour ces molécules est de 0,37 eV soit 2964 $cm^{-1}$.

Le spectre d'excitation à 605 nm, *i.e.* le maximum du spectre d'émission, reproduit le spectre d'absorption, ce qui confirme que les spectres d'émission correspondent à une même molécule ou même état excité.

Le spectre d'émission de la molécule $CAEHT_2F_2$ contrairement à ceux des molécules $CAEHF_2$ et CAEH, ne présente pas de structure fine caractéristique de la conformation rigide de la molécule en solution. On peut supposer que l'ajout d'un cycle thiophène entre le DFBT et le groupement cyanoacétate induit une structure moins rigide de la molécule en solution ou limite l'agrégation des molécules en solution.

### *3.2.3 Influence de la modification des chaînes alkyles*

La figure 8 présente les spectres de fluorescence réalisés pour la molécule de $CAO_3F$ aux longueurs d'onde : 437 nm, 368 nm et 323 nm (les trois maxima de l'absorption).

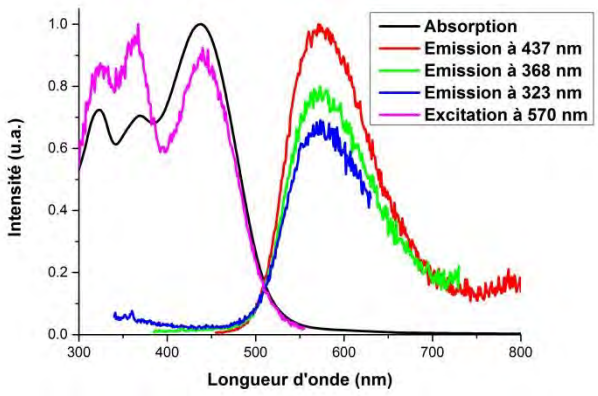



**Figure 8 : spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la molécule $CAO_3F$ en solution dans le dichlorométhane. Les spectres d'absorption et d'excitation sont normalisés, et les spectres d'émission sont normalisés par rapport à celui possédant la plus grande émission (celui à 437 nm)**

Le spectre d'émission pour une excitation à 437 nm (maximum d'absorption), présente un pic à 570 nm. Les émissions à 368 et 323 nm présentent un spectre similaire à celui à 437 nm mais d'une intensité plus faible. Le déplacement de Stokes pour ces molécules est de 0,66 eV soit 5339 $cm^{-1}$.

Le spectre d'excitation à 570 nm (*i.e.* le maximum du spectre d'émission) reproduit le spectre d'absorption, ce qui confirme que les spectres d'émission correspondent à une même molécule ou même état excité.

Le spectre d'émission de la molécule $CAO_3F$, contrairement à celui de la molécule $CAOF_2$, ne présente pas de structure fine caractéristique de la conformation rigide de la molécule en solution. Elle présente également un déplacement de Stokes plus important (0,66 eV par rapport à 0,31 eV).

### *3.2.4 Etude de la molécule FLUOCAOF*

La figure 9 présente les spectres de fluorescence réalisés pour la molécule de FLUOCAOF, aux longueurs d'onde : 454 nm, 379 nm et 313 nm (les trois maxima d'absorption).

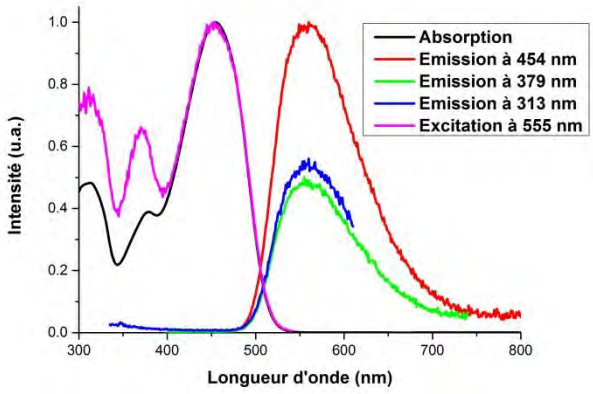



**Figure 9 : spectres d'absorption, d'émission et d'excitation de la molécule FLUOCAOF en solution dans le dichlorométhane. Le spectre d'absorption et d'excitation sont normalisés, et les spectres d'émission sont normalisés par rapport à celui possédant la plus grande émission en intensité (celui à 454 nm)**

Pour les trois longueurs d'onde d'excitation (454 nm, 313 nm, 313 nm), le spectre d'émission est similaire et présente un pic à 555 nm. Le déplacement de Stokes pour ces molécules est de 0,50 eV soit 4008 $cm^{-1}$.

Le spectre d'excitation à 555 nm (*i.e.* le maximum du spectre d'émission) reproduit le spectre d'absorption, ce qui confirme que les spectres d'émission correspondent à une même molécule ou même état excité.

### 3.3 Conclusion des effets des substitutions sur les propriétés optiques

La comparaison entre les molécules CAEH, CAO aux molécules de $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ a montré que l'ajout des atomes de fluor induit un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, qui peut être expliqué par une diminution de la conjugaison. Cet effet s'accompagne d'une légère augmentation de la largeur de la bande interdite optique et d'une diminution du coefficient d'absorption molaire. Cet ajout induit également une structure fine qui peut être expliquée par la présence des atomes de fluor induisant, de manière générale, un empilement π-π des molécules.

La comparaison entre $CAEHF_2$ et $CAEHT_2F_2$ a permis d'étudier l'influence de l'ajout d'un deuxième cycle thiophénique entre le DFBT et les groupements cyanoacétates, qui induit un décalage bathochrome du maximum d'absorption, caractéristique de l'augmentation de la conjugaison. Cette augmentation de la conjugaison se traduit également par une diminution de la largeur de la bande interdite optique.

La comparaison entre les molécules de $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$, et les molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ a montré un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, une diminution du

coefficient d'extinction molaire et l'augmentation de la largeur de la bande interdite optique par rapport aux molécules symétriques qui peut s'expliquer par la diminution de la conjugaison. De plus, elles ne présentent pas de fluorescence.

La comparaison des molécules de CAEH, $CAEHF_2$ à leur équivalent CAO, $CAOF_2$ n'a pas montré d'influence des chaînes alkyles. En effet, les molécules solvatées en milieu dilué n'interagissent pas entre elles.

La comparaison entre les molécules CAO et $CAO_3F$ a montré que l'ajout du groupement octylecyanoacétate se traduit par un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, une augmentation de la largeur de la bande interdite optique et une importante diminution du coefficient d'extinction molaire. La substitution de l'atome de fluor par ce groupement sur le cœur central tend à réduire la délocalisation des électrons.

## 4. Etude des propriétés électrochimiques

Les voltammogrammes présentés dans cette partie ont été enregistrés en commençant le balayage en potentiel vers les potentiels négatifs et sont représentés par rapport au couple $Fc^+/Fc$.

### 4.1 Etude des molécules CAO et CAEH

La figure 10 présente les courbes obtenues en voltammétrie cyclique, des molécules CAO (cf. Figure 10-a) et CAEH (cf. Figure 10-b) en solution dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M). Les valeurs (Ep et Ip) sont mesurées à partir du voltammogramme et présentées dans le Tableau 2.

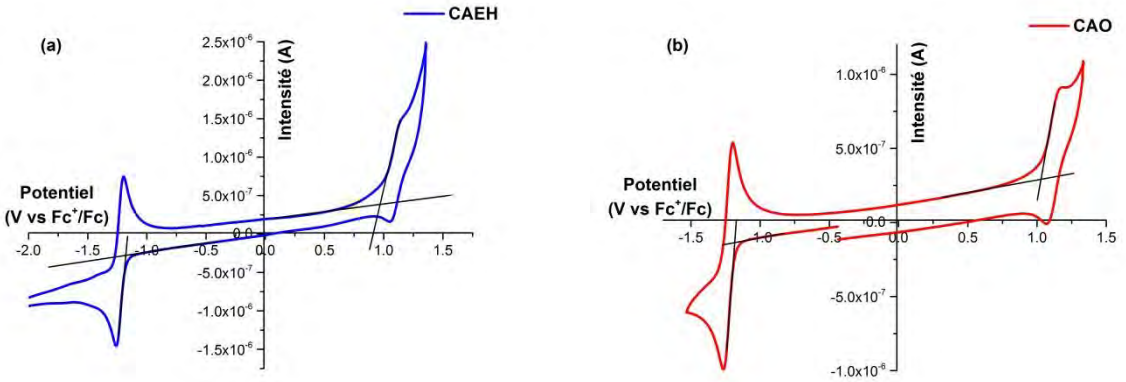



**Figure 10 : courbes obtenues en voltammétrie cyclique d'une solution de (a) CAEH et (b) CAO dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s**

**Tableau 2 : valeurs de Ep (V/ECS) et Ip (A) obtenues en voltammétrie cyclique pour des solutions de CAO et CAEH dans le dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) correspondant à la première réduction et la première oxydation. Détermination des paramètres ΔEp et Rip**

| | Première réduction | | | | Première oxydation | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E^a_{p\,red}$ (V/ECS) | $E^c_{p\,red}$ (V/ECS) | $\Delta E_{p\,red}$ (V) | $Rip$ | $E^a_{p\,ox}$ (V/ECS) | $E^c_{p\,ox}$ (V/ECS) | $\Delta E_{p\,ox}$ (V) | $Rip$ |
| CAEH | -0,76 | -0,82 | 0,06 | 1 | 1,57 | 1,51 | 0,06 | 1 |
| CAO | -0,76 | -0,82 | 0,06 | 1 | 1,59 | 1,53 | 0,06 | 1 |

Comme le montre la figure 10, les voltammogrammes des molécules CAO et CAEH en solution dans le dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) présentent deux systèmes redox, un en oxydation ($Ep_{ox}$ = 1,57 V/ECS pour la molécule CAEH et 1,59 V/ECS pour la molécule CAO) et un autre en réduction ($Ep_{red}$ = -0,82 V/ECS pour les deux molécules).

A partir de ces potentiels redox (position et intensité), les valeurs des paramètres ΔEp et RIp ont été déterminées pour chaque couple redox grâce à la méthode décrite dans la partie 2.4. L'analyse des résultats expérimentaux (cf. Tableau 2) montre que, quelle que soit la molécule (CAO ou CAEH), les deux conditions (ΔEp < 60 mV et Rip ~ 1) sont vérifiées pour chaque couple redox. Par conséquent, les deux molécules présentent des systèmes redox réversibles, un en oxydation et l'autre en réduction.

Le Tableau 3 présente les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset d'oxydation et de réduction ($E_{onset}^{ox}$ et $E_{onset}^{red}$) mesurées par la voltammétrie cyclique, et des équations 3 et 4, et les valeurs de bande interdite électrochimique $E^{el}$ pour les molécules CAO et CAEH.

**Tableau 3 : détermination de la largeur de la bande interdite électrochimique des molécules CAO et CAEH et valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset en réduction et oxydation (cf. équations 2 et 3)**

| | $E_{onset}^{ox}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{red}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{ox}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{onset}^{red}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E^{el}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **CAEH** | 1,41 | -0,74 | 0,97 | -1,18 | -6,36 | -4,21 | 2,15 |
| **CAO** | 1,46 | -0,74 | 1,02 | -1,18 | -6,41 | -4,21 | 2,20 |

Les molécules CAO et CAEH présentent donc des valeurs de leurs niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO ainsi qu'une largeur de bande interdite électrochimique quasi-identiques.

## 4.2 Etude des molécules $CAEHF_2$ et $CAOF_2$

La figure 11 présente les courbes obtenues en voltammétrie cyclique, des molécules $CAEHF_2$ (cf. Figure 11-a) et $CAOF_2$ (cf. Figure 11-b) en solution dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M). Les valeurs (Ep et Ip) mesurées à partir du voltammogramme sont présentées dans le Tableau 4.

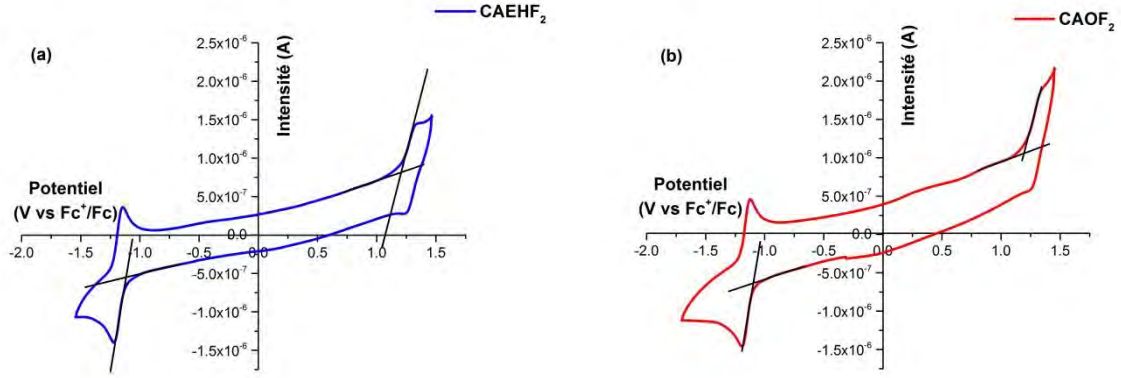



**Figure 11 : courbes obtenues en voltammétrie cyclique d'une solution de (a) $CAEHF_2$ et (b) $CAOF_2$ dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s**

**Tableau 4 : valeurs de Ep (V/ECS) et Ip (A) obtenues en voltammétrie cyclique pour des solutions de $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ dans le dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) correspondant à la première réduction et la première oxydation, et détermination des paramètres ΔEp et Rip**

| | Première réduction | | | | Première oxydation | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E^a_{p\,red}$ (V/ECS) | $E^c_{p\,red}$ (V/ECS) | $\Delta E_{p\,red}$ (V) | $Rip$ | $E^a_{p\,ox}$ (V/ECS) | $E^c_{p\,ox}$ (V/ECS) | $\Delta E_{p\,ox}$ (V) | $Rip$ |
| **$CAEHF_2$** | -0,72 | -0,78 | 0,06 | 1,00 | 1,76 | 1,71 | 0,05 | 0,9 |
| **$CAOF_2$** | -0,71 | -0,77 | 0,06 | 1,00 | 1,74 | 1,69 | 0,05 | 1,14 |

Comme le montre la figure 11, les voltammogrammes des molécules en solution dans le dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) présentent deux systèmes redox, un en oxydation ($Ep_{ox}$ = 1,76 V/ECS pour la molécule $CAEHF_2$ et 1,74 V/ECS pour la molécule $CAOF_2$) et un autre en réduction ($Ep_{red}$ = -0,78 V/ECS pour la molécule $CAEHF_2$ et -0,77 V/ECS pour la molécule $CAOF_2$). L'analyse des résultats expérimentaux (cf. Tableau 4) montrent que les deux molécules présentent une première vague de réduction réversible (ΔEp <= 60 mV et Rip ~ 1) et une première vague d'oxydation réversible (ΔEp <= 50 mV et Rip ~ 1).

Le Tableau 5 présente les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset d'oxydation et de réduction ($E_{onset}^{ox}$ et

$E_{onset}^{red}$) mesurées par la voltammétrie cyclique, et des équations 3 et 4, et les valeurs de bande interdite électrochimique $E^{el}$ pour les molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$.

**Tableau 5 : détermination de la largeur de la bande interdite électrochimique des molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ et valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset en réduction et oxydation**

| | $E_{onset}^{ox}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{red}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{ox}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{onset}^{red}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E^{el}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CAEHF_2$** | 1,64 | -0,69 | 1,21 | -1,12 | -6,6 | -4,27 | 2,33 |
| **$CAOF_2$** | 1,62 | -0,69 | 1,21 | -1,10 | -6,6 | -4,29 | 2,31 |

Par rapport aux molécules CAO et CAEH, $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ possèdent des orbitales LUMO et HOMO plus basses en énergie (ΔLUMO = -0,07 eV et ΔHOMO = -0,22 eV). Le décalage entre les niveaux énergétiques des orbitales HOMO est plus important que celui pour les orbitales LUMO. Les molécules substituées par les atomes de fluor possèdent donc un effet accepteur identique mais présentent un effet donneur diminué.

## 4.3 Etude des molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$

La figure 12 présente les courbes obtenues en voltammétrie cyclique, des molécules $MonoEHF_2$ (cf. Figure 12-a) et $MonoOF_2$ (cf. Figure 12-b) dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M).

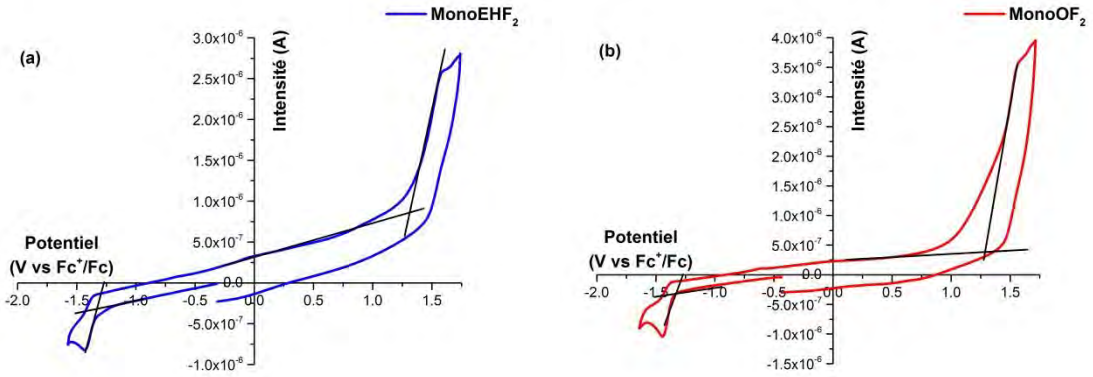



**Figure 12 : courbes obtenues en voltammétrie cyclique d'une solution de (a) $MonoEHF_2$ et (b) $MonoOF_2$ dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s**

Comme le montre la figure 12, et lorsque l'on travaille à une vitesse de balayage de 0,2 V/S, la vague de première réduction a un caractère quasi-réversible : dans ce cas, on détermine une valeur de ΔEp de 80 et 70 mV, respectivement pour $MonoEHF_2$ et $MOnoOF_2$, et une valeur de Rip de 1,6 pour $MonoEHF_2$ et de 2,2 pour $MonoOF_2$. Cela est très certainement lié au deuxième phénomène de réduction, très proche en potentiel, dont on distingue le début de la

vague sur le voltammogramme. Le caractère réversible de cette réduction pour chacune des molécules est confirmé par des études de vitesse de balayage : à forte vitesse (5000 mV/S), nous obtenons un signal redox réversible (non montré ici pour des raisons de concision).

En revanche, les deux molécules présentent une première oxydation non-réversible, même à forte vitesse de balayage. Cela signifie que dès que la molécule est oxydée, elle subit une réaction qui modifie irréversiblement sa structure chimique. Par ailleurs, lors des mesures complémentaires effectuées en voltammétrie à vague carrée, dans le cas de la molécule $MonoOF_2$, une passivation de l'électrode de travail par la formation d'un dépôt a été observée. Cette formation d'un film peut être causée par la formation de sous-produits issus de la réaction très rapide du produit d'oxydation de $MonoOF_2$.

La réversibilité, faible en réduction et nulle en oxydation, en font de mauvais candidats pour l'OPV, puisque cela signifie que ces molécules ne sont pas stables lorsqu'elles subissent un transfert électronique.

Le Tableau 6 présente les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset d'oxydation et de réduction ($E_{onset}^{ox}$ et $E_{onset}^{red}$) mesurées par la voltammétrie cyclique, et des équations 3 et 4, et les valeurs de bande interdite électrochimique $E^{el}$ pour les molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$.

La plus faible conjugaison des deux molécules se traduit par une largeur de bande interdite électrochimique plus élevée que pour les molécules symétriques. Par rapport à leurs équivalents symétriques, elles présentent une orbitale HOMO plus basse en énergie ainsi qu'une orbitale LUMO plus élevée.

**Tableau 6 : détermination de la largeur de la bande interdite électrochimique des molécules $MonoEHF_2$ et $MonoOF_2$ et des valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset en réduction et oxydation**

| | $E_{onset}^{ox}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{red}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{ox}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{onset}^{red}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E^{el}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$MonoEHF_2$** | 1,75 | -0,92 | 1,33 | -1,34 | -6,72 | -4,05 | 2,68 |
| **$MonoOF_2$** | 1,76 | -0,92 | 1,32 | -1,36 | -6,71 | -4,07 | 2,69 |

## 4.4 Etude de la molécule $CAEHT_2F_2$

La figure 13 présente la courbe obtenue en voltammétrie cyclique de la molécule $CAEHT_2F_2$ en solution dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M). Les valeurs (Ep et Ip) sont mesurées pour la première vague de réduction à partir du voltammogramme et présentées dans le Tableau 7.

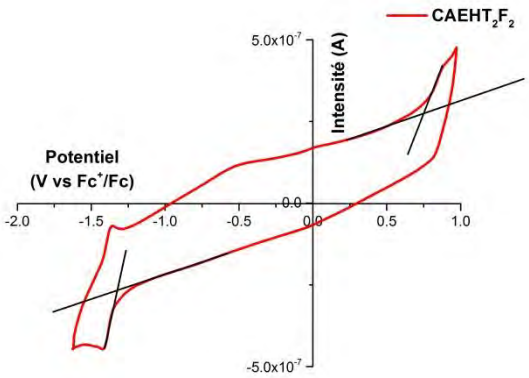



**Figure 13 : courbe obtenue en voltammétrie cyclique d'une solution de $CAEHT_2F_2$ dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s**

La molécule $CAEHT_2F_2$ présente une première réduction quasi-réversible avec un rapport des courants égal à 1,06 et une valeur de ΔEp mesurée de 0,05 V (cf. Tableau 7). La première vague d'oxydation est caractéristique d'un signal non-réversible, l'intensité du pic cathodique ($\mathbf{I^c_{p\ ox}}$) étant nulle.

Une déformation de la courbe autour de –0,5 V est également observable sur le voltammogramme. Elle peut provenir d'une impureté ou d'un produit de dégradation de la molécule.

**Tableau 7 : valeurs de Ep (V/ECS) et Ip (A) obtenues en voltammétrie cyclique pour une solution de $CAEHT_2F_2$ dans le dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) correspondant à la première réduction, et détermination des paramètres ΔEp et Rip**

| Première Réduction | | | |
|---|---|---|---|
| $E^a_{p\,red}$ (V/ECS) | $E^c_{p\,red}$ (V/ECS) | $\Delta E_{p\,red}$ (V) | $Rip$ |
| -0,94 | -0,99 | 0,05 | 1,06 |

Le Tableau 8 présente les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset d'oxydation et de réduction ($E_{onset}^{ox}$ et $E_{onset}^{red}$) mesurées par la voltammétrie cyclique, et des équations 3 et 4, et les valeurs de bande interdite électrochimique $E^{el}$ pour la molécule $CAEHT_2F_2$.

**Tableau 8 : détermination de la largeur de la bande interdite électrochimique pour la molécule $CAEHT_2F_2$ et valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des potentiels onset en réduction et oxydation**

| $E_{onset}^{ox}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{red}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{ox}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{onset}^{red}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E^{el}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,22 | -0,91 | 0,79 | -1,34 | -6,18 | -4,05 | 2,13 |

L'ajout d'un deuxième cycle thiophène par rapport à la molécule $CAEHF_2$ se traduit par une diminution de la largeur de la bande interdite électrochimique de 0,2 eV, du fait de l'augmentation de la longueur de conjugaison. L'ajout du cycle thiophénique qui est de nature donneur, rend la molécule plus donneuse d'électrons par rapport à la molécule $CAEHF_2$, les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO sont plus élevés de respectivement ΔHOMO = 0,42 eV et ΔLUMO = 0,22 eV.

## 4.5 Etude de la molécule $CAO_3F$

La figure 14 présente la courbe obtenue en voltammétrie cyclique de la molécule $CAO_3F$ en solution dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M). Les valeurs (Ep et Ip) sont mesurées pour la première vague de réduction à partir du voltammogramme et présentées dans le Tableau 9.

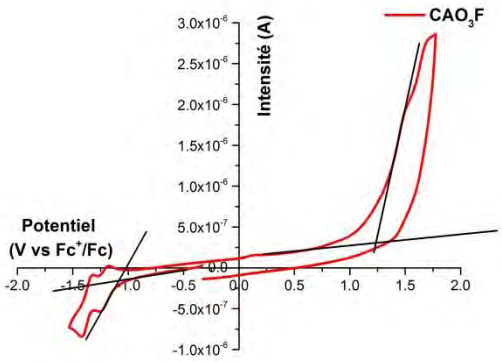



**Figure 14 : courbe obtenue en voltammétrie cyclique d'une solution de $CAO_3F$ dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s**

Comme observé en figure 14, la molécule $CAO_3F$ présente une première réduction réversible avec un rapport des courants égale à 1,01 et une valeur de ΔEp égale à 0,06 V (cf. Tableau 9), et une première oxydation non-réversible. En effet, pour cette première vague d'oxydation, l'intensité du pic cathodique ($I^c_{p\ ox}$) est nulle.

**Tableau 9 : valeurs de Ep (V/ECS) et Ip (A) obtenues en voltammétrie cyclique pour une solution de $CAO_3F$ dans le dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) correspondant à la première réduction, et détermination des paramètres ΔEp et Rip**

| Première Réduction | | | |
|---|---|---|---|
| $E^a_{p\,red}$ (V/ECS) | $E^c_{p\,red}$ (V/ECS) | $\Delta E_{p\,red}$ (V) | $Rip$ |
| -0,80 | - 0,74 | 0,06 | 1,01 |

Le Tableau 10 présente les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset d'oxydation et de réduction ($E_{onset}^{ox}$ et $E_{onset}^{red}$) mesurées par la voltammétrie cyclique, et des équations 3 et 4, et les valeurs de bande interdite électrochimique $E^{el}$ pour la molécule $CAO_3F$.

**Tableau 10 : détermination de la largeur de la bande interdite électrochimique pour la molécule $CAO_3F$ et des valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des potentiels onset en réduction et oxydation**

| $E_{onset}^{ox}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{red}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{ox}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{onset}^{red}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E^{el}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,68 | -0,64 | 1,24 | -1,08 | - 6,63 | -4,31 | 2,32 |

La substitution par une chaîne octylcyanoacétate d'un atome de fluor sur le cycle benzothiadiazole par rapport à la molécule $CAOF_2$ n'influence ni les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO (Δ HOMO = 0,03 eV, Δ LUMO = 0,02 eV), ni la largeur de la bande interdite électrochimique. On peut supposer que les fonctions mises en jeu lors de la réduction ou oxydation de la molécule sont les mêmes que pour $CAOF_2$, ainsi l'ajout de cette chaîne n'intervient pas sur la première réduction ou oxydation de la molécule. Cependant, on observe une deuxième réduction proche, qui parait également réversible.

## 4.6 Etude de la molécule FLUOCAOF

La figure 15 présente la courbe obtenue en voltammétrie cyclique de la molécule FLUOCAOF en solution dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M).

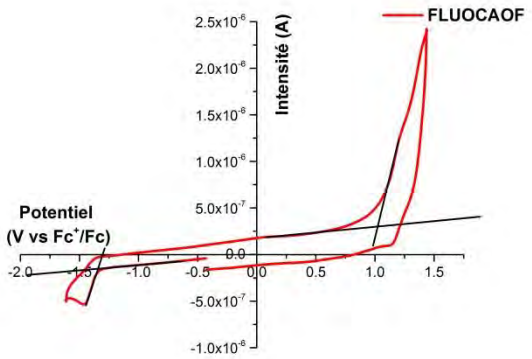



**Figure 15 : courbe obtenue en voltammétrie cyclique d'une solution de FLUOCAOF dans du dichlorométhane + n-$Bu_4NPF_6$ (0,1 M) sur électrode de platine, à température ambiante, et à la vitesse de balayage de 0,2 V/s**

La figure 15 montre qu'elle présente une première réduction et une première oxydation toutes deux non-réversibles. En effet, l'oxydation est irréversible car l'intensité du pic cathodique ($\mathbf{I^c_{p\ ox}}$) est nulle. De plus, cette oxydation se situe à la limite de l'oxydation du dichlorométhane. De même en réduction, la première vague de réduction est caractéristique d'un signal non-réversible, l'intensité du pic anodique ($\mathbf{I^a_{p\ red}}$) est nulle. Les mesures complémentaires menées voltammétrie à vague carré montrent des résultats non reproductifs, qui mettent en valeur le caractère irréversible de la réduction et de l'oxydation.

Le Tableau 11 présente les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des valeurs des potentiels onset d'oxydation et de réduction ($E_{onset}^{ox}$ et $E_{onset}^{red}$) mesurées par la voltammétrie cyclique, et des équations 3 et 4, et les valeurs de bande interdite électrochimique $E^{el}$ pour la molécule FLUOCAOF.

**Tableau 11 : détermination de la largeur de la bande interdite électrochimique pour la molécule FLUOCAOF et valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO évaluées à partir des potentiels onset en réduction et oxydation**

| $E_{onset}^{ox}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{red}$ (V/ ECS) | $E_{onset}^{ox}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{onset}^{red}$ (V/ $Fc^+$/Fc) | $E_{HOMO}$ (eV) | $E_{LUMO}$ (eV) | $E^{el}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,49 | -0,92 | 1,06 | -1,35 | -6,45 | -4,04 | 2,41 |

## 4.7 Conclusions

L'ajout des atomes de fluor modifie les énergies des orbitales HOMO et LUMO. En effet, par rapport aux molécules CAO et CAEH, $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ possèdent des orbitales LUMO et HOMO plus basses en énergie. Le décalage énergétique entre les orbitales HOMO est notamment plus important que celui pour les orbitales LUMO.

L'ajout d'un deuxième cycle thiophénique (donneur d'électrons) entre le DFBT et le cyanoacétate rend la molécule plus donneuse d'électrons. Ainsi la molécule $CAEHT_2F_2$ par rapport à la molécule $CAEHF_2$, présente des orbitales HOMO et LUMO qui sont plus élevées en énergie.

La comparaison entre les molécules CAO et $CAO_3F$ a montré que le remplacement de l'atome de fluor par le groupement octylecyanoacétate modifie peu les niveaux énergétiques de la HOMO et de la LUMO. On peut supposer que les fonctions mises en jeu lors de la réduction ou oxydation de la molécule sont les mêmes que pour $CAOF_2$.

La molécule de FLUOCAOF a montré un caractère irréversible en oxydation et en réduction. De ce fait, elle est supposée être un mauvais candidat pour l'OPV. En effet, dans la littérature deux exemples de petites molécules acceptrices, dont le fragment central est un fragment fluorène (présentées dans le chapitre 1), les molécules K12[3] et FBR[4], présentent un comportement réversible en réduction en voltammétrie cyclique et des rendements de conversion photovoltaïque associées au P3HT de 0,76 % et 4,1 % respectivement. Cependant, quatre autres petites molécules acceptrices (Flu-ECA, Flu-RH, Flu-IN[6] et DICTF[7]), qui bien que possédant un comportement non réversible en réduction en voltammétrie cyclique, présentent également des rendements de conversion photovoltaïque (associées au P3HT) de 1,26 %, 3,08 %, et 1,32 % (pour respectivement Flu-ECA, Flu-RH, Flu-IN) et de 8,00 % pour la molécule DICTF (associée au PTB7-Th). Un comportement similaire est observé pour les petites molécules donneuses CFBFC et BFBFB[23], qui bien que possédant un comportement non réversible en oxydation en voltammétrie cyclique, présentent des rendements de conversion photovoltaïque associées au $PC_{61}BM$ de 0,7 % et 0,3 %. Il est à noter que la non réversibilité des couples redox de ces molécules en voltammétrie cyclique peut potentiellement être expliquée par le fait que les auteurs observent une seconde réduction (respectivement oxydation pour la molécule donneuse) lors de leurs analyses qui peut venir perturber la première vague. Il est donc difficile de conclure quant au potentiel de la molécule de FLUOCAOF pour des applications en OPV. Car selon ces résultats et malgré sa non-réversibilité en réduction et oxydation, la molécule de FLUOCAOF reste un candidat pour des applications en OPV, ainsi elle sera étudié en film.

Enfin, il est constaté que la nature des chaînes alkyles n'influence pas les propriétés électrochimiques des molécules en solution.

Pour étudier et comparer les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des molécules synthétisées, ces valeurs sont représentées sur la figure 16 et comparées à celles du donneur d'électrons le P3HT, et de l'accepteur d'électrons le $PC_{61}BM$.

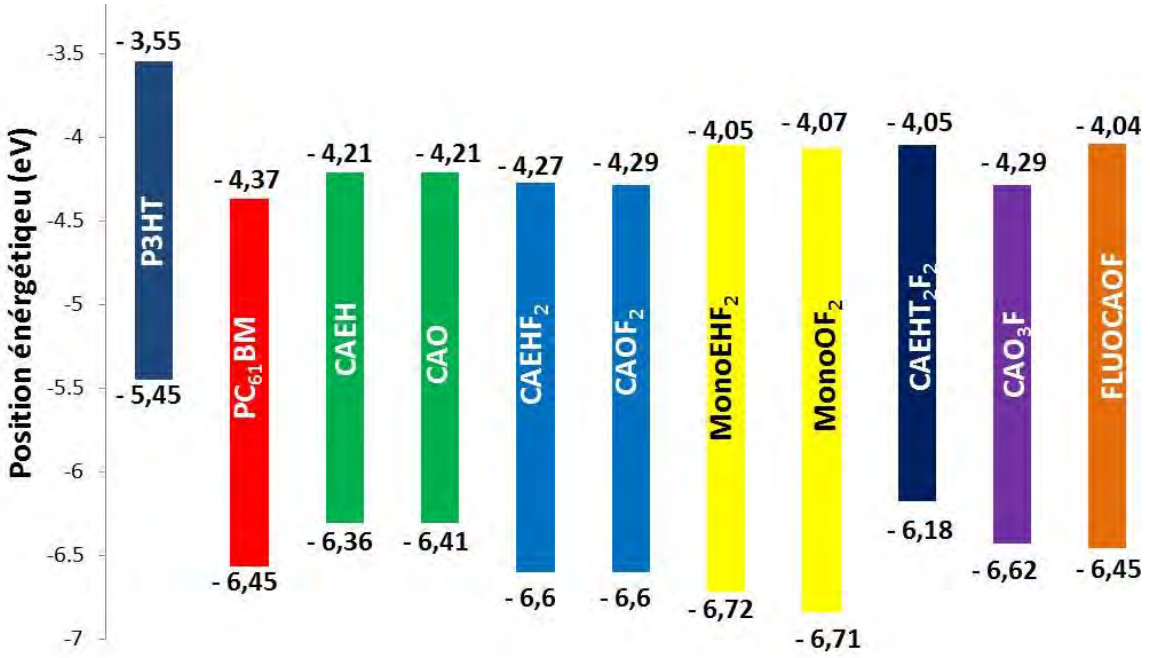



**Figure 16 : représentation des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des différentes molécules synthétisées sur un diagramme énergétique**

Les molécules $MonoEHF_2$, $MonoOF_2$ sont de mauvais candidats pour l'OPV. En effet, elles présentent des couples redox qui ne sont pas réversibles. Elles ne sont pas enclines à supporter les transferts d'électrons.

De plus, les molécules $CAO_3F$ et $CAEHT_2F_2$ présentent une première vague d'oxydation irréversible et ne peuvent donc pas être de bons candidats pour être des donneurs d'électrons. Seules les molécules CAO, CAEH, $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ qui présentent une première vague d'oxydation réversible peuvent potentiellement être utilisées comme donneurs d'électrons (sous couvert d'une bonne mobilité pour ces porteurs). Mais elles ne peuvent être considérées comme des donneurs associables au $PC_{61}BM$ du fait de la position de leurs niveaux énergétiques de leurs orbitales HOMO trop élevées pour effectuer un transfert d'électrons efficace.

Les molécules CAO, CAEH, $CAEHF_2$, $CAOF_2$ et $CAO_3F$ qui présentent une première vague de réduction réversible peuvent supporter la réduction et donc être potentiellement utilisées comme accepteur d'électrons. Si elles se révèlent être de bons conducteurs d'électrons, de par

les positions énergétiques de leur orbitales HOMO et LUMO, elles peuvent constituer des accepteurs potentiels associables au P3HT.

## 5. Etude des propriétés structurelles

Les molécules ont été caractérisées par thermogravimétrie (ATG) pour déterminer leur domaine de stabilité thermique, puis par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer la nature de leur transition thermique.

Les analyses structurelles de $CAEHT_2F_2$ n'ont pas pu être réalisées du fait de la faible quantité de molécule synthétisée.

### 5.1 Etude de thermogravimétrie

Les analyses de thermogravimétrie présentées en figure 17 montrent que sous atmosphère d'azote la molécule de CAO est stable jusqu'à 220°C alors que celles de CAEH, $CAOF_2$ et de $CAEHF_2$ sont stables jusqu'à 300 °C. Pour la molécule de $CAEHF_2$, la première diminution de masse à 100°C est attribuable à la possible évaporation de solvant présent dans cet échantillon. CAO se dégrade plus rapidement que son équivalent fluoré et que son équivalent avec les chaînes éthylhexyles.

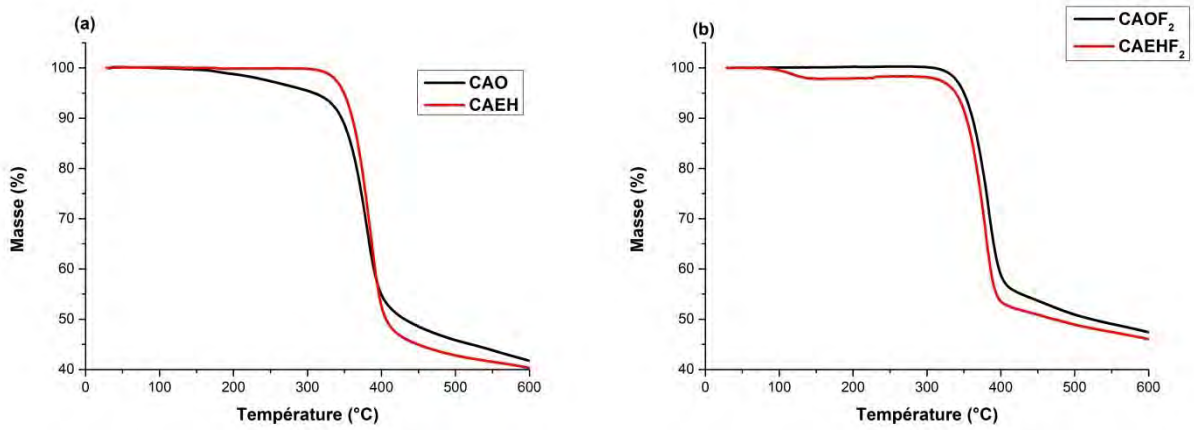



**Figure 17 : thermogrammes ATG des molécules de (a) CAO, CAEH et (b) $CAOF_2$, $CAEHF_2$ réalisés sous atmosphère d'azote avec une vitesse de montée en température de 10°C/min**

La figure 18 compare les thermogrammes des molécules asymétriques $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$ et montre que ces molécules sont stables sous atmosphère d'azote jusqu'à 230°C.

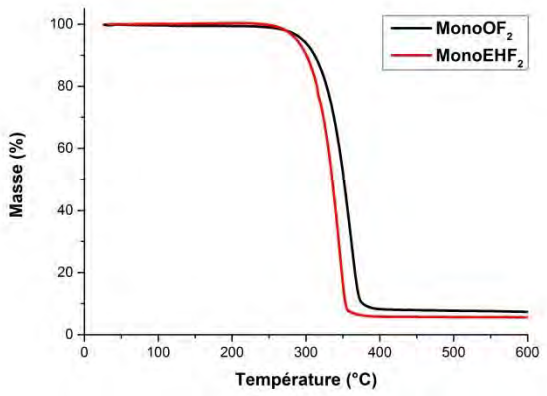



**Figure 18 : thermogrammes ATG des molécules de (a) $MonoEHF_2$ et (b) $MonoF_2$ réalisés sous atmosphère d'azote avec une vitesse de montée en température de 10°C/min**

Par rapport à leurs homologues symétriques, les molécules $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$ se dégradent plus rapidement et sont complètement dégradées à 350°C.

La figure 19 présente les thermogrammes ATG des molécules $CAO_3F$ et FLUOCAOF.

La figure 19-a montre que la molécule de $CAO_3F$ se dégrade à 185°C sous atmosphère d'azote en deux paliers de température. Le premier palier, autour de 185°C, correspondant à une perte de masse de 12 %. Cette perte correspond à peu près à une chaîne octyle. Il est donc possible qu'en se dégradant la troisième chaîne octyle se casse en première. Le deuxième palier, autour de 300°C, correspond à la température de dégradation de $CAOF_2$, ce qui semble confirmer cette hypothèse.

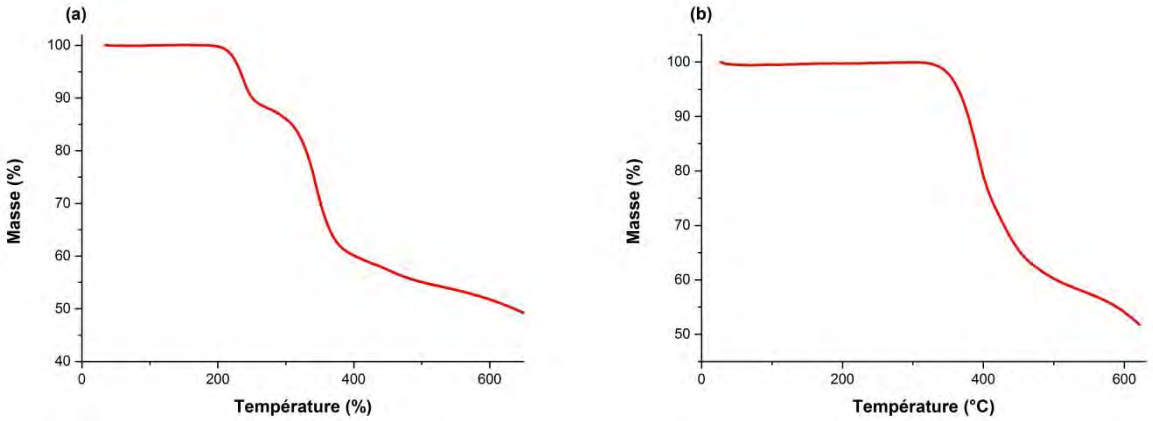



**Figure 19 : thermogrammes ATG des molécules (a) $CAO_3F$ et (b) FLUOCAOF réalisés sous atmosphère d'azote avec une vitesse de montée en température de 10°C/min**

L'analyse de thermogravimétrie présenté en figure 19-b montre que la molécule de FLUOCAOF est stable jusqu'à 300°C sous atmosphère d'azote.

## 5.2 Etude en calorimétrie différentielle à balayage

### *5.2.1 Etude des molécules CAO et CAEH*

La figures 20 présente les thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour les molécules (a) CAEH (cf. Figure 20-a) et (b) CAO (cf. Figure 20-b).

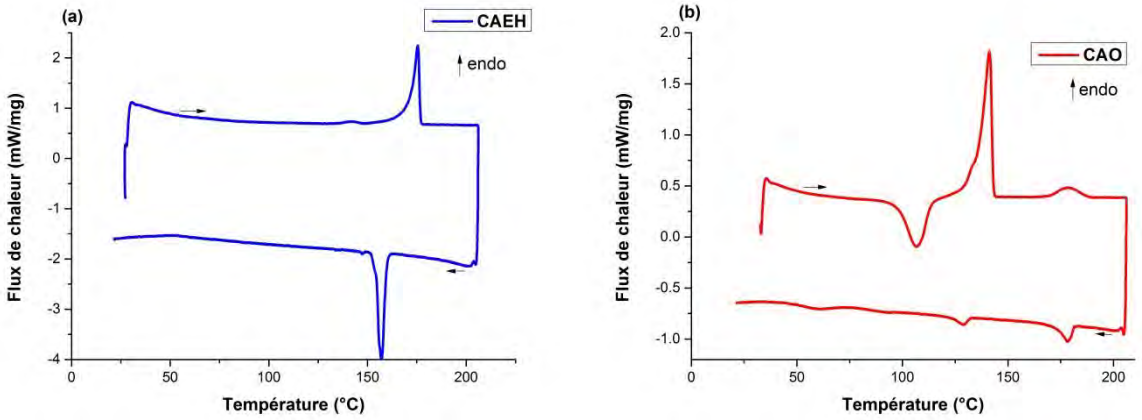



**Figure 20 : thermogrammes du deuxième cycle de DSC des molécules (a) CAEH et (b) CAO réalisés avec une vitesse de montée et de descente en température de 10°C/min sous atmosphère d'azote**

Le thermogramme de la molécule CAEH (cf. Figure 20-a) présente un large pic endothermique à 175°C (ΔH = 32,7 kJ/mol) lors de la montée en température (fusion du matériau), et un large pic exothermique à 157°C (ΔH = - 34,6 kJ/mol) lors de la descente en température (cristallisation). La molécule présente donc un comportement cristallin.

Le thermogramme de la molécule CAO (cf. Figure 20-b) présente un comportement plus complexe que son équivalent avec les chaînes éthylhexyles. Lors du deuxième cycle de DSC, en chauffant, la molécule CAO présente un large pic exothermique à 106°C (ΔH = -20,3 kJ/mol) correspondant à une cristallisation à froid. Puis, on observe un pic endothermique autour de 130°C suivit d'un large pic endothermique à 141°C (ΔH = 36,5 kJ/mol) correspondant au passage de l'état solide vers une phase cristalline liquide, et enfin un pic endothermique à 177°C (ΔH = 4,1 kJ/mol) correspond au passage à la phase isotrope. En refroidissant, trois pics exothermiques sont observables à 178°C (ΔH = -3,3 kJ/mol), 128°C (ΔH = - 1,5 kJ/mol) et 60°C (ΔH = - 4,3 kJ/mol).

Pour mieux comprendre le comportement de la molécule CAO, nous l'avons examiné en microscopie optique polarisée (POM) entre deux lames de verres. Une petite quantité de CAO a été placée entre deux lames de verre, puis ces lames sont introduits dans un four et observées sous microscope optique à polariseurs croisés. Afin d'obtenir un dépôt homogène

lors de la réalisation de la lame, cette dernière est chauffée à une température supérieure (environ 200°C) à la température de clarification (177°C).

A partir de cette température, l'échantillon est refroidit, et on observe entre 185°C et 180°C l'apparition d'une texture dites en bâtonnets correspondant à la formation d'une phase monotrope smectique A (cf. Figure 21-a). Puis une texture en forme d'éventail d'un smectique A est observée en maintenant l'échantillon à 170°C pendant 40 minutes (cf. Figure 21-b). Une autre phase est observée à 83°C, qui peut correspondre à une texture en forme « d'éventail un peu cassé » caractéristique d'un smectique C[11] (cf. Figure 21-c).

**Figure 21 : images (650 x 490 µm) en microscopie optique polarisée en polariseurs croisés de CAO (a) à 180°C, (b) à 170°C et (c) à 85°C**

Des mesures SAXS ont été réalisées sur la molécule CAO pour identifier les différentes phases observées en POM (résultats non détaillé ici)[12]. Elles ont confirmé que la molécule de CAO est cristalline à température ambiante et transite à 135°C vers une mésophase smectique A. Cependant, le phénomène de cristallisation à froid observé à 106°C empêche l'étude en SAXS des phases monotropes (observées à partir de 128°C en refroidissant).

### *5.2.2 Etude des molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$*

La figure 22 représente les thermogrammes DSC des molécules $CAEHF_2$ (cf. Figure 22-a) et $CAOF_2$ (cf. Figure 22-b).

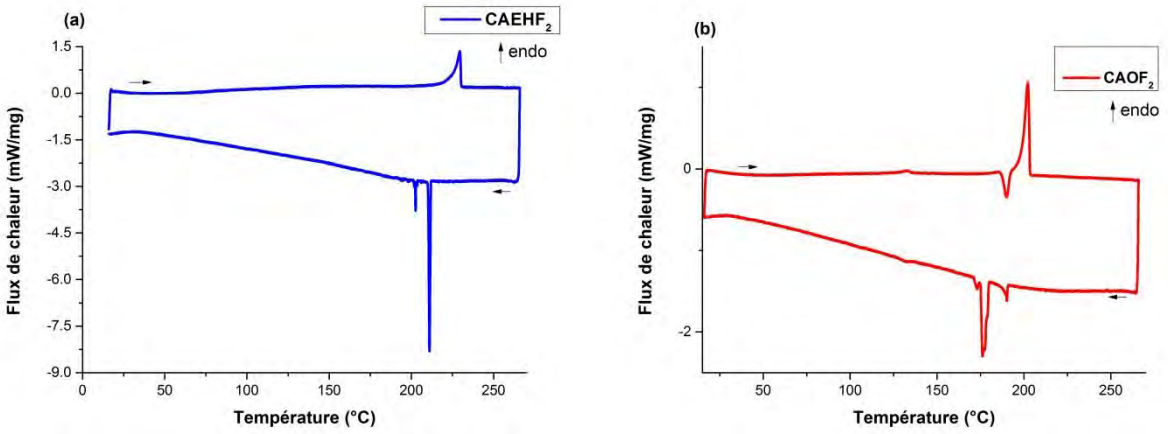



**Figure 22 : thermogrammes du deuxième cycle de DSC des molécules (a) $CAEHF_2$ et (b) $CAOF_2$ réalisés avec une vitesse de montée et descente en température de 10°C/min**

Le thermogramme de la molécule $CAEHF_2$ (cf. Figure 22-a) présente un large pic endothermique à 229°C (ΔH = 46 kJ/mol) lors de la montée en température (fusion du matériau), et deux pics exothermiques à 211°C (ΔH = -46 kJ/mol) et 203°C (ΔH = -3,2 kJ/mol) lors de la descente en température. La molécule présente donc un comportement cristallin. Le pic à 211°C correspond à la cristallisation. Iil est cependant difficile d'expliquer la présence du pic exothermique à 203°C, qui est présent sur l'ensemble des thermogrammes réalisés.

La molécule $CAEHF_2$ présente, comme la molécule CAEH, un comportement cristallin, avec des points de fusion et de cristallisation plus élevés en température de 54°C, des enthalpies de transition plus élevées de l'ordre d'une dizaine de kJ/mol, et un pic de cristallisation plus fin. Comme les molécules possèdent des squelettes conjugués similaires, ces résultats sont sûrement dues à de plus grandes forces intermoléculaires de par la présence des atomes de fluor. Un comportement similaire a été observé par C. B. Nielsen *et al.*[13] entre la molécule de 5,6-difluoro-4,7-dithiéno-2,1,3-benzothiadiazole et 4,7-dithiéno-2,1,3-benzothiadiazole (présentés au chapitre 1).

La figure 22-b montre que la molécule $CAOF_2$ présente un comportement plus complexe que son équivalent avec les chaînes éthylhexyles (cf. Figure 22-b). Lors de la montée en température, le thermogramme de la molécule $CAOF_2$ présente trois pics, un pic endothermique à 133°C (ΔH = 1,5 kJ/mol), un pic exothermique à 190°C (ΔH = -8 kJ/mol) correspondant à une recristallisation, et enfin un large pic endothermique à 202°C (ΔH = 40 kJ/mol) correspondant à un changement de phase (passage de l'état solide à l'état isotrope). En refroidissant, trois pics exothermiques sont observables à 190°C (ΔH = -3,4 kJ/mol), 178°C (ΔH = -24 kJ/mol) et 131°C (ΔH = -2 kJ/mol). Il est a noter que le pic endothermique à

133°C n'est pas présent lors de la première montée mais est présent par la suite. Nous ignorons l'origine de ce pic et s'il correspond à un changement de phase.

Une analyse DSC complémentaire a été réalisée au laboratoire des IMRCP par Barbara Lonetti pour confirmer le comportement cristal liquide de la molécule. Ainsi des analyses par DSC ont été réalisées, avec un premier cycle entre 25°C à 230°C (montée à 10°C/min), puis l'échantillon est maintenu à la température de 230°C pendant 10 minutes. Un deuxième cycle est réalisé à 10°C/min entre 230°C et 185°C, puis entre 185°C et 230°C pour éviter d'observer le phénomène de cristallisation à froid lors de la montée en température. Le thermogramme de ce deuxième cycle est présenté en figure 23.

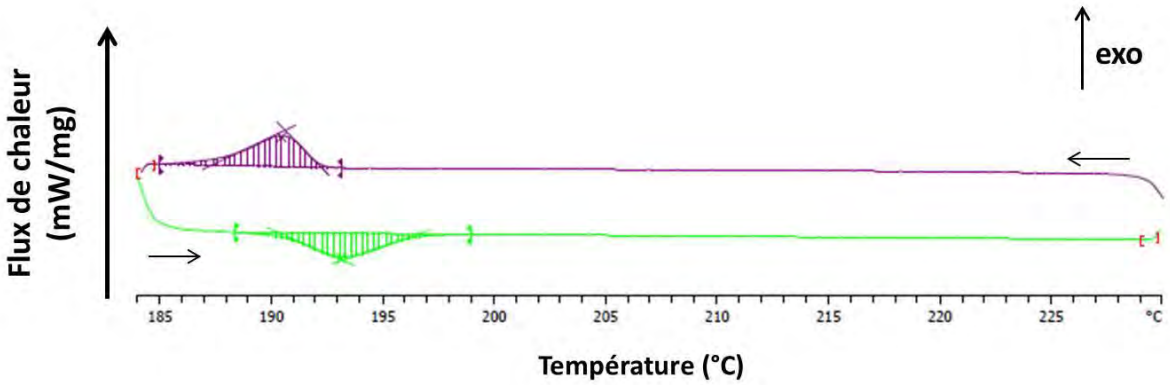



**Figure 23 : thermogramme du deuxième cycle de DSC à 10°C/min entre 230°C et 185°C, puis 185°C à 230°C**

Sur la figure 23, le cycle de montée est représenté en vert et la descente en violet. De plus, le pic exothermique est représenté vers le haut et le pic exothermique vers le bas par rapport aux autres thermogrammes de DSC. En montée, un pic endothermique à 192°C ($\Delta H$ = 3,8 kJ/mol) qui n'était pas présent sur les thermogrammes précédents est observable. En descente en température, le pic exothermique à 190°C ($\Delta H$ = -3,8 kJ/mol) est de nouveau observable. Ces transitions correspondent à un comportement de cristal liquide dont la mésophase est monotrope.

Pour étudier plus précisément le caractère cristal liquide de la molécule $CAOF_2$, elle a été étudiée sous microscope optique à polariseurs croisés (cf. Figure 24). Afin d'obtenir un dépôt homogène lors de la réalisation de la lame, cette dernière est chauffée à une température supérieure à la température de clarification (202°C).

Lors de la montée en température, à 200°C, une première transition est observée, l'image devient noire, l'échantillon est en phase isotrope (température de clarification). L'échantillon

est alors maintenu pendant dix minutes à 200°C pour s'assurer qu'il transite entièrement en phase isotrope (cf. Figure 24-a). Puis en descendant la température, à 190°C des premiers bâtonnets se forment (cf. Figure 24-b), en descendant encore ces derniers grossissent pour donner l'image caractéristique d'une phase smectique (cf. Figure 24-c). A 178 °C, on observe une seconde transition (cf. Figure 24-d), le cristal liquide transite vers sa phase cristalline, dont on observe la formation complète lorsque l'on maintient l'échantillon à cette température pendant cinq minutes (cf. Figure 24-e).

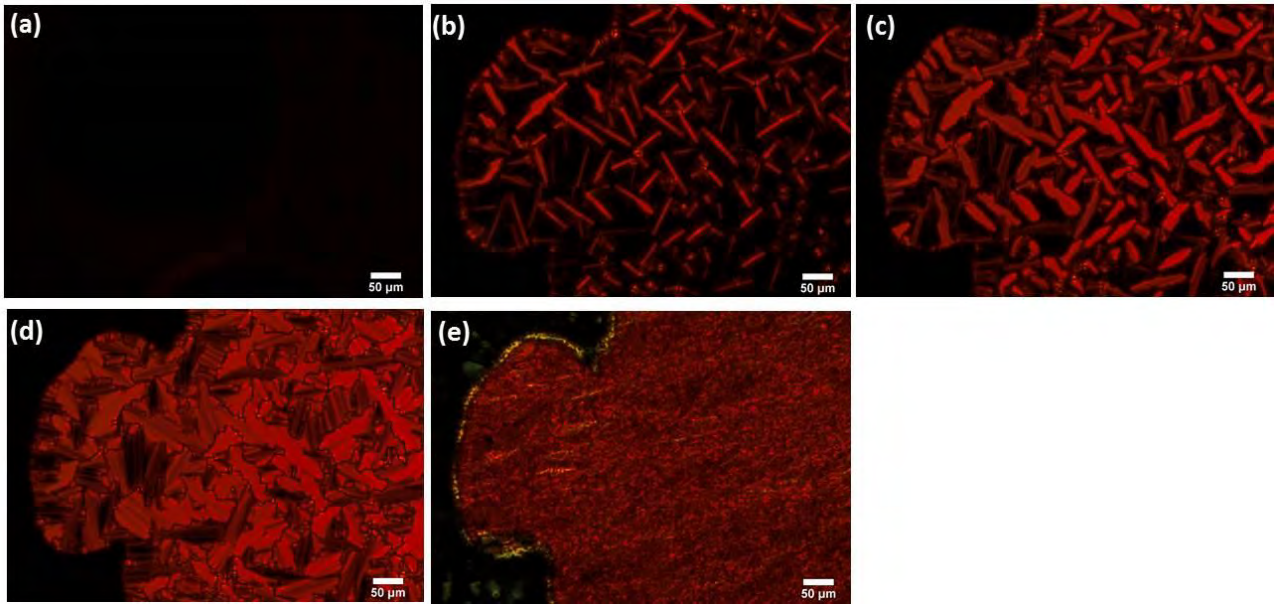



**Figure 24 : images (650 x 490 µm) en microscopie polarisée optique entre deux polariseurs croisés de la molécule $CAOF_2$ à (a) 202°C, (b) 190°C, (c) 188°C, (d) 178°C et (e) 178°C après 5 minutes**

La phase cristalline liquide smectique entre 190°C et 178°C est monotrope, en effet, elle est observée en DSC (cf. Figure 23) uniquement lors de la descente en température. Son caractère métastable, la rend impossible à caractériser par SAXS. Par analogie à la molécule de CAO, on peut supposer que sa phase smectique est une SmA.

La molécule de $CAOF_2$ présente un comportement similaire à la molécule de CAO qui présente une mésophase cristalline liquide smectique. Cependant, la phase cristalline liquide de la molécule $CAOF_2$ est monotrope alors que celle de la molécule CAO est énantiotrope. La transition à 130°C est observable pour les deux molécules, mais n'a pu être identifiée.

De plus, les températures de transitions vers la phase cristalline liquide et isotrope se produisent à des températures plus élevées pour la molécule fluorée. Comme cela était le cas pour la molécule $CAEHF_2$, les températures de transition plus élevées sont dues aux interactions intermoléculaires plus fortes du fait de la présence des atomes de fluor[13].

### *5.2.3 Etude des molécules MonoEHF$_2$ et MonoOF$_2$*

Les figures 25-a et 25-b présentent les thermogrammes obtenus par DSC pour les molécules de MonoEHF$_2$ (cf. Figure 25-a) et MonoOF$_2$ (cf. Figure 25-b).

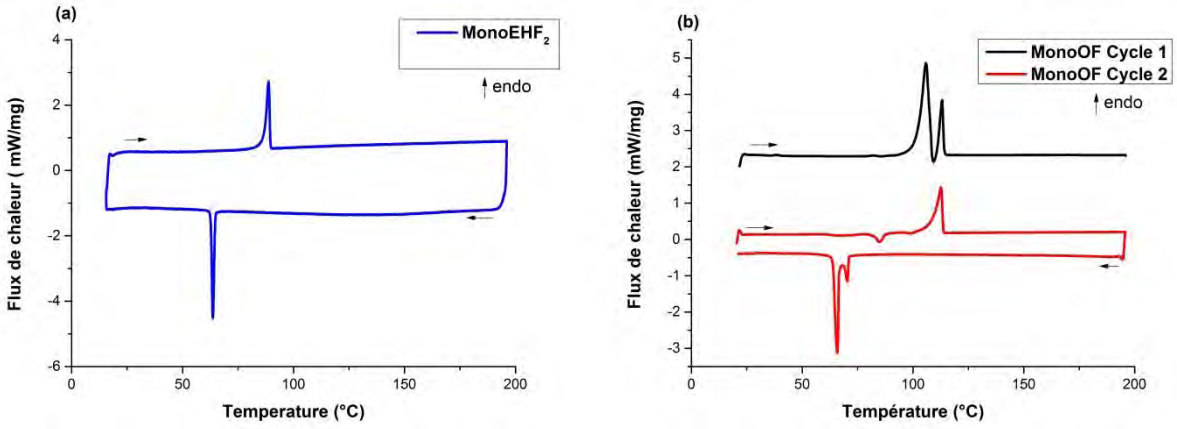



**Figure 25 : thermogrammes du deuxième cycle de DSC des molécules (a) MonoEHF$_2$ et (b) MonoOF$_2$ à 10°C/min. Pour la molécule de MonoOF$_2$ la montée en température du premier cycle est représentée en plus du deuxième cycle**

Le thermogramme de la molécule MonoEHF$_2$ (cf. Figure 25-a) présente un comportement cristallin avec un pic endothermique à 89°C ($\Delta H$ = 22,8 kJ/mol) lors de la montée en température et un pic exothermique à 64°C ($\Delta H$ = -23,2 kJ/mol) de cristallisation lors de la descente.

Comme son équivalent symétrique CAEHF$_2$, la molécule MonoEHF$_2$ présente un comportement cristallin, dont les températures de fusion et cristallisation sont plus faibles.

La molécule MonoOF$_2$ (cf. Figure 25-b) présente un comportement particulier lors du premier cycle (les cycles deux et trois étant identiques). En effet, bien que la descente en température soit la même pour l'ensemble des cycles, la première montée présente deux pics endothermiques à 106°C ($\Delta H$ = 36,9 kJ/mol) et 113°C ($\Delta H$ = 9,2 kJ/mol). Lors de la montée en température du deuxième cycle, on observe un premier pic exothermique à 85°C ($\Delta H$ = -4,8 kJ/mol) qui correspond à une cristallisation à froid de la molécule, puis un deuxième pic endothermique (observé lors du premier cycle) à 113°C ($\Delta H$ = 9,2 kJ/mol) correspondant à la fusion de la molécule. Lors de la descente en température, on observe deux pics exothermiques à 70°C et 66 °C (pour les deux pics : $\Delta H$ = -18,7 kJ/mol).

Lors de la montée du premier cycle, le premier pic endothermique à 106°C peut être lié à un changement de réseau cristallin, que l'on n'observe pas lors du deuxième cycle du fait de la

cristallisation à froid tardive de la molécule. La présence de deux pics endothermiques lors de la montée peut expliquer les deux pics exothermiques lors de la descente.

Cette cristallisation à froid tardive traduit la difficulté de la molécule $MonoOF_2$ à cristalliser de par la présence de ces chaînes octyles. A la différence de ces homologues symétriques, la molécule de $MonoOF_2$ ne semble pas présenter de comportement cristal liquide.

### *5.2.4 Etude de la molécule $CAO_3F$*

La figure 26 représente le thermogramme obtenu par DSC sur la molécule de $CAO_3F$.

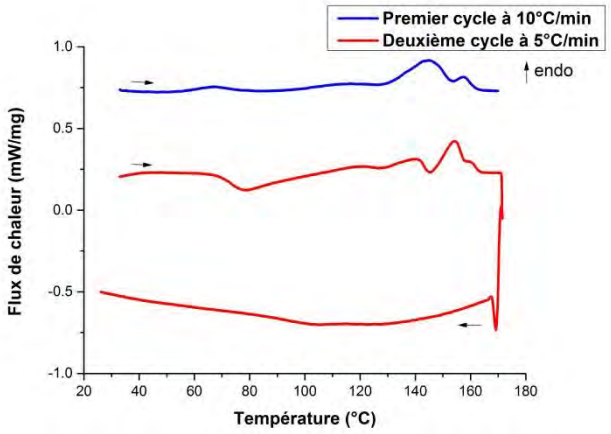



**Figure 26 : thermogrammes du premier et deuxième cycle de DSC réalisés pour la molécule $CAO_3F$ à 10°C/min**

Le thermogramme du deuxième cycle de montée en température présente un premier large pic exothermique à 78°C (ΔH = -8,3 kJ/mol), caractéristique de la cristallisation à froid difficile de la molécule, un pic endothermique à 115°C (déjà observé à la première montée), et trois pics endothermiques à 140°C (ΔH = 3,9 kJ/mol), 154°C et 159°C (pour les deux pics : ΔH = 8,5 kJ/mol).

Le thermogramme du premier cycle présente un pic endothermique à 67°C (ΔH = 1,3 kJ/mol), et puis deux autres pics endothermiques à 145°C et 157°C (ΔH = 15,5 kJ/mol). Il semble avoir un pic endothermique à 115°C, cependant, il est difficile de l'identifier clairement. La descente en température est similaire aux autres cycles de DSC, et montre la difficulté de la molécule à recristalliser du fait des trois chaînes octyles, qui se confirme par le large pic exothermique de cristallisation à froid lors de la montée en température.

Comme cela a été observé en ATG, les analyses par DSC confirme que l'ajout d'une troisième chaîne cyanoacétate (par rapport à $CAOF_2$) a complètement modifier les propriétés structurelles de la molécule. En effet, la molécule est moins stable thermiquement, et les

variations entre les différents cycles de DSC réalisés semblent confirmer ce caractère instable. De plus, elle ne présente pas de caractère cristal liquide.

### *5.2.5 Etude de la molécule FLUOCAOF*

La figure 27 représente le thermogramme obtenu par DSC sur la molécule de FLUOCAOF.

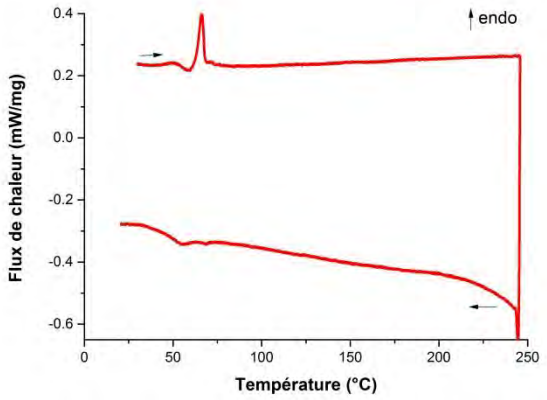



**Figure 27 : thermogramme du deuxième cycle de DSC de la molécule FLUOCAOF à 10°C/min**

Ce thermogramme présente lors de la phase de chauffe un pic exothermique de cristallisation à froid à 59°C, suivi du pic endothermique à 66°C (ΔH = 5,8 kJ/mol) attribuable à la fusion de la molécule. Lors de la descente en température, un pic exothermique est observable à 56°C (ΔH = -3,6 kJ/mol). La molécule présente un comportement cristallin, avec une cristallisation difficile (un pic de cristallisation lors de la descente en température ainsi qu'un pic de cristallisation à froid en montée).

## 6. Etude du comportement en film

L'étude porte sur des films des molécules de CAEH, CAO, $CAEHF_2$, $CAOF_2$, FLUOCAOF et $CAO_3F$ réalisés au LAAS. Les films de CAEH, CAO, $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ ont été réalisés avec le premier protocole expérimental décrit dans le chapitre 2.2. Les films de FLUOCAOF et $CAO_3F$ ont été réalisés dans un second temps avec un protocole expérimental différent (solutions non chauffées avant dépôt).

### 6.1 Etude de la topographie de surface des films

La figure 28 compare les topographies des films de (a) CAO et de (b) CAEH et le Tableau 12 résume les rugosités de surface et les épaisseurs pour ces films.

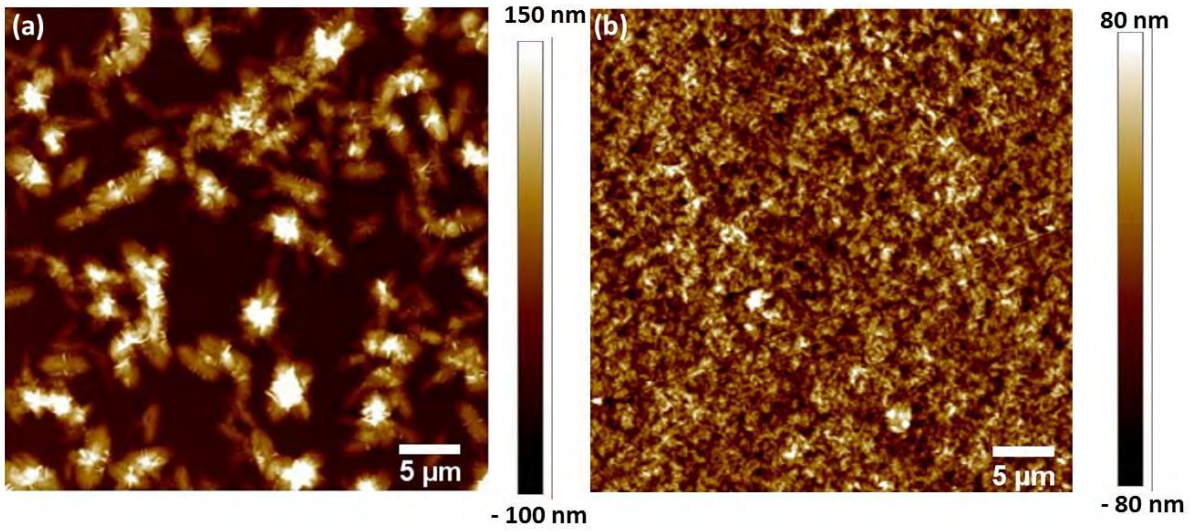



**Figure 28 : images de la topographie (40 µm x 40 µm) réalisées en AFM en mode Tapping de film (a) de CAO et (b) de CAEH**

**Tableau 12 : rugosité de surface (40 µm x 40 µm) et épaisseurs des films de CAO et CAEH présentés dans la figure 28**

| Film | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|
| CAO | 10 ± 2 | 53,0 | 42,0 |
| CAEH | 150 ± 10 | 23,3 | 18,3 |

Comme le montre la figure 28-a, le film de la molécule de CAO présente une topographie très inhomogène avec une structure qui ressemble à des fibres, bâtonnets. La molécule de CAEH en film mince présente un comportement différent de son équivalent avec les chaînes octyles. En effet, la topographie de la surface du film est homogène et présente une structure avec un aspect de pétales.

Comme le montre le Tableau 12, la rugosité de surface Ra du film de CAO est supérieure à l'épaisseur du film. Il est alors possible que ce film soit non continu, et que les zones homogènes de plus faible rugosité soient le substrat de verre.

La nature des chaînes qui comme nous l'avons vu influence les propriétés structurelles des molécules, est probablement à l'origine de ces différences. En effet, il est possible que le caractère cristal liquide smectique de la molécule de CAO soit à l'origine de cette structure sous forme de fibres, et le caractère cristallin de la molécule de CAEH soit à l'origine de la structure homogène.

La figure 29 compare les topographies des films de (a) $CAOF_2$ et de (b) $CAEHF_2$ et le Tableau 13 résume les rugosités de surface et les épaisseurs pour ces films.

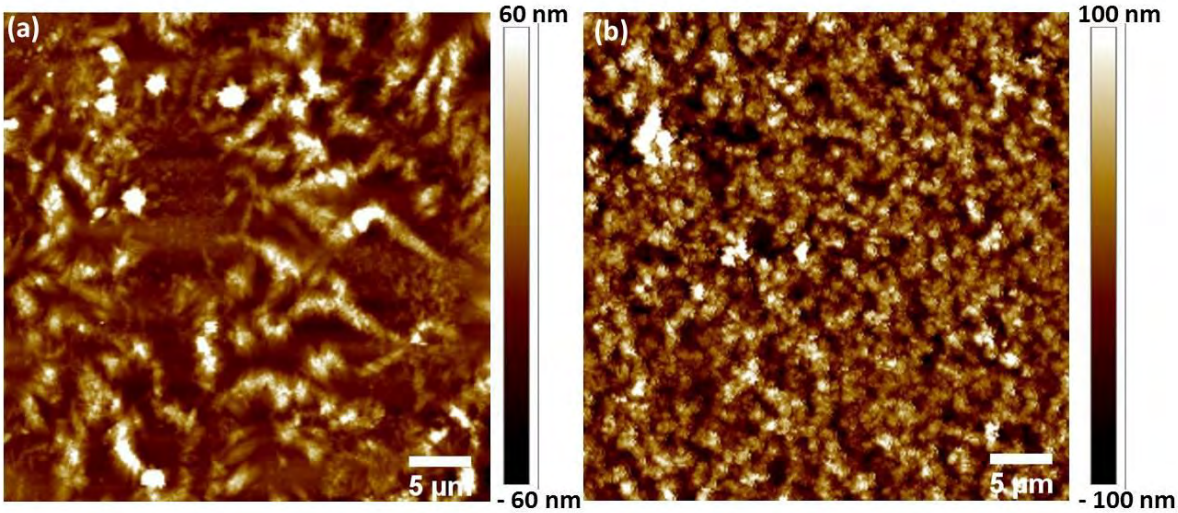



**Figure 29 : images de la topographie (40 µm x 40 µm) réalisées en AFM en mode Tapping de film (a) de $CAOF_2$ et (b) $CAEHF_2$**

**Tableau 13 : rugosité de surface (40 µm x 40 µm) et épaisseurs des films de $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ présentés dans la figure 29**

| Film | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|
| $CAOF_2$ | 60 ± 20 | 21,8 | 14,7 |
| $CAEHF_2$ | 100 ± 30 | 33,6 | 26,1 |

Le film de la molécule de $CAOF_2$ (cf. Figure 29-a) présente une topographie inhomogène dont l'aspect ressemble fortement à celui de CAO, avec des fibres. La molécule de $CAEHF_2$ en film mince (cf. Figure 29-b) présente une topographie homogène et similaire à celle de la molécule de CAEH.

La figure 30 compare les topographies des films de (a) $CAO_3F$ et de (b) FLUOCAOF et le Tableau 14 résume les rugosités de surface et les épaisseurs pour ces films.

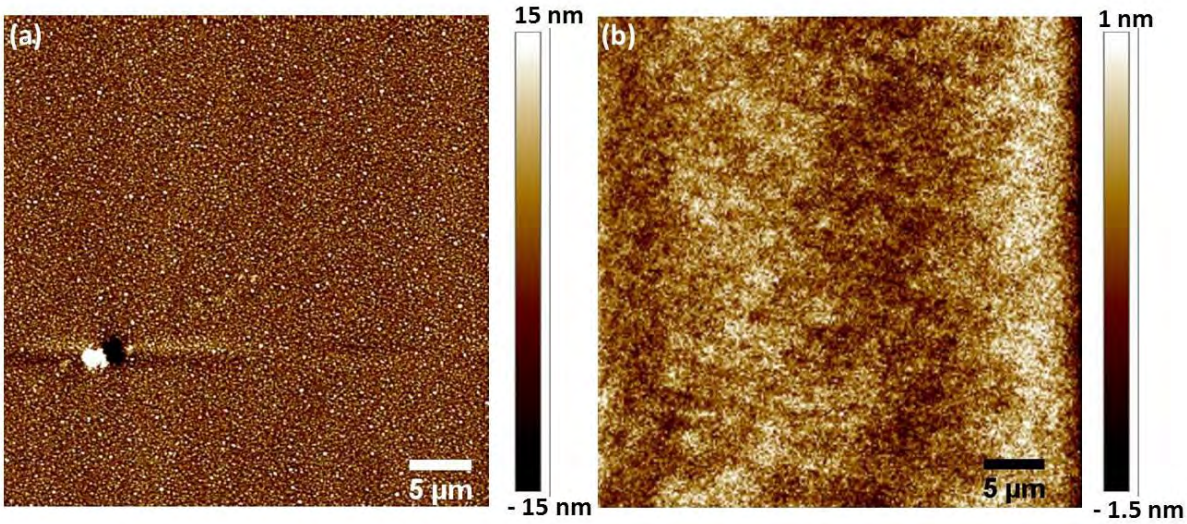



**Figure 30 : images de la topographie (40 µm x 40 µm) réalisées en AFM en mode Tapping des films (a) de $CAO_3F$ et (b) de FLUOCAOF**

**Tableau 14 : rugosité de surface (40 µm x 40 µm) et épaisseurs des films de $CAO_3F$ et FLUOCAOF présentés dans la figure 30**

| Film | Epaisseur (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|---|---|---|---|
| $CAO_3F$ | 130 ± 10 | 4,90 | 3,79 |
| FLUOCAOF | 130 ± 10 | 0,42 | 0,32 |

Ces films ont été réalisés avec un protocole expérimental différent de celui utilisé pour les films précédents. En effet, avant de les déposer les solutions n'ont pas été chauffées à 80°C. Comme le montre la figure 30, $CAO_3F$ et FLUOCAOF présentent une topographie très homogène avec des rugosités de surface très faibles. Ce changement de protocole peut être à l'origine de la modification de la morphologie des films.

Des films de CAEH, CAO, $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ sont en cours de réalisation au LAAS en utilisant le nouveau protocole. L'objectif est d'observer si ce changement dans la méthodologie permet d'obtenir des films plus homogènes comme cela est le cas pour FLUOCAOF et $CAO_3F$.

## 6.2 Etude des propriétés d'absorption et d'émission en film

### *6.2.1 Influence de la substitution par des atomes de fluor*

La figure 31 compare les spectres d'absorption des films de CAO et CAEH ainsi que ceux de leurs homologues fluorés $CAOF_2$ et $CAEHF_2$.

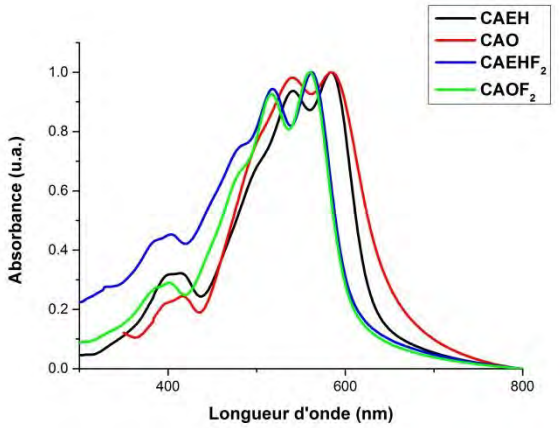



**Figure 31 : comparaison des spectres normalisés d'absorption en film de CAEH, CAO, $CAEHF_2$ et $CAOF_2$.**

Les spectres de CAEH et CAO présentent deux maxima à 584 nm et 540 nm. Les positions de ces pics sont décalées vers le rouge de respectivement 87 nm et 43 nm par rapport aux molécules en solution (cf. Figure 5). Le pic à 540 nm présente un faible épaulement à 503 nm. Deux pics de plus faibles intensités sont également observables à 417 nm et 399 nm. La

largeur de la bande interdite optique de CAEH est décalée de 0,2 eV (2,13 eV en solution contre 1,93 eV en film). La molécule de CAO présente une largeur de bande interdite optique de 1,87 eV soit un décalage de 0,06 eV par rapport à la molécule de CAO. Il est possible que ce décalage de la bande interdite optique soit dû à la mauvaise qualité du film de CAO (film non continu et très fin). Il est nécessaire de confirmer ce décalage de la bande interdite optique par rapport à celle de CAEH lors de l'étude des prochains films de CAO en cours de réalisation.

La figure 31 montre que les spectres d'absorption des films de $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ présentent également deux maxima d'absorption à 560 nm et 518 nm. La position de ces pics est décalée vers le rouge de respectivement 84 nm et 42 nm par rapport aux molécules en solution. Le pic à 518 nm présente un épaulement marqué à 481 nm. Deux pics de faibles intensités sont présents à 402 nm et 385 nm. La largeur de la bande interdite optique est décalée de 0,17 eV (2,19 eV en solution contre 2,02 eV en film).

Ces molécules présentent donc des spectres similaires qui sont décalés de manière hypsochrome pour les molécules substituées par les atomes de fluor, comme cela était le cas en solution. La présence d'un épaulement plus marqué pour les molécules fluorées est observable en film comme en solution.

La présence de deux maxima d'absorption dans le cas des films est attribuable à l'agrégation des molécules, qui forme une structure plus rigide et mieux ordonnée[14-17]. Ce comportement particulier peut être attribué à l'empilement des noyaux thiophènes dû à l'organisation moléculaire en film, comme cela a peut être observé dans des films d'oligomères ou polymères thiophéniques[18]. L'analyse de plusieurs films pour chaque molécule a montré que le rapport d'intensité entre les deux pics varie en fonction des films. En effet, pour certains films, les deux pics présentent une intensité similaire et dans d'autres cas leur intensité est différente comme représenté en figure 31.

La différence d'énergie entre les deux maxima pour les molécules CAO et CAEH est égale à 1395 $cm^{-1}$ soit 0,17 eV. La différence d'énergie entre le pic à 540 nm et l'épaulement à 503 nm est de 1362 $cm^{-1}$ soit 0,17 eV. De même pour les molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$, la différence d'énergie entre les deux maxima est égale à 1448 $cm^{-1}$ soit 0,18 eV et l'écart énergétique entre le pic à 518 nm et l'épaulement à 481 nm est de 1485 $cm^{-1}$ soit environ 0,18 eV. Ces énergies sont proches de l'énergie de vibration de la double liaison C=C. De plus,

elle est plus importante pour les molécules fluorées car le système est plus rigide, ce qui est confirmé par l'épaulement plus marqué.

De plus, il est intéressant de constater qu'il n'y a pas d'influence des chaînes alkyles en film sur les propriétés d'absorption des molécules. En effet, CAO et CAEH (respectivement $CAEHF_2$ et $CAOF_2$) présentent des spectres d'absorption similaires. Une étude conduite par Y. Liu et *al.*[22] qui avait étudié l'influence de la nature de la chaîne alkyle terminale des fragments cyanoacétate (éthylhexyle et octyle) pour des petites molécules donneuses a montré des résultats similaires aux nôtres pour les propriétés optoélectroniques (non modification des propriétés d'absorption en film et solution, et des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO proches). Cependant, la modification de ces chaînes a permis d'obtenir un rendemenent de conversion photovoltaique de 5,08 pour la molécule aux chaînes octyles alors que la molécule aux chaînes éthylhexyles présente un rendement de 4,52 %.

Des spectres d'émissions ont été réalisés en excitant les molécules CAEH, CAO, $CAEHF_2$ et $CAOF_2$ en film à leur maxima d'absorption. $CAOF_2$ en film à leur maxima d'absorption. Seuls les spectres enregistrés pour CAEH et $CAEHF_2$ sont représentés en figure 32. Les spectres obtenus sont similaires pour les molécules de $CAOF_2$ et $CAEHF_2$, un comportement identique restant à confirmer pour l'analogie entre CAO et CAEH.

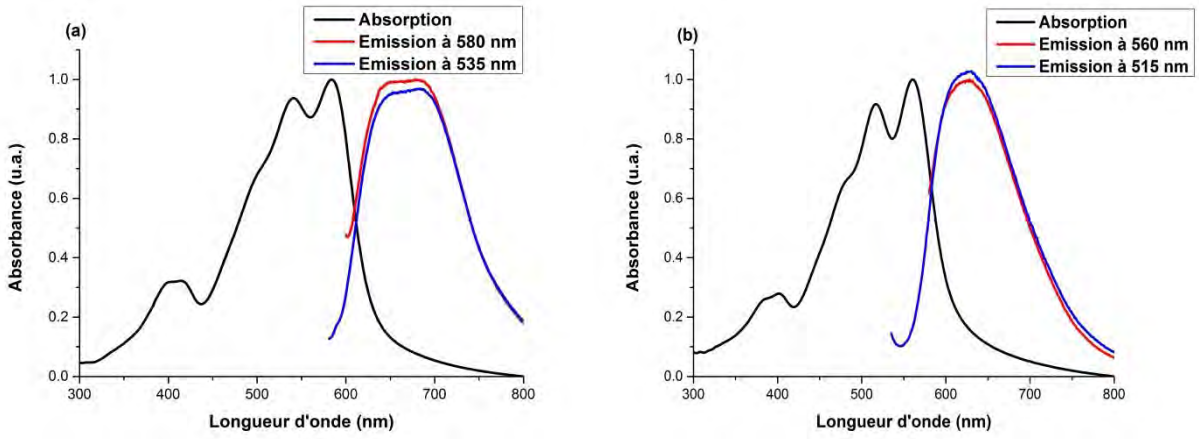



**Figure 32 : (a) spectres normalisés d'absorption et d'émission (pour une excitation à 580 nm et 535 nm) pour la molécule CAEH en film ; (b) spectres normalisés d'absorption et d'émission (pour une excitation à 560 nm et 515 nm) pour la molécule $CAEHF_2$ en film. Les spectres d'émission de CAEH et $CAEHF_2$ sont normalisés respectivement par rapport à l'émission à 580 nm et à 515 nm**

La figure 32-a montre que lorsque la molécule de CAEH est excitée à ses maxima d'absorption (580 nm et 535 nm), le même spectre d'émission est d'obtenu. Il présente un large maximum d'émission entre 650 nm et 687 nm. La figure 32-b montre que le spectre d'émission des molécules fluorées (excités à leur maxima d'absorption) est le même quel que

soit la longueur d'onde d'excitation utilisée et présente un pic d'émission plus fin que les molécules non fluorées (cf. Figure 32-a) dont le maximum est à 628 nm. Ce pic plus fin peut être causé par une meilleure organisation des molécules en film.

### *6.2.2 Influence du squelette conjugué*

La figure 33 présente le spectre d'absorption en film de la molécule $CAO_3F$. Il présente un maximum d'absorption à 461 nm et deux autres pics à 382 nm et 315 nm. Le maximum d'absorption est décalé vers de rouge de 24 nm par rapport à la molécule en solution. La largeur de la bande interdite optique est de 2,36 eV en solution contre 2,04 eV en film, ce qui correspond à un décalage de 0,32 eV.

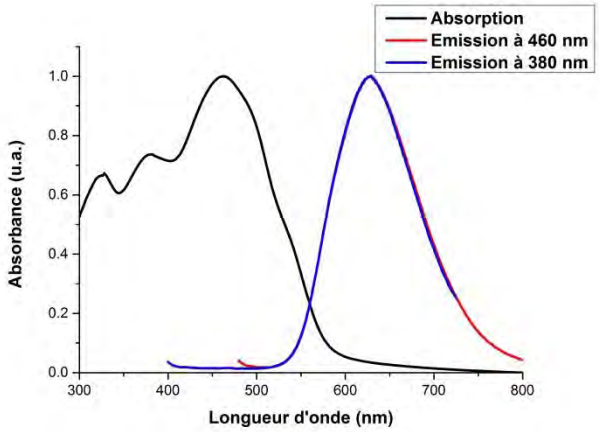



**Figure 33 : spectres d'absorption et d'émission normalisés à 460 nm et 380 nm de la molécule de $CAO_3F$ en film mince. Les spectres d'émission sont normalisés par rapport à celui à 460 nm.**

Le spectre d'émission de la molécule $CAO_3F$ excité à son maximum d'absorption (460 nm) présente un maximum à 628 nm. L'excitation à 380 nm conduit au même spectre d'émission.

La figure 34 présente le spectre d'absorption en film de la molécule FLUOCAOF. Il présente un maximum d'absorption à 466 nm, ainsi deux pics autres énergies à 382 et 315 nm. Le maximum d'absorption est décalé vers de rouge de 12 nm par rapport à la molécule en solution. La bande interdite optique est de 2,40 eV en solution contre 2,25 eV en film, ce qui correspond à un décalage de 0,15 eV.

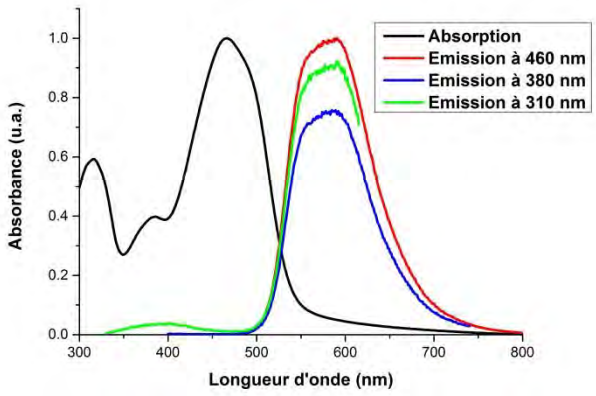



**Figure 34 : spectres d'absorption et d'émission à 460 nm, 380 nm et 310 nm de la molécule de FLUOCAOF en film mince. Les spectres d'émission sont normalisés par rapport à celui à 460 nm**

Le spectre d'émission de la molécule FLUCAOF excité à son maximum d'absorption (460 nm), présente un maximum à 628 nm. Les excitations à 380 et 310 nm conduisent au même spectre d'émission.

### *6.2.3 Conclusion sur les propriétés optiques en film*

L'ensemble des molécules présente un décalage de leur maximum d'absorption vers le rouge caractéristique de l'agrégation des molécules en film.

Les molécules de CAO, CAEH, $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ présentent des spectres similaires avec deux maxima de l'absorption alors qu'elles ne présentent qu'un seul maximum en solution. L'apparition de ces deux pics est caractéristique d'une agrégation des molécules en film. Les spectres d'émissions des molécules en film ne présentent qu'un seul maximum alors qu'en solution elles présentent deux maxima. De plus, les spectres d'émission en film des molécules CAO et CAEH présentent un pic d'émission plus large que ceux des molécules $CAEHF_2$ et $CAOF_2$.

Il est difficile de conclure sur l'influence des atomes de fluor en film sur l'agrégation car la différence majeure entre les molécules est un épaulement plus marqué pour les molécules fluorées (déjà observable en solution). Le décalage bathochrome entre les molécules fluorées et non fluorées est conservé en film.

Par rapport au spectre d'absorption de la molécule $CAOF_2$, la molécule $CAO_3F$ ne présente pas de structure fine caractéristique d'une agrégation en film, ce qui indique que la substitution par le groupement octylecyanoacétate est un facteur défavorisant l'agrégation des molécules en film mince.

## 7. Conclusion

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a permis de mettre en évidence des changements de propriétés optoélectroniques et structurales induites par la substitution par des atomes de fluor et par la modification des chaînes alkyles.

La comparaison des molécules CAEH, CAO et des molécules de $CAEHF_2$, $CAOF_2$ a permis d'étudier l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène du benzothiadiazole par des atomes de fluor sur les propriétés. Comme constaté dans la littérature dans le cas de petites molécules[13,19], la spectroscopie d'absorption UV-visible a montré que l'ajout des atomes de fluor sur les molécules CAO et CAEH induit un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, qui peut être expliqué par une diminution de la conjugaison. Cet effet s'accompagne d'une légère augmentation de la largeur de la bande interdite optique. Nous nous attendions à une augmentation du coefficient d'absorption molaire comme observé dans la littérature[13,19-21], cependant une diminution du coefficient d'absorption molaire a été observée. Une structure fine est également observable qui peut être expliquée par la présence des atomes de fluor qui induisent de manière générale un empilement π-π des molécules. La voltammétrie cyclique a montré que cette substitution modifie les énergies des orbitales HOMO et LUMO. En effet, par rapport aux molécules CAO et CAEH, les molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ possèdent des orbitales LUMO et HOMO plus basses en énergie. Bien que comme reporté dans la majorité des cas de la littérature l'ajout des atomes de fluor sur le fragment benzothiadiazole abaisse de manière identique les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO et permet de conserver la même largeur de bande interdite (cf. Chapitre 1). Dans notre cas, le décalage entre les orbitales HOMO est plus important que celui pour les orbitales LUMO. En effet, la substitution par les atomes de fluor semble influencer plus fortement le niveau énergétique de la HOMO que de la LUMO. Des observations similaires ont été reportées ou seul le niveau énergétique de l'orbitale HOMO est abaissé[20,21]. Le niveau énergétique de l'orbitale LUMO n'étant que peu modifié, le caractère accepteur des molécules n'a pas été renforcé par l'ajout des atomes de fluor. Les études par DSC ont montré que cette substitution augmente les températures d'apparition des changements de phase et que cela pouvait s'expliquer par des forces intermoléculaires plus fortes dues à l'interaction avec les atomes de fluor. Il est difficile de conclure sur l'influence de la substitution par des atomes de fluor en film mince, de nouveaux films ainsi que des caractérisations complémentaires permettraient d'obtenir plus d'informations.

La comparaison des molécules $CAEHF_2$ et $CAEHT_2F_2$ a permis d'étudier l'influence de l'ajout d'un deuxième cycle thiophénique entre le DFBT et le cyanoacétate sur leur propriétés. En spectroscopie d'absorption, il a été observé un décalage bathochrome du maximum d'absorption, caractéristique de l'augmentation de la conjugaison. Cette augmentation de la conjugaison se traduit également par une diminution de la largeur de bande interdite optique et de la largeur de la bande interdite électrochimique. L'ajout du cycle thiophénique qui est de nature donneur, rend la molécule plus donneuse d'électrons ainsi par rapport à la molécule $CAEHF_2$, les niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO sont plus élevés. Le peu de quantité de la molécule $CAEHT_2F_2$ a cependant limité le spectre des analyses possibles, et les analyses d'ATG, DSC ainsi que la réalisation de films n'ont pu être menés.

La comparaison entre les molécules $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$ et les molécules $CAOF_2$ et $CAEHF_2$ a permis d'étudier l'influence de la longueur de conjugaison en comparant des molécules dissymétriques à leur homologues symétriques. La spectroscopie d'absorption UV-visible a montré un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, une diminution du coefficient d'extinction molaire et l'augmentation de la largeur de bande interdite optique par rapport aux molécules symétriques qui peut s'expliquer par la diminution de la conjugaison. De plus, les molécules non symétriques ne présentent pas de fluorescence. La voltammétrie cyclique a montré la mauvaise réversibilité de leur réduction et oxydation, ce qui en fait de mauvais candidats pour l'OPV. En effet, elles ne sont pas enclines à supporter les transferts d'électrons. Par rapport à leurs homologues symétriques, les molécules $MonoOF_2$ et $MonoEHF_2$ se dégradent également plus rapidement en température et sont complètement dégradées à 350°C. $MonoEHF_2$ présente un comportement cristallin, dont les températures de fusion et cristallisation sont plus faibles que celles de son équivalent symétrique $CAEHF_2$. A la différence de son homologue symétrique, $MonoOF_2$ ne semble pas présenter de comportement cristal liquide.

La comparaison des molécules CAEH et $CAEHF_2$ à leur équivalent CAO et $CAOF_2$ a permis d'étudier l'influence de la nature des chaînes alkyles terminales sur les propriétés des molécules. Les analyses des propriétés optoélectroniques en solution (absorption, voltammétrie) n'ont pas montré d'influence des chaînes alkyles, les molécules solvatées en milieu dilué n'interagissent pas entre elles. Cependant, la nature des chaînes alkyles modifie leur comportement structural. En effet, alors que les molécules aux chaînes ramifiées possèdent un comportement cristallin, les molécules aux chaînes linéaires ont montré un

comportement cristal liquide smectique. En film, il a été constaté que la nature de ces molécules influençait la topographie de surface des films minces, alors que les propriétés d'absorption n'étaient pas modifiées.

La comparaison des molécules CAO et $CAO_3F$ a permis d'étudier l'influence la substitution de l'atome de fluor par un groupement octylecyanoacétate. L'ajout de ce groupement se traduit sur les propriétés optiques par un décalage hypsochrome du maximum d'absorption, et une importante diminution du coefficient d'extinction molaire. Cela tend donc à réduire la délocalisation des électrons. Alors qu'une augmentation de la largeur de la bande interdite optique a été observée en spectroscopie d'absorption, cet ajout n'a que peu modifié les positions des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO. On peut supposer que les fonctions mises en jeu lors de la réduction ou oxydation de la molécule sont les mêmes que pour $CAOF_2$. Les propriétés structurales de la molécule ont été modifiées, elle est moins stable thermiquement. De plus, elle ne présente pas de caractère cristal liquide.

La molécule de FLUOCAOF a montré en voltammétrie cyclique un caractère irréversible en oxydation et en réduction. De ce fait, elle est supposée être un mauvais candidat pour l'OPV. En effet, dans la littérature deux exemples de petites molécules acceptrices, dont le fragment central est un fragment fluorène (présentées dans le chapitre 1), les molécules K12[3] et FBR[4], présentent un comportement réversible en réduction en voltammétrie cyclique et des rendements de conversion photovoltaïque associées au P3HT de 0,76 % et 4,1 % respectivement. Cependant, quatre autres petites molécules acceptrices (Flu-ECA, Flu-RH, Flu-IN[6] et DICTF[7]), qui bien que possédant un comportement non réversible en réduction en voltammétrie cyclique, présentent également des rendements de conversion photovoltaïque (associées au P3HT) de 1,26 %, 3,08 %, et 1,32 % ( pour respectivement Flu-ECA, Flu-RH, Flu-IN) et de 8,00 % pour la molécule DICTF (associée au PTB7-Th). Un comportement similaire est observé pour les petites molécules donneuses CFBFC et BFBFB[23], qui bien que possédant un comportement non réversible en oxydation en voltammétrie cyclique, présentent des rendements de conversion photovoltaïque associées au $PC_{61}BM$ de 0,7 % et 0,3 %. Il est à noter que la non réversibilité des couples redox de ces molécules en voltammétrie cyclique peut potentiellement être expliquée par le fait que les auteurs observent une seconde réduction (respectivement oxydation pour la molécule donneuse) lors de leurs analyses qui peut venir perturber la première vague. Il est donc difficile de conclure quant au potentiel de la molécule de FLUOCAOF pour des applications en OPV. Car selon ces résultats et malgré sa non-

réversibilité en réduction et oxydation, la molécule de FLUOCAOF reste un candidat pour des applications en OPV.

## 8. Références bibliographiques

[1] D. Hernandez Maldonado, Thèse de doctorat, Photovoltaïque Organique : Etude de la morphologie de films minces, conception, synthèse et étude de petites molécules pour leur utilisation en hétérojonction en volume dans des dispositifs photovoltaïques, Université Paul Sabatier Toulouse, **2015**

[2] C. Chen, Thèse de doctorat, Design, synthesis and characterization of new organic semi-conductors for photovoltaics, Université Paul Sabatier Toulouse, **2016**

[3] P.E. Schwenn, K. Gui, A. M. Nardes, K. B. Krueger, K. H. Lee, K. Mutkins, H. Rubinstein-Dunlop, P. E. Shaw, N. Kopidakis, P. L. Burn, P. Meredith, A Small Molecule Non-fullerene Electron Acceptor for Organic Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 73

[4] K. N. Winzenberg, P. Kemppinen, F. H. Scholes, G. E. Collis, Y. Shu, T. B. Singh, A. Bilic, C. M. Forsyth, S. E. Watkins, Indan-1,3-dione electron-acceptor small molecules for solution-processable solar cells: a structure–property correlation, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6307

[5] S. Holliday, R. S. Ashraf, C. B. Nielsen, M. Kirkus, J. A. Röhr, C.-H. Tan, E. Collado-Fregoso, A.-C. Knall, J. R. Durrant, J. Nelson, I. McCulloch, A rhodanine flanked nonfullerene acceptor for solution-Processed Organic Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 898

[6] Y. Kim, C. E. Song, S.-J. Moon, E. Lim, Effect of dye end groups in non-fullerene fluorene- and carbazole-based small molecule acceptors on photovoltaic performance, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62739

[7] M. Li, Y. Liu, W. Ni, F. Liu, H. Feng, Y. Zhang, T. Liu, H. Zhang, X. Wan, B. Kan, Q. Zhang, T. P. Russell, Y. Chen, A simple small molecule as an acceptor for fullerene-free organic solar cells with efficiency near 8%, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10409

[8] S. Balme, Thèse de doctorat, Spectroscopie de fluorescence dynamique confocale: réalisation du dispositif optique et application à l'étude de l'adsorption de protéines aux interfaces solide/liquide, Université de Montpellier II, **2005**

[9] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367

[10] E. Charlet, Thèse de doctorat, Mouillage et orientation d'un film mince de cristal liquide colonnaire : de la détermination des propriétés optiques aux applications photovoltaïques, Université Bordeaux 1, **2008**

[11] Ingo Dierking, Textures of Liquid Crystals, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, **2003**

[12] C. Chen, D. Hernández Maldonado, D. Le Borgne, F. Alary, B. Lonetti, B. Heinrich, B. Donnio, K. I. Moineau-Chane Ching, Synthesis of Benzothiadiazole-based molecules via direct arylation: an eco-friendly way of obtaining small semi-conducting organic molecules, *New J. Chem.* **2016**, DOI: 10.1039/C6NJ00847J

[13] C. B. Nielsen, A. J. P. White, I. Mcculloch, Effect of fluorination of 2,1,3-benzothiadiazole, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5045

[14] K. Sun, Z. Xio, S. Lu, W. Zajaczkowski, W. Pisula, E. Hanssen, J. M. White, R. M. Williamso, J. Subbiah, J. Ouyang, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, D. J. Jones, A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 6013

[15] Y. Sun, G. C. Welch, W. Lin Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, A. J. Heeger, Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency, *Nat. Materials* **2012**, *11*, 44

[16] T. S. van der Poll, J. A. Love, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3646

[17] J. Zhou, X. Wan, Y. Liu, Y. Zuo, Z. Li, G. He, G. Long, W. Ni, C. Li, X. Su, Y. Chen, Small Molecules Based on Benzo[1,2-b:4,5-b′]dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16345

[18] A. B. Tamayo, B. Walker, T.-Q. Nguyen, A Low Band Gap, Solution Processable Oligothiophene with a Diketopyrrolopyrrole Core for Use in Organic Solar Cells, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11545

[19] X. Kang, J. Zhang, D. O'Neil, A. J. Rojas, W. Chen, P. Szymanski, S. R. Marder, M. A. El-Sayed, Effect of Molecular Structure Perturbations on the Performance of the D–A−π–A Dye Sensitized Solar Cells, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4486

[20] N. Cho, K. Song, J. Kwan Lee, J. Ko, Facile Synthesis of Fluorine-Substituted Benzothiadiazole-Based Organic Semiconductors and Their Use in Solution-Processed Small-Molecule Organic Solar Cells, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11433

[21] N. Leclerc, P. Chavez, O. A. Ibraikulov, T. Heiser, P. Lévêque, Impact of Backbone Fluorination on π-Conjuguated Polymers in Organic Photovoltaic Devices: A Review, *Polymers* **2016**, *8*, 11

[22] Y. Liu, X. Wan, F. Wang, J. Zhou, G. Long, J. Tian, J. You, Y. Yang, Y. Chen, Spin-Coated Small Molecules for High Performance Solar Cells, Adv. Energy Mater. **2011**, *1*, 771

[23] M. Paramasivan, A. Gupta, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, K. Bhanuprakash, V. Jayathirtha Rao, Small band gap D-p-A-p-D benzothidaizole derivatives with low-lying HOMO levels as potential donors for applications in organic photovoltaics : a combined experimental and theoritical investigation, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 35318

# Conclusions générales

# Conclusions générales

Le domaine du photovoltaïque organique est très dynamique en termes d'avancées scientifiques et technologiques. Il est particulièrement ambitieux de vouloir apporter sa pierre à l'édifice dans ce domaine. Nous avons su nous fixer des objectifs de travail à notre portée. Bien que nous n'ayons pas pu jusqu'à présent réaliser des cellules solaires organiques, nous avons su travailler sur certains aspects fondamentaux de cette technologie. Ce travail multidisciplinaire, fruit de la collaboration entre quatre laboratoires toulousains, avait pour but de mieux comprendre les mécanismes à l'échelle nanométrique en hétérojonction volumique ainsi que mettre en évidence des relations entre la structure chimique et les propriétés optoélectroniques.

Nous avons réalisé dans un premier temps une étude en film mince de l'influence d'une molécule (le [Ni(4dopedt)$_2$]) aux propriétés cristallines liquides sur le polymère donneur P3HT. La caractérisation de films minces par spectroscopies Raman et d'absorption UV-visible, d'AFM et de C-AFM, nous a montré la capacité de cette molécule à organiser les chaînes de polymère. En effet, le [Ni(4dopedt)$_2$] présente un comportement intéressant en mélange dans le cas de film épais où il permet de conserver l'organisation du P3HT seul, ce qui est différent de ce qui est observé avec le PCBM où un recuit thermique est nécessaire pour restaurer l'ordre. En film mince de faible épaisseur, où les chaînes de P3HT sont fortement désordonnées après dépôt, un recuit thermique est alors nécessaire pour les organiser mais n'est pas suffisant pour obtenir un ordre comparable à celui du P3HT pur.

Dans la suite, en tenant compte des résultats de la littérature, nous avons présenté une stratégie de synthèse d'une famille de nouvelles petites molécules fluorées. Au cours de ces travaux, nous avons discuté des synthèses par couplage par hétéroarylation directe des briques élémentaires de nos molécules.

Nous avons ensuite étudié les propriétés optoélectroniques des molécules synthétisées. Nous avons choisi d'étudier en particulier l'absorption électronique et la position des niveaux énergétiques qui sont deux paramètres qui influencent profondément l'efficacité des cellules photovoltaïques. De plus, nous avons cherché à corréler les structures chimiques de nos molécules à leurs propriétés structurelles. Ces étapes sont nécessaires pour comprendre le comportement des molécules en film mince.

De cette étude des relations entre structure chimique et propriétés ont été mises en évidence :

- La substitution des atomes d'hydrogène du cœur benzothiadiazole de nos molécules par des atomes de fluor modifie les propriétés optoélectroniques de ces molécules (diminution de la conjugaison, légère augmentation de la largeur de la bande interdite optique, diminution du coefficient d'absorption molaire). La substitution modifie la position en énergie des orbitales LUMO et HOMO qui sont alors plus basses en énergie dans le cas des molecules fluorées, avec une influence plus forte sur la HOMO. De plus, la présence des atomes de fluor a montré une augmentation des forces intermoléculaires et une amelioration de l'empilement π-π des molécules.
- La modification des chaînes alkyles terminales, en comparant la différence entre une chaîne linéaire octyle et une chaîne ramifiée éthylhexyle, n'a pas montré d'influence majeure sur les propriétés optoélectroniques des molécules. Cependant, ces changements modifient leur comportement structural. En effet, alors que nos molécules aux chaînes ramifiées possèdent un comportement cristallin, les molécules aux chaînes linéaires ont montré un comportement cristal liquide smectique. En film, il a été constaté que la nature de ces molécules influence la topographie de surface des films minces, alors que les propriétés d'absorption ne sont pas modifiées.

En parallèle de ces premiers résultats obtenus, des calculs théoriques sont en cours de réalisation au Laboratoire Physique et Chimie Quantique (LPCQ) pour mieux comprendre l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène du benzothiadiazole par des atomes de fluor.

Concernant cette étude de nombreuses perspectives sont également en cours d'étude pour aller vers la réalisation de cellules photovoltaïques organique. Dans un premier temps, l'optimisation de l'élaboration de films minces par dépôt à la tournette en boite à gants à partir de nos petites molécules. Des premiers résultats intéressants dans l'amélioration de l'homogénéité des films ont été observés pour les molécules FLUOCAOF et $CAO_3F$. Dans un second temps, des mesures de courants sont en cours de réalisation au LAAS pour déterminer si les molécules synthétisées sont de bons conducteurs de trous ou d'électrons. En fonction de ces résultats, le caractère donneur ou accepteur des molécules sera étudié afin de déterminer les molécules avec lesquelles elles pourraient être associées en cellule. L'objectif final de ces études est d'aller vers la réalisation de cellules photovoltaïques.

En conclusion, ces travaux auront eu un impact important sur ma propre expérience vis-à-vis de la recherche académique, sur mes compétences de gestion d'un projet à l'interface entre physique, chimie et physico-chimie, de transfert de connaissances ainsi que de travail d'équipe. Bien que ces travaux soient à leur commencement, cette thèse aura permis un renforcement de la collaboration entre le LCC et le Laplace, ainsi qu'une amélioration du dialogue et de la compréhension des phénomènes à l'interface physique-chimie. Ces travaux auront permis de mettre en place une méthodologie pour l'étude des interactions des molécules en film minces, de développer une chimie nouvelle, ainsi que d'appréhender un certain nombre de relations structure-propriétés. Cette thèse représente une fondation solide pour l'obtention de prochains résultats prometteurs.

# Annexes

Annexes ..... 243

1. Spectroscopie Raman : principe et théorie du Raman ..... 247

1.1 Description selon le modèle quantique ..... 247

1.2 Description selon une approche énergétique ..... 248

1.3 Règle de sélection ..... 250

1.4 Spectroscopie Raman dans un cristal désordonné ..... 251

1.5 Pénétration du rayonnement incident et absorption ..... 252

2. Microscopie à Force Atomique ..... 253

2.1 Instrumentation ..... 254

2.2 Mode de mesure de la topographie ..... 256

2.2.1- Mode Contact ..... 256

2.2.2- Mode Oscillant ..... 256

2.3 L'AFM à pointe conductrice en mode contact (C-AFM) ..... 258

3. Protocoles de synthèses ..... 259

4,5-Difluorobenzene-1,2-diamine ..... 259

5,6-Difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole ..... 259

4,7-Dibromo-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole ..... 260

2-Bromo-3,4-difluoro-6-nitroaniline ..... 260

3-Bromo-4,5-difluorobenzene-1,2-diamine ..... 260

4-Bromo-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole ..... 261

5'-Bromo-2, 2'-bithiophene-5-carboxaldehyde ..... 261

2,7-Dibromo-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9h-fluorene ..... 262

5-(4-Formylphenyl)thiophene-2-carbaldehyde ..... 262

4,4'-(5,6-Difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)dibenzaldehyde ..... 262

5,5'-(2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diyl)bis-(2-thiophenecarboxaldehyde) ..... 263

5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (Molécule 2) ..... 263

5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (Molécule 1) ..... 264

5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde) (Molécule 4)..... 265

5,5'{[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)]}di(thiophene-2-carldehyde) (Molécule 5)..... 266

5-(7-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (Molécule 3) ..... 266

Dioctyl(2E,2'E)-3,3'-[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiene-5.2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 7)..... 267

Dioctyl(2E,2'E)-3,3'-[{5-[1-cyano-2-(octyloxy)-2-oxoethyl]-6-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl}di(thiene-5,2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 12)..... 268

Bis(2-ethylhexyl)(2E,2'E)-3,3'-[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiene-5.2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 6) ..... 269

2-ethylhexyl(2E)-2-cyano-3-[5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-yl]prop-2-enoate (Molécule 9) ..... 269

Octyl(2E)-2-cyano-3-[5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-yl]prop-2-enoate (Molécule 10) ..... 270

Dioctyl(2E,2'E)-3,3'-{[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)thiene-5.2-diyl]}bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 11) ..... 270

Bis(2-ethylhexyl)(2E,2'E)-3,3'-{(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis[([2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)]}bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 8) 271

# 1. Spectroscopie Raman : principe et théorie du Raman

L'effet Raman est un effet de diffusion de la lumière découvert par C. V. Râman en 1928 (Prix Nobel 1930). La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet d'étudier les modes de vibrations des liaisons chimiques. Bien que le phénomène de diffusion Raman soit d'origine quantique, une description qualitative du phénomène peut être donnée par un modèle classique d'électromagnétisme. Des calculs de chimie quantique permettent d'évaluer les modes activés et les fréquences des phonons.

Dans la suite, nous allons nous intéresser principalement au modèle quantique pour comprendre le principe de la diffusion Raman, ses concepts de base, ainsi que détailler le rôle des électrons dans la diffusion Raman et comprendre le phénomène de résonance.

## *1.1 Description selon le modèle quantique*

L'interprétation quantique de l'effet Raman permet la prise en compte des électrons dans la diffusion inélastique de la lumière. Ce processus se décompose en trois étapes[1,2] comme représenté en figure 1 :

- Absorption d'un photon : un photon incident de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_\iota}$ excite un électron de l'état fondamental $e_0$ vers un état intermédiaire $e_1$ et crée une paire électron/trou.
- Diffusion de la paire électron/trou par un phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$ vers l'état $e_2$.
- Recombinaison de la paire électron/trou : retour à l'état fondamental de l'électron par émission d'un photon de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_d}$ pour un processus Stokes (création d'un phonon) ou destruction d'un phonon pour un processus Anti-Stokes.

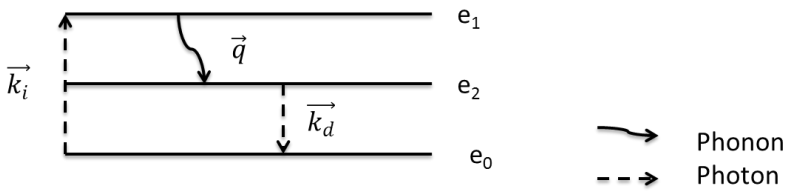



**Figure 1 : représentation du processus Raman**

Il y a conservation du vecteur d'onde sur l'ensemble du processus, ce qui implique :

$$\overrightarrow{k_d} = \overrightarrow{k_\iota} \pm \vec{q} \qquad (1.1)$$

[1] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy second edition. Academeic Press
[2] Y. Gao, Thèse de doctorat, Probing morphology-dependent aggregation and photocurrent generation in polymer/fullerene photovoltaic devices, Université de New Mexico Albuquerque, **2011**

Or seuls les modes de grandes longueurs d'onde peuvent participer à la diffusion. En effet, la conservation du vecteur d'onde implique que $q < 2.k_i$. De plus, les vecteurs d'onde des photons sont proches ($\overrightarrow{k_d} \approx \overrightarrow{k_i}$). Ce qui implique que q=0, et que donc seuls les modes du centre de la zone Brillouin peuvent être activés. Autrement dit, l'ordre de grandeur du vecteur d'onde des phonons est petit devant la dimension de la zone de Brillouin (environ trois ordres de grandeur de différence), et en conséquence seuls les modes propres au centre de la zone de Brillouin sont sondés en spectroscopie Raman.

Les électrons ne servent que d'intermédiaires. Ils sont dans le même état au début et à la fin du processus. L'effet Raman fait intervenir deux états électroniques $e_1$ et $e_2$ qui peuvent être réels ou virtuels (cf. Figure 1). Dans le cas général, $e_1$ et $e_2$ sont virtuels. Lorsque l'état $e_1$ est réel, et que donc la transition $e_0$-> $e_1$ est une transition entre deux niveaux électroniques du matériau excité, on parle de Résonance Raman (cf. Figure 2). Dans le cas du Raman résonant, une augmentation de l'intensité Raman est observée ainsi qu'une diminution de la profondeur sondée car il y a une augmentation de l'absorption optique. De plus, la résonance peut entraîner une augmentation de la fluorescence qui peut recouvrir les signaux Raman.

Il est important de bien différencier diffusion Raman et fluorescence. En fluorescence, le photon incident est complètement absorbé par interaction avec la molécule et est élevé à un niveau électronique excité réel. Après un certain temps à ce niveau, il descend dans un niveau énergétique de plus faible énergie en émettant un photon de plus faible énergie que celui absorbé (cf. Figure 2).

### *1.2 Description selon une approche énergétique*

Une autre façon de voir la diffusion Raman est de considérer le phénomène de diffusion de la manière suivante : lorsqu'un photon interagit avec la matière, les atomes ou molécules peuvent être considérés dans un état virtuel excité par rapport à leur niveau d'énergie à l'équilibre. Ce niveau d'énergie virtuel excité possède la même énergie que le rayon d'excitation. L'espèce excitée va *instantanément* descendre dans un niveau d'énergie plus faible en émettant de la lumière (lumière diffusée) ayant une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux. La figure 2 présente un schéma de ce procédé.

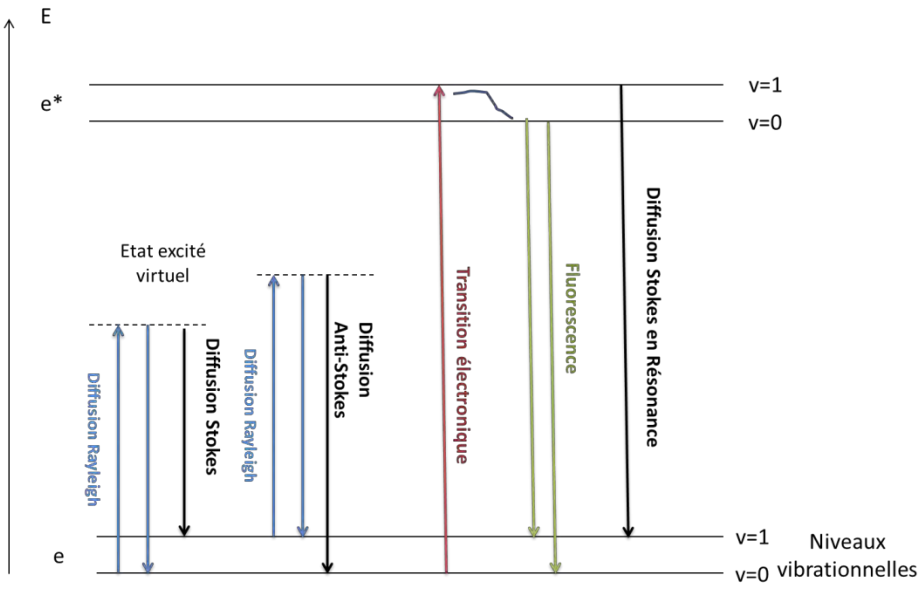



**Figure 2 : phénomènes de diffusion, fluorescence et d'absorption abordés selon un modèle énergétique**

Il y a trois possibilités lorsque la molécule redescend dans niveau de plus basse énergie (cf. figure 2) :

- La première possibilité est que l'espèce revienne à son état d'énergie originel. Dans ce cas l'énergie émise sera égale à l'énergie gagnée, et la lumière diffusée aura la même fréquence que la lumière incidente. Dans ce procédé aucune énergie n'est gagnée ou perdue, c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh.
- La seconde possibilité est que l'espèce excitée à partir de son niveau d'énergie originel transite dans un état excité. Dans ce cas, l'énergie diffusée sera égale à l'énergie gagnée moins la différence d'énergie entre le niveau d'énergie originel et le niveau excité. La lumière diffusée aura une fréquence$(\nu_0 - \Delta\nu)$. Dans ce cas, le photon diffusé a une énergie plus faible (création d'un phonon) que le photon incident. C'est la diffusion inélastique ou diffusion Raman. Cette diffusion Raman est aussi connue sous le nom de diffusion Stokes.
- La troisième possibilité est que l'espèce excitée à partir d'un niveau d'énergie élevé redescende dans son état d'énergie originel. Dans ce cas, l'énergie diffusée sera égale à l'énergie gagnée moins la différence d'énergie entre le niveau originel et le niveau excité. La lumière diffusée aura une fréquence$(\nu_0 + \Delta\nu)$. Dans ce cas, le photon diffusé a une énergie plus élevée (destruction d'un phonon) que le photon incident. C'est la diffusion inélastique Anti-Stokes.

La population des niveaux énergétiques influence donc les diffusions Stokes et Anti-Stokes. Selon la distribution de Maxwell-Boltzmann à température ambiante, la population des niveaux d'énergie de plus basse énergie est plus importante que ceux des niveaux excités. En conséquence, l'intensité des de la diffusion Stokes est plus importante que celles Anti-Stokes dans des conditions normales.

L'intensité de la diffusion Rayleigh est forte (~ $10^{-3}$ de la lumière incidente) alors que celle de la diffusion Raman est beaucoup plus faible (~ $10^{-6}$ de la lumière incidente). Un dispositif expérimental est alors nécessaire afin de filtrer la contribution Rayleigh pour permettre l'observation du signal Raman. Dans un spectre Raman, l'intensité de la lumière diffusée est donnée en ordonnée et sa fréquence en abscisse. Son intensité est généralement donnée en unité arbitraire et sa fréquence exprimée en nombre d'onde $\check{\nu}$ (en $cm^{-1}$) exprimée par rapport au décalage avec la Rayleigh en considérant l'origine de l'axe de l'abscisse comme le nombre d'onde correspondant à la Rayleigh. Ainsi chaque ligne Raman représente un mode de vibration actif en Raman de la molécule considérée (décalage par rapport à la Rayleigh ( $\check{\nu}_v$)).

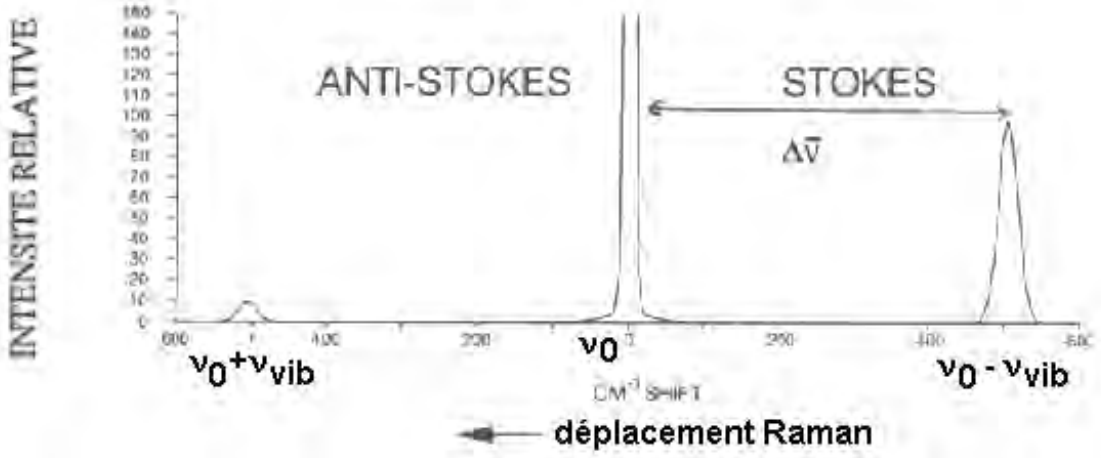



**Figure 3 : exemple d'un spectre Raman avec la diffusion Rayleigh, Stokes et Anti-Stokes**

### *1.3 Règle de sélection*

Un pic dans un spectre Raman est donc la signature d'un mode de vibration de la molécule, cependant tous les modes de vibrations des liaisons ne sont pas actifs en spectroscopie Raman. En effet, un mode de vibration est actif Raman si et seulement si :

$$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right) \neq 0 \qquad (1.2)$$

Ou α est le tenseur de polarisabilité dépendant de la géométrie de la molécule

L'équation (1.2) signifie qu'un mode de vibration sera actif en diffusion Raman que si et seulement si, il y a une variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la vibration.

En d'autres termes, si la forme, la taille ou l'orientation de l'ellipse de polarisabilité (tracé représentant la polarisabilité selon les axes de vibrations) de la molécule change au cours de la vibration, alors ce mode est actif en Raman. La variation du tenseur de polarisabilité par les phonons est déterminée par les structures cristallographiques et la théorie des groupes. Il n'y a donc des modes actifs et non actifs Raman. Dans le cadre de notre étude, les modes de vibrations des molécules concernées seront admis de par la littérature.

### *1.4 Spectroscopie Raman dans un cristal désordonné*

Dans un cristal désordonné, les défauts perturbent soit les phonons, soit les électrons, soit les deux simultanément. Par conséquent, l'interaction qui gouverne la diffusion Raman sera affectée avec un impact plus ou moins important. Cette sensibilité à l'ordre cristallographique et chimique en fait une technique précieuse pour l'étude de l'endommagement, la composition et le désordre chimique.

La présence de défauts dans un matériau influence l'interaction entre les électrons et les phonons et est à l'origine de perturbations sur les paramètres caractéristiques de la diffusion : l'énergie, le vecteur d'onde et la polarisation. Il existe des modèles décrivant l'influence du désordre tel que le modèle de corrélation spatiale, de perturbation des phonons[3,4].

Le désordre est à l'origine de la diminution de la cohérence entre les ondes des phonons, ce qui permet l'activation de modes proches du centre de la zone de Brillouin, donc de modes qui ne sont plus à q=0 (alors que dans un cristal parfait, seuls les modes au centre de la zone Brillouin (q=0) sont permis). Ainsi la rupture des symétries de translation par les défauts permet l'activation de modes interdits due à un écart aux lois de conservation. Cela a pour un effet une perte d'intensité, un élargissement asymétrique vers les basses fréquences et un décalage des pics des modes de vibrations.

Ces défauts, ou/et le désordre vont donc modifier le spectre Raman. Ces pics Raman dépendent donc en résumé de (cf. Figure 4) :

---

[3] W.C. Tsoi, D.T. James, J.S Kim, P.G. Nicholson, C.E. Murphy, D.D.C. Bradley, J. Nelson, J.-S. Kim, The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 98344

[4] Y. Gao, J.K. Grey, Resonance Chemical Imaging of Polythiophene/Fullerene Photovoltaic Thin Films: Mapping Morphology-Dependent Aggregated and Unaggregated C=C Species, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9654

- La position de la raie, qui dépend de la vibration propre ainsi que des interactions avec l'environnement. En cas de présence de contraintes externes (la température, la pression…) et de désordre, la position du pic change.
- Leur largeur rapporté à leur largeur totale à mi-hauteur (« full width at half maximum » ou FWHM), qui est reliée au degré de perfection de la structure du matériau, plus il y a de défauts, plus ce paramètre augmente. Toutes les dynamiques (pertes d'énergie et de mouvement) affectent la largeur de raie. Cette largeur est inversement proportionnelle au temps de vie effectif τ. Les pertes rapides de l'excitation (pertes d'énergie, défauts) aboutissent aux pics larges, tandis que les temps de vie effectifs longs donnent des pics étroits.
- L'intensité est influencée par différents paramètres tels que le désordre, la concentration ainsi que l'influence de la longueur d'excitation. La résonance s'accompagne d'une augmentation de l'intensité alors que le désordre la diminue. L'intensité Raman étant proportionnel à l'inverse de la longueur d'onde d'excitation à la puissance quatre: plus la source d'excitation est énergétique, plus l'intensité est grande.

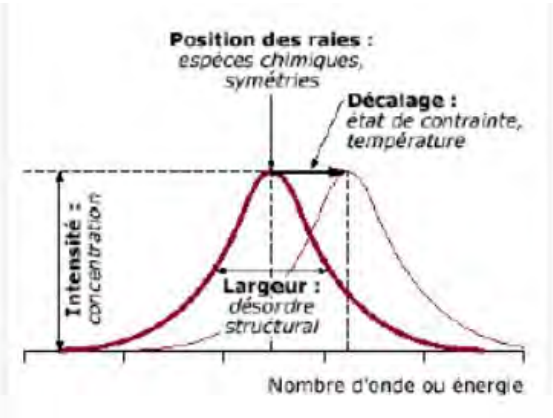



**Figure 4 : informations quantitatives et qualitatives fournies par une raie Raman**

### *1.5 Pénétration du rayonnement incident et absorption*

La propagation d'une onde lumineuse au sein d'un matériau opaque à la longueur d'onde λ est limitée par le phénomène d'absorption. La profondeur de pénétration d(λ) des photons de longueur d'onde λ au sein d'un matériau présentant un coefficient d'absorption α(λ) est donnée par :

$$d(\lambda) = \frac{1}{\alpha(\lambda)} \qquad (1.3)$$

Ainsi plus le coefficient d'absorption est grand, plus la pénétration du rayonnement incident est faible. De ce fait, la pénétration du rayonnement incident diminue en spectroscopie Raman réalisée en conditions de en résonance.

## 2. Microscopie à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique (AFM pour « Atomic Force Microscopy ») a été développée en 1986 par G. Binning, C. F. Quate et C. Gerber[5] en développant le concept de microscopie à effet tunnel (STM) (Prix Nobel de Physique 1986). En effet, le STM ne s'appliquant qu'aux matériaux conducteurs, ils ont démontré la possibilité d'imager à l'air libre la surface d'échantillons conducteurs ou non avec une grande résolution. Depuis son invention, la technique a été adaptée à différents environnements tels que les milieux liquides, le vide et a été étendue à différents domaines (biologie, médical, chimie, etc.). Depuis, l'AFM possède différents modes « spectroscopiques » qui peuvent mesurer d'autres propriétés nanométriques des échantillons, ces différentes variantes permettent d'imager localement les forces électriques (EFM), les forces magnétiques (MFM) ou encore les forces de friction (LFM).

Un avantage majeur de l'AFM par rapport aux autres microscopies est que l'image de tous types d'échantillons peut être obtenue, même si cela peut s'avérer difficile, et offre une large résolution d'étude (cf. Figure 5). De même que peu ou pas de préparation de l'échantillon est nécessaire.

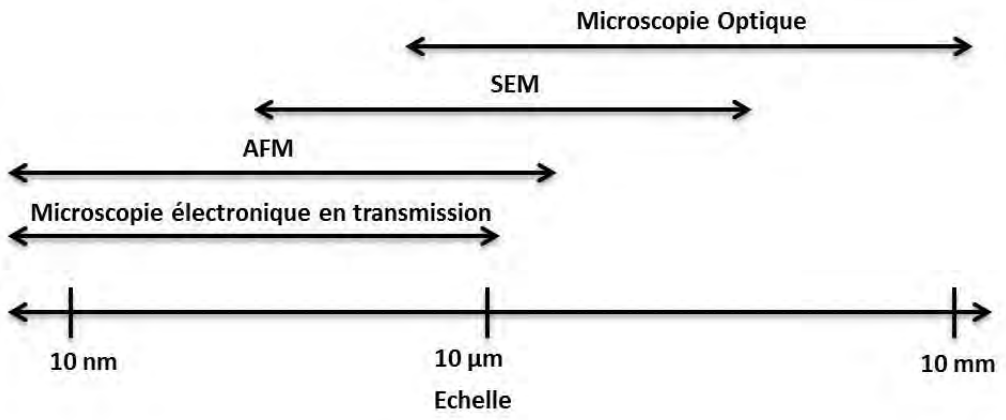



**Figure 5 : comparaison des distances d'analyses des différents microscopes[6]**

[5] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, Atomic force microscope, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930
[6] P. Eaton, P. West, Atomic Force Microscopy, Oxford, edition Oxford University Press, **2013**

### *2.1 Instrumentation*

Le principe de base de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon avec une pointe miniature, fixée à l'extrémité d'un cantilever mobile verticalement et déplacé par l'intermédiaire d'une céramique piézoélectrique permettant des déplacements très précis de l'ordre de quelques Angströms. La déflection du cantilever est alors enregistrée via la réflexion d'un faisceau laser à l'aide d'un photodétecteur à quatre cadrans (cf. Figure 6). Ainsi plus le rayon de courbure de la pointe (la dimension de son apex) est faible, meilleure la résolution de l'image obtenue sera. De ce fait et en raison de la complexité de leur fabrication, ces dernières sont achetées auprès de sociétés commerciales.

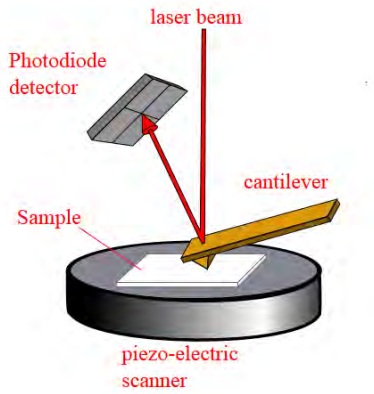



**Figure 6 : principe de Base de l'AFM** [7]

La pointe de l'AFM peut être statique ou mise en oscillation. En effet, afin d'étudier des échantillons mous ou liquides, le mode oscillant a été développé en 1987[8]. La pointe oscille autour de sa fréquence de résonance à très faible distance de la surface de l'échantillon (entre 1 et 10 nm), en la touchant éventuellement dans la phase descendante de son mouvement (mode Tapping) ou sans la toucher (mode non contact). L'amplitude et la phase des oscillations sont alors modifiées par les forces d'interaction à distance entre la surface et la pointe.

En effet, l'AFM mesure le champ de force qui s'établit entre l'extrémité de la pointe et les quelques atomes de la surface de l'échantillon situés directement en dessous. Comme ces forces dépendent de la distance entre la pointe et l'échantillon, la mesure de ces forces permet de connaître la topographie balayée par la pointe de l'AFM. De plus, la nature de l'environnement pointe/surface (milieu gazeux, liquide ou sous vide) altère significativement

[7] C. Roduit, "AFM figures", **2010**, Creative Commons Attribution, http://www.freesbi.ch/en/illustration/figures
[8] G. Binnig, Atomic force microscope and method for imaging surfaces with atomic resolution, 1998, *United States Patent number : 4724318*, **02/09/1988**

les forces d'interaction mises en jeu. Ces dernières sont de plusieurs types : des forces répulsives entre les atomes de la pointe AFM et ceux de la surface, des forces de Van der Waals à courte portée, des forces de capillarités, des forces de frottement, des processus magnétiques ou électrostatiques si la pointe est conductrice ou recouverte de matériau magnétique… (cf. Tableau 1 et Figure 7).

Le modèle de Lennard-Jones décrit de manière simple l'interaction pointe-échantillon. L'énergie potentielle entre deux atomes distants d'une distance r s'écrit selon ce modèle :

$$E_p(r) = 4\,E_0\,[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}] \qquad (2.1)$$

Le premier terme de la différence correspond à un terme répulsif, dominant lorsque la distance pointe-surface est faible (inférieure au nanomètre). Ce terme représente l'ensemble des forces de répulsion électrostatiques entre les nuages électroniques de chaque atome lorsque ceux-ci commencent à s'interpénétrer (Principe d'exclusion de Pauli). Le second terme correspond à un effet attractif à plus grande échelle. Ainsi, on obtient selon ce modèle et en fonction de la distance pointe-surface, la courbe de la figure 7, où sont représentés les domaines de fonctionnement des différentes modes de l'AFM.

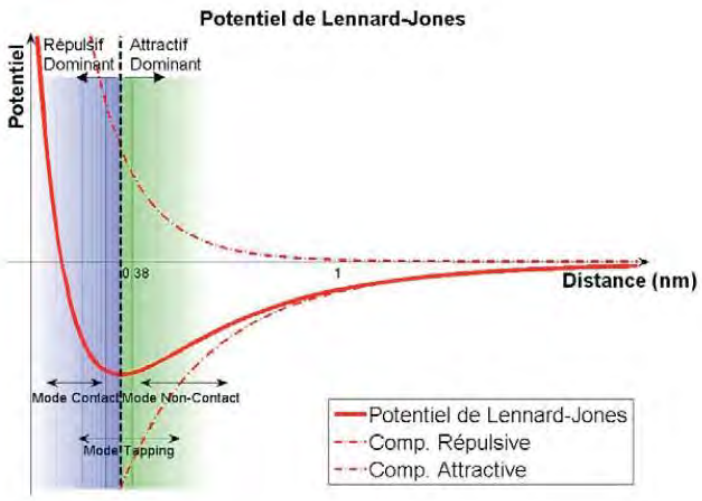



**Figure 7 : courbe de potentiel de Lennard-Jones**[9]

L'ensemble des forces mises en jeu selon la distance pointe-surface sont résumées dans le tableau suivant :

[9] B. Poyet, Thèse de doctorat, Conception d'un microscope à force atomique métrologique, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, **2010**

**Tableau 1 : différentes forces d'interactions mises en jeu entre la pointe et la surface**

| Force | Nature | Portée- force |
|---|---|---|
| Nuage électronique (Pauli) | Répulsive | Très courte ( 0-1 nm) – ~1 nN |
| Van der Waals | Attractive | Courte - ~1 nN |
| Capillarité | Attractive | Courte - ~100 nN |
| Adhésion moléculaire | Attractive | Moyenne ( 0-50 nm) - ~1 nN |
| Electrostatique | Attractive/Répulsive | Longue (0-100 nm) - ~1 nN - > 100 nN |
| Magnétostatique | | |

## *2.2 Mode de mesure de la topographie*

### 2.2.1- Mode Contact

C'est le premier mode développé, où l'apex de la pointe est mis en contact avec la surface de l'échantillon à une distance de l'ordre de quelques Angström. Les forces de contact alors mises en jeu sont répulsives à cause de l'adhésion. On distingue deux modes de détection, à hauteur constante (déflection variable) ou à force constante (déflection constante). Dans le second cas, les données d'asservissement de positionnement vertical de la céramique piézo-électrique sont recueillies (cf. Figure 8). Ce dernier présente une meilleure résolution que le mode à hauteur constante qui est basé sur la détection du spot laser réfléchi sur le cantilever.

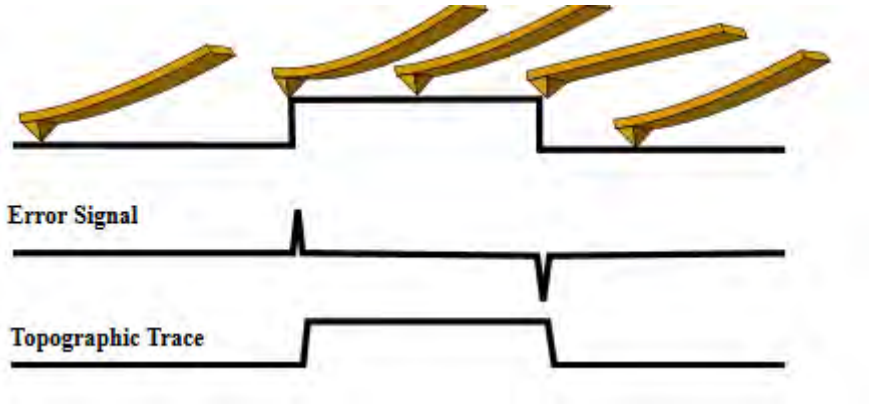



**Figure 8 : principe de fonctionnement du mode Contact[7]**

L'inconvénient majeur vient de la détérioration de l'échantillon et/ou de la pointe du aux forces de friction.

### 2.2.2- Mode Oscillant

Dans ce mode de fonctionnement, le cantilever est mis en oscillation à une fréquence proche de sa fréquence de résonance et à une certaine distance de la surface. L'image associée à l'amplitude d'oscillation de la pointe représente la topographie de la surface. Le mouvement d'oscillation peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement

d'oscillation du piézoélectrique qui l'entraîne. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions aux propriétés de surface différentes (cf. Figure 9). Cette image de phase peut ainsi permettre de différencier deux matériaux. On distingue deux différents modes résonnants :

*a- Mode Non-Contact*

Dans le mode non-contact, la distance pointe/surface est importante (de quelques Å à quelques centaines Å) de manière à se situer dans le domaine où les forces exercées sur la pointe sont attractives (Van der Waals) (cf. Figure 7). La pointe est excitée mécaniquement pour vibrer à proximité de la surface, et sous l'effet du gradient de la force d'interaction pointe-surface, les propriétés de l'oscillateur sont modifiées. Une boucle d'asservissement permet alors de compenser les différences de force subies par la pointe. Ainsi l'image obtenue est une image de force de la surface. Ce mode perd un peu de ces qualités de sonde locale et n'est en général pas utilisé pour les études de topographie, mais il permet l'analyse de forces à longue portée, électriques et magnétiques à l'aide de pointe conductrices ou magnétiques. De plus, du fait de la présence pour la plupart des échantillons mesurés à l'air libre d'une couche d'eau, les forces capillaires exercées sur la pointe sont très importantes, et viennent perturber la mesure[6].

*b- Mode Tapping ou contact Intermittent*

C'est un mode intermédiaire entre le mode contact (difficile à mettre en œuvre) et le mode non contact (de faible résolution). Les amplitudes d'oscillation sont plus grandes (avec une amplitude de quelques nanomètres à centaines de nanomètres) et la position moyenne de la pointe plus proche de la surface. A chaque cycle, la pointe vient effleurer la zone répulsive de la surface (cf. Figure 9). Ce mode est très utilisé pour obtenir la topographie de la surface. Les forces appliquées sur la surface peuvent être réduites ainsi que le temps de contact, ce qui n'induit pas de forces de frottements sur l'échantillon, limitant l'usure de la pointe et de l'échantillon. De plus, du fait du faible temps de contact, l'adhésion n'a pas le temps de se faire. Les images de phase sont différentes de celles de hauteur et peuvent révéler de légères hétérogénéités des surfaces.

Il est important de considérer certains points importants de ce mode de mesure[6] :

- Il y a une interaction répulsive entre la pointe et l'échantillon, car ces derniers se touchent, ce qui peut conduire à des dommages sur la pointe ou sur l'échantillon.

- Du fait du mouvement perpendiculaire de la pointe lors de la mesure, les forces latérales sont presque éliminées (par rapport au mode contact notamment).
- La pointe passe à travers la couche d'eau à la surface de l'échantillon (par rapport au mode non-contact).
- Le contact pointe-échantillon permet d'être plus sensible aux propriétés de l'échantillon notamment par la mesure de la phase.

L'image de phase obtenue par ce mode comporte des informations sur le matériau. En effet, la phase est en réalité une mesure de l'énergie de dissipation mis en jeu dans le contact entre la pointe et l'échantillon, dépendant d'un nombre de facteur importants tels que la viscoélasticité, adhésion ainsi que la surface de contact. C'est pourquoi, du fait des nombreux paramètres l'influençant, il est très compliqué d'extraire des données précises des contributions de chacun. Cependant, de par cette sensibilité, la phase permet de détecter des variations de la composition de l'échantillon (cf. Figure 9).

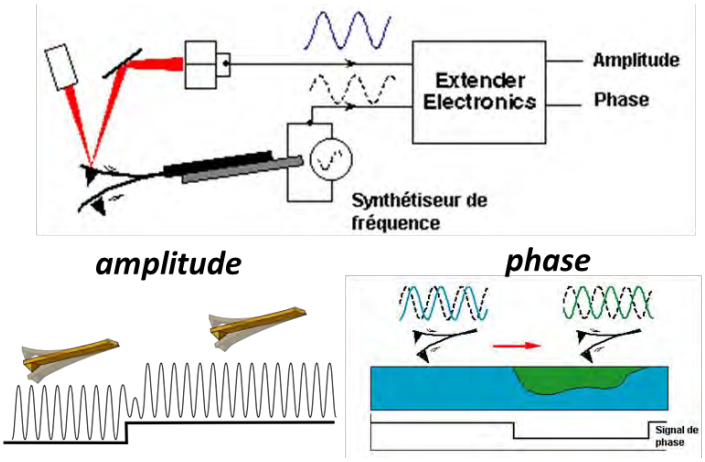



**Figure 9 : principe de fonctionnement du mode Tapping[10]**

### *2.3 L'AFM à pointe conductrice en mode contact (C-AFM)*

L'AFM à pointe conductrice nommée C-AFM (conductive atomic force microscopy) est une technique qui sert à cartographier électriquement les variations de conductivité électrique des échantillons sondés. Ce mode de l'AFM consiste à cartographier la surface d'un échantillon en mode contact avec une pointe conductrice pendant qu'une tension est appliquée entre la pointe et l'échantillon, générant une image du courant (cf. Figure 10). Dans le même temps, une image de la topographie est enregistrée. L'étude conjointe de ces deux images permet de corréler ou non la cartographie de la distribution locale du courant à la topologie de

[10] C. Villeneuve-Faure, Cours de Master, La microscopie à force atomique pour l'étude des matériaux diélectriques, **2013**

l'échantillon étudié. Les valeurs des courant peuvent varier entre les picoampères jusqu'aux microampères. Cette grande gamme de courant permet la caractérisation de nombreux types de matériaux.

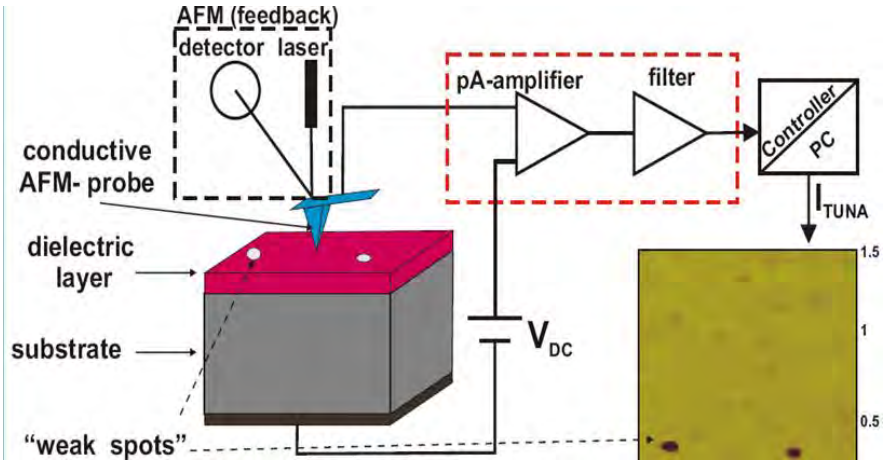



**Figure 10 : Principe de fonctionnement du mode C-AFM[10]**

## 3. Protocoles de synthèses

Les nomenclatures utilisées proviennent du logiciel ACD Labs.

### 4,5-Difluorobenzene-1,2-diamine

One equivalent of 4,5-difluroro-2-nitroaniline (2 g, 11,5 mmol) was dissolved in anhydrous ethanol (25 mL) and stirred under argon for one hour. Tin (2.73 g, 23.0 mmol) were added, and then the concentrated HCl (5 mL) was dropwise added. The mixture was then heated to 80°C for 5 hours. The mixture was then cooled to room temperature and a saturated solution of $Na_2CO_3$ was added to achieve a pH of 7. The crude mixture was filtered to remove insoluble residue, then ethanol was removed under reduced pressure. The filtrate was dissolved in ethyl acetate, washed with brine, then dried over $Mg_2SO_4$ and concentrated under reduced pressure to give the brown product 4,5-difluorobenzene-1,2-diamine (4.04 g, 99 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 6.53 (t, $J$ = 9.6 Hz, 2H); 3.32 (s, 4H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -149.53 (t, $J$ = 9.4 Hz, 2F).

### 5,6-Difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole

One equivalent of 1,2-diamino-4,5-difluorobenzene (5.11 g, 35.4 mmol) and four equivalents of triethylamine (20 mL, 141.8 mmol) were dissolved in chloroform (100 mL) and stirred under argon until total dissolution. Two equivalents of thionyl chloride (5.2 mL, 70.9 mmol) were added dropwise,

and the mixture was then heated to reflux during 5 hours. The mixture was cooled down to room temperature before it was diluted with $CH_2Cl_2$ and washed with water. The organic layer was dried over $MgSO_4$. The solvent was evaporated and the product was purified by column chromatography using petroleum ether:ethyl acetate (9:1) as eluent. The product was then dried (4.40 g, 72 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.76 (t, *J* = 8.8 Hz, 2H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -128.00 (t, *J* = 8.6 Hz, 2F).

$^{13}$C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ 153.7 Hz (dd, *J* = 20 Hz, J = 258 Hz); 150.8 (t, *J* = 5.6 Hz); 106.1 (dd, *J* = 14.7 Hz, *J* = 6.7 Hz).

### 4,7-Dibromo-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole

One equivalent of 5,6-difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole (3.0 g, 17.4 mmol) was dissolved in $H_2SO_4$ (98 % purity) (80 mL) in a flask protected from light with aluminium foils. Then N-bromosuccimide (12.4 g, 69.7 mmol) was added in three times and it was heated to 70°C for 4 hours and then allowed to cool to room temperature. The cooled mixture was poured into ice and filtered to afford a yellowish powder. The powder was dissolved in ethyl acetate, washed three times with brine, dried over $MgSO_4$ and then reduced under low pressure to give 4,7-dibromo-5,6-diflurorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (2.8 g, 48 % yield).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -118.58 (s, 2F).

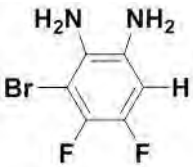
### 2-Bromo-3,4-difluoro-6-nitroaniline

To a solution of 4,5-difluoro-6-nitroaniline ( 1 g, 5.7 mmol) in acetic acid ( 4 mL) was added dropwise bromine ( 0.6 mL, 11.5 mmol) into acetic acid (2 mL) at 55°C and then stirred for 3 hours. The mixture was poured into ice water and the precipitate was collected by filtration, was washed with water and then dried under low pressure to give a yellow solid (1.24 g, 85 % yield)

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.12 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 10.4 Hz, 1H); 6.7 (s, 2H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -112.04 ( dt, *J* = 1.5 Hz, *J* = 24 Hz, 2F).

### 3-Bromo-4,5-difluorobenzene-1,2-diamine




2-Bromo-3,4-difluoro-6-nitroaniline (1,24 g, 4.9 mmol) was dissolved in anhydrous ethanol (12.5 mL) and stirred under argon for twenty minutes. Tin (1.16 g, 9.8 mmol) were added, then the hydroxy acid (2.5 mL) was added dropwise. The mixture was heated to 80°C for 5 hours. The mixture was

cooled down to room temperature, then a saturated solution of $Na_2CO_3$ was added to achieve a pH of 7. The crude mixture was filtered to remove insoluble residues, and then the ethanol was removed under reduced pressure. The filtrate was dissolved in ethyl acetate, washed with brine, then dried over $Mg_2SO_4$ and concentrated under reduced pressure to give a pale pink product 3-bromo-4, 5-difluorobenzene-1, 2-diamine (1.06 g, 98 % yield) which was used for the next step without further purification.

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 6.56 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 11.2 Hz, 1H); 3.74 (s, 2H); 3.42 (s, 2H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -140.69 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 22.9 Hz, 1F); -147.52 (dd, *J* = 11.3 Hz, *J* = 23.3 Hz, 1F).

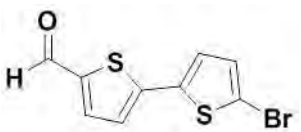
### 4-Bromo-5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole

3-Bromo-4,5-difluorobenzene-1,2-diamine (1.06 g, 4.8 mmol) and triethylamine (2.7 mL, 19.6 mmol) were dissolved in chloroform (50 mL) and stirred under argon until total dissolution. Thionyl chloride (0.73 mL, 10.0 mmol) were added dropwise, and the mixture was then heated to reflux during 5 hours. The mixture was cooled down to room temperature before it was diluted with $CH_2Cl_2$ and washed with water. The organic layer was dried over $MgSO_4$. The solvent was evaporated and the product was obtained by column chromatography using petroleum ether:ethyl acetate (10:1) as eluent. The product was reduced under low pressure (1.02 g, 85 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.76 (dd, *J* = 7.2 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -120.44 (dd, *J* = 7.1 Hz, *J* = 20.8 Hz, 1F); -125.71 (dd, *J* = 9.6 Hz, *J* = 19.9 Hz, 1F).

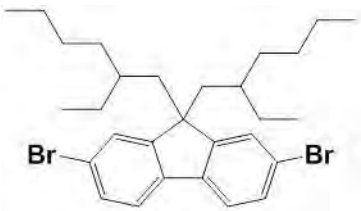
### 5'-Bromo-2, 2'-bithiophene-5-carboxaldehyde




[2,2'-bithiophene]-5-carboxaldehyde (4.66 g, 24.0 mmol) was dissolved in dimethylformamide in a three-neck flask protected from light with aluminium foils. Then N-bromosuccinimide (4.69 g, 26.4 mmol) was added, and the mixture was stirred at room temperature for 30 minutes. The mixture was poured into cold water; the yellow solid formed was then filtered and dried under low pressure (6.55 g, 100 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 9.89 (s, 1H); 7.68 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.20 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.13 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.06 (d, *J* = 4 Hz, 1H).

### 2,7-Dibromo-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9h-fluorene

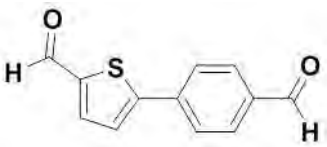



A mixture of 2-bromo-fluorene (4.0 g, 12.3 mmol) and benzyltriethylammonium chloride (0.22 g) (as phase-transfer catalyst) in 13 mL of DMSO and 6.5 mL of aqueous NaOH solution at 0.5 $g.mL^{-1}$ were purged with argon. 2-Ehtylhexylbromide (8.34 g, 43.2 mmol) was added. After stirring for 5 hours at 35°C, diethyl ether was added to the cold solution. The organic phase was washed with water, dried with $MgSO_4$ and filtered. The residue was reduced under a high vacuum to remove the 2-ethylhexylbromide and then it was chromatographed on silica gel using hexane as eluent to afford light-yellow oil (5.14 g, 76 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 7.54 (d, *J* = 8 Hz, 2H); 7.51 (m, 2H); 7.47 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H); 1.96 (d, *J* = 5.2 Hz,4H); 0.94-0.74 (m, 22H); 0.56 (dt, *J* = 7.2 Hz, *J* = 2.8 Hz, 6H); 0.50 (m, 2H).

$^{13}$C ($CDCl_3$, 125.8 MHz): δ 152.40; 139.17; 130.09; 127.40; 121.05; 120.05; 55.37; 44.34; 34.69; 33.61; 28.04; 27.06; 22.61 ; 14.02 ; 10.33.

### 5-(4-Formylphenyl)thiophene-2-carbaldehyde




$Pd(OAc)_2$ (0.24 mg, 0.001 mmol), KOAc (212 mg, 2.2 mmol) and bromobenzaldehyde (200 mg, 1.1 mmol) were added to a 40 mL schlenk flask, followed by the addition of 2-thiophene-carboxaldehyde (0.20 mL, 2.2 mmol) and DMAc (10 mL) under argon. The resulting mixture was purged with argon and heated in an oil batch at 150°C for 20 hours. Then the DMAc was removed under low pressure. The mixture was filtered with DCM. The filtrate was then purified by flash-silica chromatography using ethyl acetate:petroleum ether (1:9) as eluent and reduced under low pressure to afford a yellow powder (135 mg, 58 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 10.7 (s, 1H); 9.96 (s, 1H); 7.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H); 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H); 7.81 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.56 (d, *J* = 4 Hz, 1H).

### 4,4'-(5,6-Difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)dibenzaldehyde

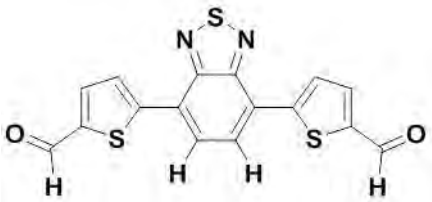
$Pd(OAc)_2$ (26 mg, 0.12 mmol), $K_2CO_3$ (481 mg, 3.5 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (57 mg, 0.23 mmol), pivalic acid (35.5 mg, 0.35 mmol), 4-bromo-benzaldehyde (472 mg, 2.5 mmol) and 5,6-difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole (0.20 g, 1.2 mmol) were added to a 40 mL schlenk flask. Fresh distillated toluene (10 mL) was

added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 24 hours. The mixture was diluted with DCM and filtered. The filtrate was concentrated and purified with flash-silica chromatography using ethyl acetate:petroleum ether (2:10) as eluent and then reduced under low pressure to afford a yellow product (284 mg, 64 % yield).

$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 10.17 (s, 1H); 8.13(d, *J* = 8.4 Hz, 2H); 8.05 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -131.57 (s, 1H).

### 5,5'-(2,1,3-Benzothiadiazole-4,7-diyl)bis-(2-thiophenecarboxaldehyde)



$Pd(OAc)_2$ (19 mg, 0.08 mmol), $K_2CO_3$ (354 mg, 2.6 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (42 mg, 0.16 mmol), pivalic acid (87 mg, 0.85 mmol) and 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (250 mg, 0.8 mmol) were weighed in air and added to a 40 mL schlenk flask. Fresh distillate toluene (3 mL) and thiophene-2-carboxaldehyde (211 mg, 1.9 mmol) were added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 48 hours. The mixture was cooled down to room temperature; the solid crude mixture was filtered, washed with distilled water, ethyl acetate, then with petroleum ether. After drying under vacuum, the pure product was recovered (267 mg, 88 % yield).

$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 10.02 (s, 2H); 8.29 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.08 (s, 2H); 7.90 (d, *J* = 4 Hz, 2H).

$^{1}$H NMR ($^{6}$d DMSO, 400 MHz): δ 10.03 (s, 2H); 8.43 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.38 (s, 2H); 8.17 (d, *J* = 4 Hz, 2H).

### 5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (Molécule 2)

$Pd(OAc)_2$ (22 mg, 0.1 mmol), $K_2CO_3$ (826 mg, 6 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (49 mg, 0.2 mmol), pivalic acid (61 mg, 0.6 mmol) and 4-bromo-5,6-difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole (0.5 g, 2.2 mmol) were added to a 40 mL schlenk flask. Fresh distillated toluene (4 mL) and thiophene-2-carboxaldehyde (0.22 mL, 2.4 mmol) were added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 48 hours. The mixture was cooled down to room temperature, concentrated before it was dissolved in $CH_2Cl_2$ and washed with water. The organic layer was dried over $MgSO_4$. Solvent was evaporated and the product was obtained by column chromatography using petroleum ether:ethyl acetate (4:1) as eluent to afford a yellow product (158 mg, 28 % yield).

$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 10.07 (s, 1H); 8.34 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.91 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H); 7.79 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -125.24 (dd, *J* = 7.9 Hz, *J* = 16.9 Hz, 1F); -126.79 (dd, *J* = 8.6 Hz, *J* = 16.5 Hz, 1F).

## 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (Molécule 1)

**Route 1 :**

$PdOAc_2$ (27 mg, 0.12 mmol), $K_2CO_3$ (1.0 g, 7.27 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (60 mg, 0.24 mmol), pivalic acid (74 mg, 0.73 mmol) and 4,7-dibromo-5,6-difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole (0.8 g, 2.42 mmol) were added to a 40mL schlenk flask. Fresh distillate toluene (4 mL) and thiophene-2-carboxaldehyde (0.5 mL, 5.33 mmol) were added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 48 hours. The "hot" mixture was filtered with DCM and was concentrated. The mixture was filtered with ethyl acetate. The resulting solid was washed with water and petroleum ether. The final crude product was dried under low pressure to afford 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (418 mg, 44 % yield).

$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 10.08 (s, 2H); 8.42 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 7.93 (d, *J* = 4 Hz, 2H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -124.56 (s, 2F).

$^{1}$H NMR ($^{6}$d DMSO, 400MHz): δ 10.09 (s, 2H); 8.39 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.22 (d, *J* = 4 Hz, 2H).

$^{19}$F NMR ($^{6}$d DMSO, 376 MHz): δ -126.05 (s, 2F).

$^{1}$H NMR ($CD_3$–CO–$CD_3$, 400MHz): δ 10.15 (s, 2H); 8.49 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.18 (d, *J* = 4 Hz, 2H).

$^{19}$F NMR ($CD_3$–CO–$CD_3$, 376 MHz): δ -127.27 (s, 2F).

MS (CI-$NH_3$) m/z : Calcd for $C_{16}H_6F_2N_2O_2S_3$ (M + NH4), 409.96; Found, 409.9.

Anal. Calcd for $C_{16}H_6F_2N_2O_2S_3$: C, 48.97; H, 1.54; N, 7.14. Found: C, 48.90; H, 1.37; N, 7.14.

**Route 2 :**

$PdOAc_2$ (17 mg, 0.08 mmol), $K_2CO_3$ (318 mg, 2.3 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (38 mg, 0.15 mmol), pivalic acid (78 mg, 0.78 mmol) and 5-(7-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (277 mg, 0.77 mmol) were added to a 20 mL two-necks flask.

Fresh distillate toluene (4 mL) and thiophene-2-carboxaldehyde (0.8 mL, 0.92 mmol) were added under argon. The flask was heated in an oil bath at 120°C for 24 hours. The "hot" mixture was filtered with DCM and was concentrated. The mixture was filtered with ethyl acetate. The resulting solid was washed with water and petroleum ether. The final crude product was dried under low pressure to afford 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (54 mg, 18 % yield).

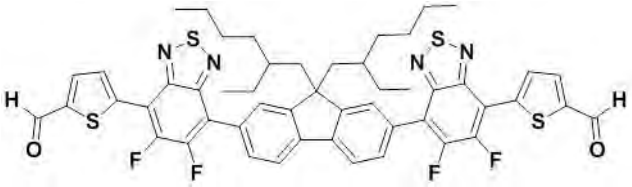
**Route 3 :**

$PdOAc_2$ (13 mg, 0.06 mmol), $K_2CO_3$ (247 mg, 1.8 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (30 mg, 0.12 mmol), pivalic acid (61 mg, 0.59 mmol) and 5-(5,6difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (168 mg, 0.59 mmol) were weighed added to a 40 mL schlenk. Fresh distillate toluene (3 mL) and 5-Bromo-2-thiophenecarboxaldehyde (0.08 mL, 0.71 mmol) were added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 24 h. The "hot" mixture was filtered with DCM and was concentrated. The mixture was filtered with ethyl acetate. The resulting solid was washed with water and petroleum ether. The final solid was dried under low pressure to afford 5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (132 mg, 56 % yield).

**5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde) (Molécule 4)**

$Pd(OAc)_2$ (17 mg, 0.08 mmol), $K_2CO_3$ (628 mg, 4.5 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (38 mg, 0.15 mmol), pivalic acid (46.0 mg, 0.45 mmol) and 4,7-dibromo-5,6-difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole (0.5 g, 1.5 mmol) were added to a 40 mL schlenk flask. Fresh distillated toluene (4 mL) and bi-thiophene-2-carboxaldehyde (648 mg, 3.3 mmol) were added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 48 hours. The toluene was evaporated. The crude was washed with water, petroleum ether, and ethyl acetate. The final crude product was then dried under low pressure (463 mg, 55 % yield). The product was used without further purification.

**5,5'{[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)]}di(thiophene-2-carldehyde) (Molécule 5)**



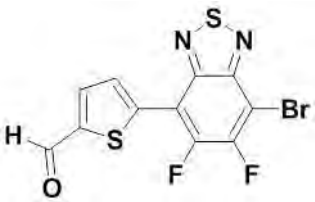
$Pd(OAc)_2$ (5 mg, 0.02 mmol), $K_2CO_3$ (189 mg, 1.4 mmol), $P^tBu_2Me.HBF_4$ (11 mg, 0.05 mmol), pivalic acid (14 mg, 0.1 mmol) and 5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (0.283 g, 1 mmol) were added to a 40 mL schlenk flask. Fresh distillated toluene (4 mL) and 2,7-dibromo-9,9-bis(2-ethylhexyl)-9h-fluorene (250 mg, 0.46 mmol) were added under argon. The schlenk was heated in an oil bath at 120°C for 24 hours. The toluene was evaporated and the mixture was extracted with DCM and washed with water, dried with $MgSO_4$ and then concentrated. It was chromatographed on silica with petroleum ether:ethyl acetate (9:1) as eluent to obtained (249 mg, 57 % yield) of an orange powder.

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 10.09 (s, 2H); 8.43 (m, 2H); 8.01 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H); 7.95 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H); 7.93 (m, 2H); 7.91 (m, 2H); 2.15 (m, 4H); 0.90 (m, 16H); 0.72 (m, 2H); 0.60 (m, 12H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -124.36 (d, *J* = 16.5 Hz, 4F) ; -132.97 (dd, *J* = 16.5 Hz, *J* = 8.6 Hz, 4F).

$^{13}$C ($CDCl_3$, 125.8 MHz): δ 183.2; 151.2; 144.8; 141.9; 140.7; 135.7; 131.4; 129.7; 128.4; 126.6; 120.1; 111.3; 55.8; 44.7; 34.7; 33.8; 28.2; 24.9; 22.7; 13.9; 10.2.

**5-(7-bromo-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (Molécule 3)**



$Pd(TFA)_2$ (16 mg, 0.05 mmol), $Ag_2O$ (923 mg, 4 mmol) and 4-bromo-5,6-difluorobenzo[1,2,5]thiadiazole (500 mg, 2 mmol) were added to a 40 mL schlenk flask under argon, followed by DMSO (5 mL) and then stirring. The thiophene-2-carboxaldehyde (0.37 mL, 4.0 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at 80°C (in a preheated oil bath) for 6 hours. The reaction mixture was then cooled to room temperature, diluted with dichloromethane, filtered, washed with water, dried over $Mg_2SO_4$ and concentrated. The residue was purified with silica gel chromatography using ethyl acetate:petroleum ether (1:4) as eluent to afford a yellow powder (461 mg, 65 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 10.06 (s, 1H); 8.33 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.90 (dd, *J* = 4 Hz, *J* = 1.2 Hz, 1H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -119.83 (d, *J* = 20 Hz, 1F); -123.56 (d, *J* = 20 Hz, 1F).

**Dioctyl(2E,2'E)-3,3'-[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiene-5.2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 7)**

5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (0.14 g, 0.4 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (20 mL), 0.1 mL of triethylamine (82mg, 0.8 mmol) and then octyl-cyanoacetate (0.78 mL, 3.7 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 48 hours at room temperature under argon. The reaction mixture was cooled to room temperature, washed with water, dried over $Mg_2SO_4$ and then concentrated. The crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered, and it was chromatographed on silica gel using $CH_2Cl_2$ as eluent. The product obtained was recrystallized in ethanol to afford a red solid (109 mg, 46 % yield).

$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.44 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.40 (s, 2H); 8.04 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 4.35 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H); 1.79 (m, 4H); 1.31 (m, 20H); 0.92 (t, 6H).

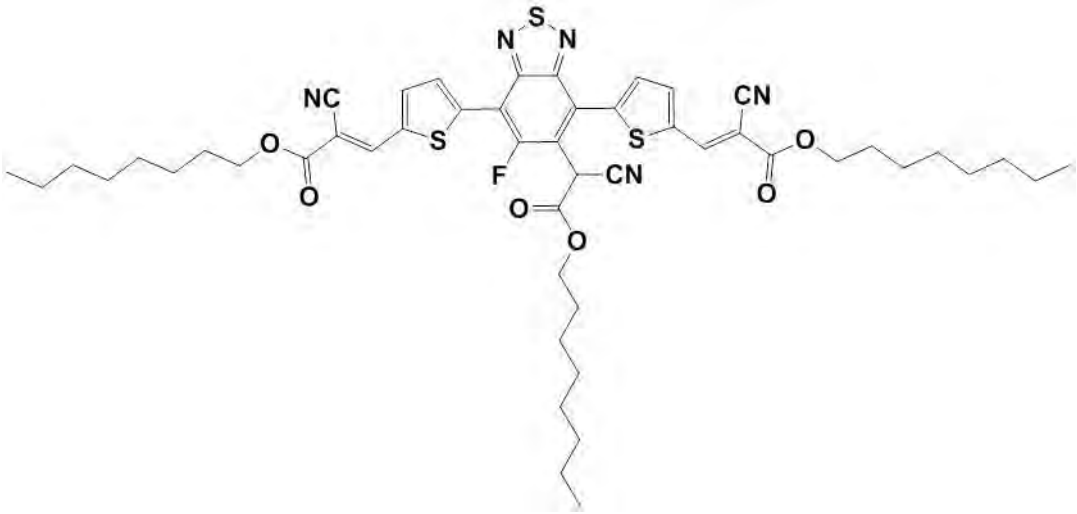
$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -124.47 (s, 2F).

$^{13}$C NMR ($CDCl_3$; 100MHz): δ 162.6; 145.6; 136.4; 132.3; 115.6; 100.6; 66.9; 31.8; 29.7; 29.2; 28.5; 25.8; 22.6; 14.1.

MS (CI-$NH_3$) m/z: Calcd for $C_{38}H_{40}F_2N_4O_4S_3$ (M + NH4), 768.22; Found, 768.2.

Anal. Calcd for $C_{38}H_{40}F_2N_4O_4S_3$: C, 60.78; H, 5.37; N, 7.46. Found: C, 60.48; H, 5.09; N, 7.51.

**Dioctyl(2E,2'E)-3,3'-[{5-[1-cyano-2-(octyloxy)-2-oxoethyl]-6-fluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl}di(thiene-5,2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 12)**




5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (0.219 g, 0.6 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (15 mL), 1 mL of triethylamine (734 mg, 7.25 mmol) and then octyl-cyanoacetate (1.2 mL, 5.6 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 48 hours at room temperature under argon. The reaction mixture was cooled to room temperature, and then concentrated. The crude product was dissolved in pentane, and then filtered. The resulting solid was extracted with $CH_2Cl_2$ and then washed with water, dried over $Mg_2SO_4$ and concentrated. The product obtained was recrystallized in ethanol to afford a red solid (317 mg, 61 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.43 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 4 Hz, 1 H), 8.00 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 7.51 (d, *J* = 4 Hz, 1H), 5.40 (s, 1H), 4.36 (t, *J* = 6.8 Hz, 6 H), 1.79 (m, 6H), 1.32 (m, 30H), 0.90 (m, 9H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ - 105.45 (s, 1F).

$^{13}$C NMR ($CDCl_3$ ; 125.8 MHz): δ 163.40, 162.58, 162.20, 157.20, 145.56, 145.35, 139.66, 138.47, 137.65, 136.56, 136.21, 133.64, 132.63, 131.65, 127.20, 123.75, 115.64, 115.31, 113.46, 113.45, 101.72, 100.47, 67.06, 66.88, 68.56, 37.34, 22.70->31.90.

MS (CI-$NH_3$) m/z: Calcd for $C_{49}H_{58}FN_5O_6S_3$ (M + NH4), 945.4; Found 945.1.

Anal. Calcd for $C_{49}H_{58}FN_5O_6S_3$: C, 63.41; H, 6.30; N, 7.55. Found: C, 61.04; H, 5.43; N, 7.59.

**Bis(2-ethylhexyl)(2E,2'E)-3,3'-[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiene-5.2-diyl)]bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 6)**

5,5'-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di(thiophene-2-carbaldehyde) (368 mg, 0.9 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (40 mL), triethylamine (0.03 mL, 0.25 mmol) and then 2-ethylhexyl-cyanoacetate (1.89 mL, 9.4 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 24 hours at room temperature under argon. $CH_2Cl_2$ was evaporated, the crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered with $CH_2Cl_2$ and after evaporation; it was chromatographed on silica gel using $CH_2Cl_2$ as eluent. The product obtained was recrystallized in ethyl acetate to afford a red solid (106 mg, l5 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 8.44 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.39 (s, 2H); 8.04 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 4.27 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 1.6 Hz, 4H); 1.76 (m, 2H); 1.37 (m, 16H); 0.94 (t, 12H).

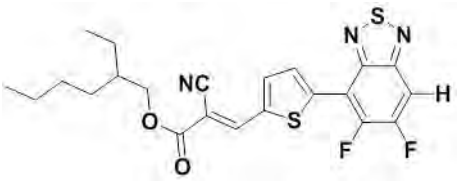
$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -124.48 (s, 2F).

$^{13}$C NMR ($CDCl_3$ ; 100MHz) : δ 162.7; 145.5; 136.4; 132.3; 115.6; 100.6; 69.1 ; 38.8; 30.3; 28.9; 23.8; 22.9; 14.0; 11.0.

MS (CI-$NH_3$) m/z: Calcd for $C_{38}H_{40}F_2N_4O_4S_3$ (M + NH4), 768.22; Found, 768.1.

Anal. Calcd for $C_{38}H_{40}F_2N_4O_4S_3$: C, 60.78; H, 5.37; N, 7.46. Found: C, 60.28; H, 5.17; N, 7.47.

**2-ethylhexyl(2E)-2-cyano-3-[5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-yl]prop-2-enoate (Molécule 9)**




5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (180 mg, 0.6 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (10 mL), three drops of triethylamine and then 2-ethylhexyl-cyanoacetate (1.1 mL, 5.7 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 24 hours at room temperature under argon. $CH_2Cl_2$ was evaporated; the crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered with $CH_2Cl_2$ and after evaporation; it was chromatographed on silica gel using $CH_2Cl_2$ as eluent. The product obtained was recrystallized in methanol to afford an orange solid (120 mg, 51 % yield).

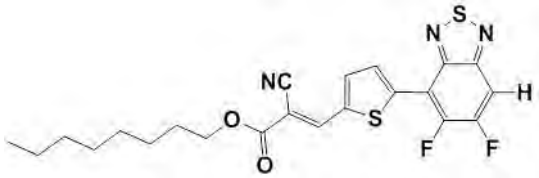
$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 8.39 (s, 1H); 8.38 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 8.03 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.79 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 9.2 Hz, 1H); 4.27 (dd, *J* = 5.6 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H); 1.75 (m, 1H); 1.35 (m, 8H); 0.94 (t, 6H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -125.10 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 16.9 Hz, 1F); -126.84 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 16.9 Hz, 1F).

MS (CI-$NH_3$) m/z: Calcd for $C_{22}H_{21}F_2N_4O_2S_2$ (M + NH4), 479.10; Found, 479.0.

Anal. Calcd for $C_{22}H_{21}F_2N_4O_2S_2$: C, 57.25; H, 4.59; N, 9.10. Found: C, 57.11; H, 4.45; N, 8.97.

**Octyl(2E)-2-cyano-3-[5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4-yl)thiophene-2-yl]prop-2-enoate (Molécule 10)**




5-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)thiophene-2-carbaldehyde (294 mg, 1.0 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (20 mL) and 100µL of triethylamine and then octyl-cyanoacetate (2 mL, 9.4 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 48 hours at room temperature under argon. $CH_2Cl_2$ was evaporated; the crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered with $CH_2Cl_2$ and after evaporation; it was chromatographed on silica gel using $CH_2Cl_2$ as eluent. The product obtained was recrystallized in methanol to afford an orange solid (176 mg, 36 % yield).

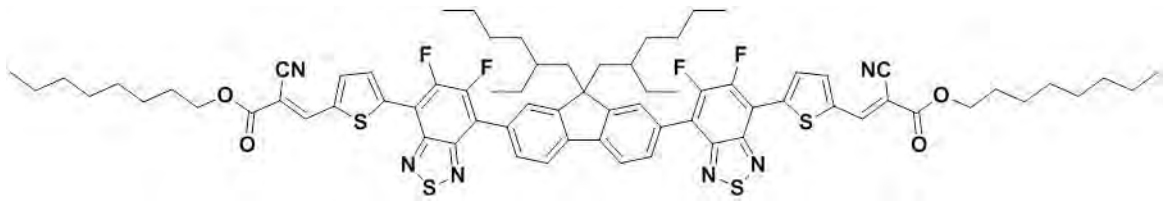
$^{1}$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 8.40 (s, 1H); 8.37 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 8.03 (d, *J* = 4 Hz, 1H); 7.78 (dd, *J* = 7.6 Hz, *J* = 8.8 Hz, 1H); 4.35 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H); 1.79 (m, 2H); 1.37 (m, 10H); 0.92 (t, 3H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -125.09 (dd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 16.9 Hz, 1F); -126.85 (dd, *J* = 9.0 Hz, *J* = 16.9 Hz, 1F).

MS (APCI) m/z: Calcd for $C_{22}H_{21}F_2N_4O_2S_2$ (M-), 461.10; Found 641.50

Anal. Calcd for $C_{22}H_{21}F_2N_4O_2S_2$: C, 57.25; H, 4.59; N, 9.10. Found: C 56.77; H 4.28; N 9.08.

**Dioctyl(2E,2'E)-3,3'-{[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)thiene-5.2-diyl]}bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 11)**



5,5'{[9,9-bis(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2,7-diyl]bis(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-7,4-diyl)]}di(thiophene-2-carldehyde) (218 mg, 0.23 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (12 mL) and 0.62 µL of triethylamine (46 mg, 0.4 mmol) and then octyl-cyanoacetate (0.48 mL, 2.3 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 24 hours at room temperature under argon. $CH_2Cl_2$ was evaporated; the crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered with $CH_2Cl_2$ and then evaporated. The product was obtained by chromatography on silica gel using ethyl acetate:petroleum ether (1:4) as eluent to afford a red/orange solid (165 mg, 55 % yield).

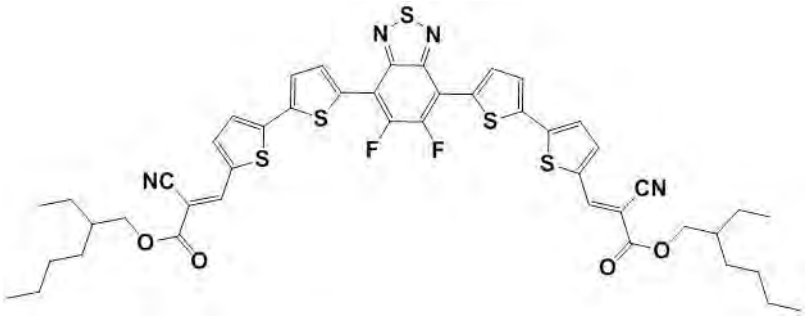
$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 8.43 (m, 2H); 8.42 (s, 2H); 8.06 (d, $J$ = 4.4 Hz, 2H); 8.00 (d, $J$ = 7.6 Hz, 2H); 7.93 (m, 4H); 4.36 (t, $J$ = 8.6 Hz, 2H) ; 2.15 (m, 4H); 1.80 (m, 4H); 1.39 (m, 20H); 0.90 (m, 22H); 0.71 (m, 2H); 0.60 (m, 12H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ -124.1 (m, 2F); -133.0 (dd, $J$ = 16.2 Hz, $J$ = 6.1 Hz, 2F).

MS (MALDI) m/z: Calcd for $C_{73}H_{80}F_4N_6O_4S_4$ ($M^+$), 1308.51; Found 1308.5

Anal. Calcd for $C_{73}H_{80}F_4N_6O_4S_4$: C, 66.95; H, 6.16; N, 6.42. Found: C 66.82; H 6.22; N 6.39.

**Bis(2-ethylhexyl)(2E,2'E)-3,3'-{(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)bis[([2,2'-bithiophene]-5,5'-diyl)]}bis(2-cyanoprop-2-enoate) (Molécule 8)**




5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde) (289 mg, 0.52 mmol) was dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (20 mL) and three drops of triethylamine and then 2-ethylhexyl-cyanoacetate (1 mL, 5.2 mmol) were added. The resulting solution was stirred for 48 hours at room temperature under argon. $CH_2Cl_2$ was evaporated, and the crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered with $CH_2Cl_2$ and after evaporation; it was chromatographed on silica gel using $CH_2Cl_2$:pentane (3:2) as eluent. The product obtained still contained some 5',5''-(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl)di([2,2'-bithiophene]-5-carbaldehyde). The fractions containing the reactant were dissolved in a solution of dry $CH_2Cl_2$ (20 mL) and three drops of triethylamine and then 2-ethylhexyl-cyanoacetate (0.6 mL, 2.8 mmol) were added and the resulting solution was stirred for 48 hours at room temperature under argon. $CH_2Cl_2$ was

evaporated; the crude product was dissolved in pentane and then filtered. The resulting solid was recovered with $CH_2Cl_2$ and after evaporation; it was chromatographed on silica gel using $CH_2Cl_2$:pentane (3:2) as eluent. The product obtained was recrystallized in ethyl acetate to afford a dark solid (51 mg, l1 % yield).

$^1$H NMR ($CDCl_3$, 400MHz): δ 8.33 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 8.31 (s, 2H); 7.75 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 7.58 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 7.45 (d, *J* = 4 Hz, 2H); 4.26 (dd, *J* = 6 Hz, *J* = 1.6 Hz, 4H); 1.75 (m, 2H); 1.35 (m, 16H); 0.97 (t, 12H).

$^{19}$F NMR ($CDCl_3$, 376 MHz): δ 126.63.

# Communications et publications

## 1- Communications

### 1.1 Conférences Internationales :

- D. Le Borgne, D. Hernandez, K. I. Moineau-Chane Ching, C. Villeneuve, S. Leroy, E. Bedel-Pereira, I. Séguy, F. Alary, J.L. Heully, *Morphological and optical studies of P3HT : Ni-complexes thin films for organic bulk heterojunction solar cells*, European Materials Research Society (EMRS), Spring Meeting, Mai **2014**, Lille, (oral).
- C. Chen, D. Le Borgne, D. Hernandez-Maldonado, K. I. Moineau-Chane Ching, *Organic molecules for photovoltaics : direct hétéroarylation, through ligand-less palladium-catalysis*, 2nd International Symposium on C-H Activation, Juin **2014**, Rennes, (poster)
- A. Sournia-Saquet, A. Moreau, D. Le Borgne, D. Hernandez Maldonado, C. Chen, K. I. Moineau-Chane Ching, *Synthèse de petites molécules pour le photovoltaïque organique : Ingénierie de leurs orbitales frontières*, Journées d'Electrochimie, Rome, Juillet **2015**, (poster)
- D. Le Borgne, D. Hernandez Maldonado, C. Chen, V. Avilez, V. Ventalon, C. Villeneuve-Faure, I. Séguy, E. Bedel-Pereira, K. I. Moineau-Chane Ching, *Synthesis via a green route of new electron acceptor molecules for solution-processed photovoltaic cells and management of their molecular packing and orientation by alkyl end chains*, 12th international Symposium on Functional π-Electron Systems, Juillet **2015**, Seattle, Etats Unis, (poster)
- V. Ventalon, D. Le Borgne, D. Hernandez-Maldonado, K. I. Moineau-Chane Ching, C. Villeneuve-Faure, V. Avilez, L. Salvagnac, I. Séguy, E. Bedel-Pereira, *Correlation of structural organisation and electronic properties of P3HT : Ni-complexes thin films for organic bulk heterojunction solar cells*, 12th international Symposium on Functional π-Electron Systems, Juillet **2015**, Seattle, Etats Unis, (poster)
- K. I. Moineau-Chane Ching, C. Chen, D. Le Borgne, D. Hernandez-Maldonado, C. Villeneuve-Faure, I. Séguy, E. Bedel-Pereira, F. Alary, P. Lacroix, E. Riveira, J.-L. Maldonado, Design *and synthesis of new small molecules for organic electronics via direct hetero-arylation using ligand-less palladium catalysis. Study of their molecular packing and orientation in thin films*, POLYMAT-2015, Octobre **2015**, Huatulco, Mexique, (oral)
- K. Moineau-Chane Ching, D. Hernandez Maldonado, C. Chen, D. Le Borgne, E. Rivera, *Design, synthesis, and characterization of new small molecules for electronic*

*organics : application of direct hetero-arylation using ligand-less palladium catalyst*, 1st International Caparica Christmas Congress on Translational Chemistry (IC3TC), Décembre **2015**, Lisbonne, Portugal, (oral)

**1.2 Workshop :**

- Damien Le Borgne, Ma thèse en 5 minutes, Salon de l'Enseignement supérieur et de la Recherche 2015, Mars **2015**, Paris

**2- Revues internationales à comité de lecture:**

- C. Villeneuve-Faure, D. Le Borgne, E. Bedel-Pereira, K.I. Moineau Chane-Ching, D. Hernandez-Maldonado, Cross Kelvin force microscopy and conductive atomic force microscopy studies of organic bulk heterojunction blends for local morphology and electrical behavior analysis, *J. Appl. Phys*. **2015**,*117*, 055501
- C. Chen, D. Hernández Maldonado, D. Le Borgne, F. Alary, B. Lonetti, B. Heinrich, B. Donnio, K. I. Moineau-Chane Ching, Synthesis of Benzothiadiazole-based molecules via direct arylation : an eco-friendly way of obtaining small semi-conducting organic molecules, *New J. Chem.* **2016**, DOI : 10.1039/C6NJ00847J

## Résumé de thèse

Du fait de leur faible coût de production et de leur intégration possible sur substrat flexible, les cellules photovoltaïques organiques sont prometteuses pour répondre aux besoins futurs en énergie. Leurs performances reposent sur l'architecture de la cellule et sur la nature des matériaux choisis. Par conséquent, le contrôle à l'échelle nanométrique de la couche active (formation de nanodomaines purs, organisation moléculaire...), ainsi que le développement de nouvelles molécules aux propriétés électroniques et structurales optimisées apparaissent comme des paramètres clés. Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse visent à étudier le lien entre la morphologie des films minces et les propriétés de transport à l'échelle nanométrique en fonction des matériaux actifs utilisés. Pour cela deux voies ont été explorées.

La première voie repose sur l'utilisation des propriétés d'auto-organisation des cristaux liquides pour améliorer la formation et l'organisation de nanodomaines. Pour cette étude, nous avons choisi d'associer un donneur d'électron classique, le poly-3-hexylthiophène (P3HT), et de le mélanger avec un complexe de nickel [Ni(4dopedt)$_2$] possédant des propriétés cristallines liquides colonnaires. L'étude par Microscopie à Force Atomique (AFM), Conductive-AFM (C-AFM), absorption UV-visible et spectrométrie Raman des films de mélanges démontre l'effet structurant du cristal liquide sur les chaînes de P3HT, en fonction de l'épaisseur de la couche et des traitements thermiques effectués.

La deuxième voie explorée repose sur l'ingénierie moléculaire. Suite à une étude bibliographique, nous avons conçu puis synthétisé différentes petites molécules fluorées capables d'agir comme accepteurs d'électrons. Leur synthèse est réalisée en plusieurs étapes, privilégiant une méthode de couplage innovante, l'hétéroarylation directe. Les molécules obtenues ont été caractérisées par les techniques analytiques classiques, puis soumises à une étude de relation structures/propriétés. D'une part, les analyses optiques, électrochimique et thermique ont révélé leur grande stabilité et leur intérêt potentiel pour l'application visée. D'autre part, leur étude en film mince, par spectroscopie d'absorption UV-visible, de fluorescence et par AFM, révèle l'influence de la substitution du squelette conjugué par des atomes de fluor ainsi que de la modification des chaînes alkyles des groupements terminaux sur les propriétés optoélectroniques et structurelles des molécules.



**Mots-clés:** Photovoltaïque organique, Petites molécules semi-conductrices, matériaux conjugués, hétéroarylation directe, AFM, C-AFM, spectrométrie Raman, propriétés optoélectroniques.



## Abstract

Organic solar cells appear as a promising technology to meet future energy requirements, owing to their low production costs, their great flexibility and their ability to be integrated into light devices. Their performances rely on their architecture and the nature of the chosen materials. As a consequence, two of the key parameters for their development are the control the active layer at a nanometric scale (molecular organisation and the formation of pure compound nanodomains) and the development of new small molecules with optimized electronic and structural properties. This work comes in that aim : the study of the relation between thin film morphology and transport properties at the nanometric scale as function of the chosen materials. Two ways have been explored.

The first way relied on self-organisation properties of a liquid crystal for improving the formation and organisation of nanodomains. In this purpose, we have associated a well-known electron donor, the poly-3-hexylthiophene (P3HT), with a complex of nickel, named as [Ni(4dopedt)$_2$], exhibiting columnar liquid crystal properties. Atomic Force Microscopy (AFM), Conductive-AFM (C-AFM), UV-visible absorption and Raman spectroscopy on bulk films have shown the structuring effect of the liquid crystal on the P3HT chains as a function of the films thicknesses and thermal annealing.

The second way was based on molecular engineering. Following a bibliographic study, we have designed and synthetized different fluorinated small molecules with electron acceptor capability. For this, a more economical and cleaner synthesis technique has been employed: the direct arylation. These molecules have been characterized by classical analytic technics, and a study of the relation between structure and properties has been carried out. On the one hand, optical, electrochemical and thermal analyses have shown their good stability and their potential for the aimed application. On the other hand, their study in thin film by UV-visible absorption, fluorescence and AFM have shown the influence of backbone substitution by fluorine atoms as well as the impact of the nature of alkyl end chains on the optoelectronic and structural properties of these molecules.



**Keywords**: Organic photovoltaics, semi-conducting small molecules, conjugated materials, direct heteroarylation, AFM, C-AFM, Raman spectroscopy, optoelectronics properties.