



**HAL**  
open science

# Copolymères à grande largeur de bande interdite contenant des quinoxalines : nouveaux matériaux pour les cellules solaires organiques à hétérojonction

Florent Caffy

► **To cite this version:**

Florent Caffy. Copolymères à grande largeur de bande interdite contenant des quinoxalines : nouveaux matériaux pour les cellules solaires organiques à hétérojonction. Matériaux. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAV021 . tel-01599042

**HAL Id: tel-01599042**

**<https://theses.hal.science/tel-01599042>**

Submitted on 1 Oct 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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Florent CAFFY**

Thèse dirigée par **Jean-Pierre TRAVERS** et

Co-encadrée par **Renaud DEMADRILLE**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique Moléculaire Organique et Hybride, Service des Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Energie et la Santé, UMR 5819 (Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires), INAC, CEA Grenoble** dans l'**École Doctorale Chimie et Science du Vivant**

# **Copolymères à grande largeur de bande interdite contenant des quinoxalines : nouveaux matériaux pour les cellules solaires organiques à hétérojonction**

Thèse soutenue publiquement le **30 mars 2016**,

devant le jury composé de :

**Pr Laurence VIGNAU**

Professeur, IMS (site ENSCBP), Bordeaux-INP, Rapporteur

**Pr Philippe LERICHE**

Professeur, Université d'Angers, Rapporteur

**Dr Nicolas LECLERC**

Chargé de Recherche, CNRS- Université de Strasbourg, Examineur

**Pr Rachel AUZELY**

Professeur, Cermav-CNRS, Université Grenoble Alpes, Présidente

**Dr Jean-Pierre TRAVERS**

CNRS-CEA Grenoble, Directeur de thèse

**Dr Renaud DEMADRILLE**

CEA Grenoble, Co-encadrant de thèse





## Remerciements

En tout premier lieu je souhaite remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie donc Madame Laurence Vignau et Monsieur Philippe Leriche pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, Monsieur Nicolas Leclerc pour avoir examiné ce manuscrit, et Madame Rachel Auzély pour avoir présidé ma soutenance. Je vous remercie pour avoir assisté avec intérêt à ma soutenance, pour les nombreuses questions, pour la riche discussion et pour tous les compliments sur ce travail à la fois lors de la soutenance et dans les rapports. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont permis la réussite de cette thèse.

Je voudrais remercier Renaud Demadrille pour l'encadrement tout au long de ma thèse, pour m'avoir donné tous ces conseils sur le plan scientifique et mais aussi en terme de communication. Ces trois années ont été très enrichissantes. Bon courage à toi pour le passage de ton HDR.

Je remercie Jean-Pierre Travers pour avoir dirigé cette thèse, et suivi avec attention son avancé.

Je remercie le directeur du SPrAM (nouvellement SyMMES) Frédéric Chandezon pour avoir suivi avec intérêt les résultats de ma thèse et les avancés sur la plateforme HybridEn et Peter Reiss pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je souhaite remercier plus particulièrement Benjamin Grévin pour m'avoir expliqué la physique du photovoltaïque et oui elles sont belles tes images en dégradé de marron, Pascale Maldivi pour la formation à la modélisation par DFT, Jacques Pécaut pour les quelques cristaux analysés par DRX mais aussi pour les nombreuses fois où tu m'as dit avec sourire que mes cristaux ne pouvaient pas être analysés car trop petits, trop fins, trop gros, trop souples, trop longs, trop nombreux...

Je remercie Bruno Jusselme et Bernard Ratier pour leurs nombreux conseils lors des comités de suivi de thèse qui m'ont permis d'approfondir certains points.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué de leurs travaux : Nicolas Delbosc, Jérôme Faure-Vincent, David Djurado, Clément Thomassé, Colette Lebrun, Noëlla Lemaitre, Patricia Chavez, Nicolas Leclerc, Patrick Lévêque, Emilie Dubard, Pierre Alain-Bayle, Tiphaine Bourgeteau, sans oublier Charles Picot pour m'avoir simplifié les démarches administratives.

Plus généralement, merci à tous les membres du LEMOH pour m'avoir enrichi scientifiquement et humainement. Je souhaite remercier plus particulièrement Yann Kervella pour ton savoir-faire en synthèse organique et ton autodérision. Merci Damien pour tes nombreux conseils, et pour m'avoir enseigné l'art de la (non)bromation au NBS. Merci Cyril pour avoir choisi de faire ton stage avec moi et de ne pas avoir fait exploser le labo au  $N_4S_4$ , je suis content que tu aies continué en thèse avec nous ! Merci Maxime pour tes conseils. Ce fut un plaisir de travailler et de rigoler avec vous. Bon courage à vous tous pour la rédaction, la soutenance, les concours CNRS et autres....

Enfin, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont été présentes au quotidien et grâce à qui ce fut un plaisir d'aller travailler tous les jours : Louis (courage l'ASM regagnera un jour...peut être), Lucia (tu connais le prix Nobel de Chimie de 2005 ?), Rania (et tes longues discussions du matin), Dorian (Wesh gros !!! Tu envoies des textos à base de inférieur trois ?), Fanny (et ton fameux mi-cuit au chocolat), Lucille (pour avoir fait vivre HybridEn), Marie, Mathilde, Maria, Franz, Pablo, Jin. Un

merci particulier à Jennifer (la grenouille rouge) et à Christophe (la radio du labo), j'espère que vous trouverez un poste où vous pourrez transmettre votre passion pour la science.

Maria, ma plus belle rencontre, ces quelques lignes ne peuvent pas suffire à te dire tout ce que tu m'as apporté. Avec ce manuscrit c'est la fin d'une belle aventure mais de nombreuses, toutes aussi belles, nous attendent.

Merci à mes parents, cette réussite est aussi la vôtre.

## Tables des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE 1 : PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE : MATERIAUX ET DISPOSITIFS POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE .....</b>	<b>7</b>
1. INTRODUCTION DU PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE .....	8
a) <i>Historique</i> .....	8
b) <i>Les semi-conducteurs organiques</i> .....	9
2. FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE.....	11
a) <i>Principe de fonctionnement</i> .....	11
b) <i>Architecture de cellule solaire simple jonction</i> .....	14
c) <i>Cellules photovoltaïques organiques multi-jonctions</i> .....	17
d) <i>Fabrication de la couche active</i> .....	19
3. CARACTERISATION ELECTRONIQUE D'UNE CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE .....	19
a) <i>Rendement de conversion photovoltaïque (<math>\eta</math>)</i> .....	19
b) <i>Tension en circuit ouvert</i> .....	20
c) <i>Densité de courant en court-circuit</i> .....	21
d) <i>Facteur de forme</i> .....	21
4. MATERIAUX ORGANIQUES COMPOSANT LA COUCHE ACTIVE .....	22
a) <i>Contrôle des niveaux des orbitales frontières des semi-conducteurs organiques</i> .....	22
b) <i>Unités riches en électrons</i> .....	23
c) <i>Unités pauvres en électrons</i> .....	29
5. PETITES MOLECULES DONNEUSES (TYPE P).....	33
6. POLYMERES CONJUGUES DE TYPE P POUR LE PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE .....	35
a) <i>Polymères à faible largeur de bande interdite</i> .....	36
b) <i>Polymères à largeur de bande interdite intermédiaire</i> .....	38
c) <i>Polymères à grande largeur de bande interdite</i> .....	40
d) <i>Stabilité des polymères</i> .....	41
7. SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES ACCEPTEURS (TYPE N).....	41
a) <i>Fullerènes</i> .....	41
b) <i>Petites molécules</i> .....	42
c) <i>Polymères</i> .....	43
8. CELLULES SOLAIRES MULTI JONCTIONS.....	44
9. CONTEXTE ET OBJECTIF DU PROJET .....	46
10. REFERENCES .....	49
<b>CHAPITRE 2 : POLYMERES A BASE DE QUINOXALINE ET DE DIBENZOSILOLE : SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES.....</b>	<b>57</b>
1. INTRODUCTION.....	58
2. PREPARATION ET ETUDES DES MONOMERES.....	61
a) <i>Synthèses des monomères dérivés de la quinoxaline</i> .....	61
b) <i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i> .....	65
c) <i>Caractérisation optique des monomères</i> .....	67
d) <i>Synthèse de l'unité dibenzosilole</i> .....	70
3. SYNTHÈSE ET ETUDES DES POLYMERES PDBS-TQX, PDBS-TQXF, PDBS-TzC2QX, PDBS-TzC5QX ET PDBS-DTQX.....	70
a) <i>Synthèse et purification</i> .....	70
b) <i>Caractérisation photo-physique</i> .....	73
c) <i>Caractérisation électrochimique</i> .....	76

d) <i>Calculs théoriques</i> .....	79
e) <i>Organisation structurale</i> .....	81
f) <i>Propriétés de transport</i> .....	83
4. CARACTERISATION EN DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES .....	85
a) <i>Propriétés photovoltaïques</i> .....	85
b) <i>Etudes morphologiques</i> .....	98
c) <i>Etude des cinétiques de recombinaison</i> .....	101
5. CONCLUSION .....	103
6. REFERENCES .....	104
<b>CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA SUBSTITUTION DU CYCLE PYRAZINE SUR LES POLYMERES A BASE DE QUINOXALINE ET DE DIBENZOSILOLE .....</b>	<b>107</b>
1. INTRODUCTION.....	108
2. PREPARATION ET ETUDES DES MONOMERES BiTQx, TerTQx .....	110
a) <i>Synthèses des monomères BiTQx, TerTQx</i> .....	110
b) <i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i> .....	111
c) <i>Caractérisation optiques des monomères BiTQx, TerTQx</i> .....	112
3. ETUDES DES POLYMERES TQx, BiTQx, TerTQx .....	113
a) <i>Synthèse et purification</i> .....	113
b) <i>Caractérisation photo-physique</i> .....	115
c) <i>Caractérisation électrochimique</i> .....	118
d) <i>Calculs théoriques</i> .....	119
e) <i>Organisation structurale</i> .....	121
f) <i>Propriétés de transport</i> .....	123
4. CARACTERISATIONS EN DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES.....	124
a) <i>Propriétés photovoltaïques</i> .....	124
b) <i>Etudes morphologiques</i> .....	135
5. CONCLUSION .....	137
6. REFERENCES .....	139
<b>CHAPITRE 4 : POLYMERES A BASE DE QUINOXALINE ET DE CARBAZOLE : SYNTHÈSE, CARACTERISATION ET PROPRIETES PHOTOVOLTAÏQUES.....</b>	<b>141</b>
1. INTRODUCTION.....	142
2. ETUDES DES POLYMERES PC-TQx, PC-BiTQx ET PC-TERTQx.....	144
a) <i>Synthèse du monomère carbazole</i> .....	144
b) <i>Synthèse et purification des polymères</i> .....	144
c) <i>Caractérisation photo-physique</i> .....	146
d) <i>Caractérisation électrochimique</i> .....	149
e) <i>Calculs théoriques</i> .....	151
f) <i>Organisation structurale</i> .....	153
g) <i>Propriétés de transport</i> .....	154
3. CARACTERISATIONS EN DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES.....	155
a) <i>Propriétés photovoltaïques</i> .....	155
b) <i>Etudes morphologiques</i> .....	165
4. CONCLUSION .....	167
5. REFERENCES .....	169
<b>CHAPITRE 5 : VERS D'AUTRES CONFIGURATIONS ET PERSPECTIVES D'APPLICATIONS.....</b>	<b>171</b>
1. MELANGES TERNAIRES .....	172

---

a)	<i>Introduction</i> .....	172
b)	<i>Mécanisme de fonctionnement des cellules solaires à mélange ternaire</i> .....	173
c)	<i>Donneur-Accepteur-Accepteur</i> .....	175
d)	<i>Donneur-Donneur-Accepteur</i> .....	178
2.	TESTS PRELIMINAIRES EN CELLULES COUPLEES POUR LA GENERATION D'HYDROGENE .....	182
a)	<i>Introduction</i> .....	182
b)	<i>Premiers tests en photocathode</i> .....	187
3.	CONCLUSION .....	194
4.	REFERENCES .....	196
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>199</b>
<b>EXPERIMENTAL PART .....</b>		<b>207</b>
1.	INSTRUMENTATION .....	208
2.	SYNTHESIS.....	211
a)	<i>Materials</i> .....	211
b)	<i>Monomer synthesis</i> .....	211
c)	<i>Polymer synthesis</i> .....	239
3.	TABLES OF SINGLE CRYSTAL PARAMETERS DETERMINED BY X-RAY DIFFRACTION .....	249





## Abréviations

AcOH	acide acétique
AFM	microscopie à force atomique
AM	masse d'air
BDT	benzodithiophène
BTD	benzothiadiazole
CB	chlorobenzène
CHCl <sub>3</sub>	chloroforme
CPDT	cyclopentadithiophène
DMAc	diméthylacétamide
DMF	diméthylformamide
DSSC	cellules solaires sensibilisées à colorant
DP <sub>n</sub>	degré de polymérisation
DTBTD	dithienylbenzothiadiazole
E <sub>g</sub>	largeur de bande interdite mesurée électrochimiquement
E <sub>g</sub> <sup>opt</sup>	largeur de bande interdite mesurée optiquement
E <sub>HOMO</sub>	niveau énergétique de l'orbitale HOMO
E <sub>ox</sub>	potentiel d'oxydation
E <sub>LUMO</sub>	niveau énergétique de l'orbitale LUMO
E <sub>red</sub>	potentiel de réduction
EtOH	éthanol
FF	facteur de forme
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée
IC <sub>61</sub> BA	indène-C60-bisadduit
ICT	transfert de charge interne
I <sub>ON</sub>	courant en circuit ouvert
I <sub>OFF</sub>	courant en circuit fermé
I <sub>p</sub>	indice de polydispersité
IDT	indacenodithiophène
IPCE	rendement de conversion de photons incidents en courant (Incident Photon to Current Efficiency)
ITO	oxyde d'étain et d'indium en général en proportions (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>90</sub> (SnO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub>
LDA	diisopropylamidure de lithium
J <sub>sc</sub>	densité de courant en court-circuit
LUMO	orbitale moléculaire la plus basse vacante
M <sub>n</sub>	masse molaire moyenne en nombre
M <sub>w</sub>	masse molaire moyenne en masse
MDMO-PPV	poly[2-méthoxy-5-(3,7-diméthyl-oxy)-1,4-phénylène-vinylène]
MEH-PPV	poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène]
NBS	N-bromosuccinimide
NDT	naphtodithiophène
o-DCB	ortho-dichlorobenzène
OFET	transistor organique à effet de champ
P3HT	poly(3-hexylthiophène) (régiorégulier, si non spécifié)

PC <sub>61</sub> BM	[6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PC <sub>71</sub> BM	[6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle
PEDOT : PSS	polyéthylènedioxythiophène dopé avec du polystyrènesulfonate
PEI	polyéthylèneimine
PivOH	acide pivalique
PS	polystyrène
RMN	résonance magnétique nucléaire
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
THF	tétrahydrofurane
UV	ultra-violet
V <sub>oc</sub>	tension en circuit ouvert
$\eta$	rendement de conversion photovoltaïque
$\lambda_{\text{max}}$	longueur d'onde du maximum d'absorption

# Introduction générale

## Introduction générale

L'augmentation de la population mondiale, la croissance et le développement économique et technologique de nombreux pays font augmenter chaque année la consommation énergétique mondiale. Pour faire face à ce besoin, les principales solutions apportées ont été jusqu'à très récemment d'augmenter la production d'énergie à partir de sources fossiles (gaz, pétrole, charbon) ou de recourir à l'énergie nucléaire. La prise de conscience progressive du réchauffement climatique par les pays développés, l'augmentation de la pollution dans certaines zones du globe et en particulier dans les grandes métropoles (Mumbai, Pékin, Tokyo, Mexico...), ainsi que la catastrophe récente de Fukushima sont des éléments qui ont poussé de nombreux pays à infléchir leurs politiques énergétiques en faveur d'une transition vers des énergies propres et renouvelables. Gratuite, abondante, renouvelable et ne produisant pas de gaz à effet de serre, l'énergie solaire semble être une solution idéale aux problèmes énergétiques.

Les premières générations de cellules solaires reposent sur les technologies à base de silicium. Elles représentent la majeure partie du marché photovoltaïque actuel. Cette technologie bénéficie d'un recul important et a atteint sa pleine maturité. Les cellules solaires à silicium possèdent des efficacités photovoltaïques pouvant atteindre 20 % industriellement et une durée de vie jusqu'à 20 ans avec un temps de retour énergétique qui a progressivement diminué pour atteindre 2 ans au mieux. C'est cette technologie qui a été choisie pour la conception de la plus grande ferme solaire d'Europe à Cestas, inaugurée et mise en exploitation en 2015.

D'autres technologies solaires existent et parmi elles, depuis une dizaine d'années, les cellules solaires organiques ont attiré l'intérêt des industriels grâce à leurs nombreux avantages. Les matériaux et les coûts de fabrication de cette technologie sont beaucoup plus faibles que ceux des cellules solaires à base de silicium ce qui permet de réduire le temps de récupération énergétique à 4 mois. Elles peuvent être imprimées sur des grandes surfaces grâce aux techniques d'impression jet d'encre ou par enduction telle que le « roll-to-roll ». Les cellules solaires organiques peuvent également être réalisées sur des substrats flexibles pouvant diminuer ainsi le poids des panneaux solaires. Enfin il est possible avec ces matériaux de former des couches semi-transparentes. Alors que les cellules solaires à base de silicium doivent fonctionner avec une orientation précise par rapport au soleil et sous forte illumination pour obtenir un rendement maximal, les cellules solaires organiques ont une capacité à produire de l'électricité sous n'importe quelle inclinaison, quelle que soit la météo, en intérieur ou en extérieur. Ces avantages ouvrent la voie vers de nouveaux domaines d'application comme les dispositifs nomades. Les rendements de conversion photovoltaïque obtenus en laboratoire restent encore plus faibles que ceux obtenus avec le silicium mais ils sont en constante amélioration et se situent autour de 11 %. Le domaine du photovoltaïque organique a déjà commencé son transfert technologique vers l'industrie avec des réalisations comme l'arbre photovoltaïque de Merck présenté à l'exposition universelle de Milan en 2015 ou le projet « beautiful light » d'Armor et son démonstrateur BL 1.0.

Les performances des différentes technologies solaires sont certifiées par le NREL et regroupées dans la figure 1. Dans le domaine du photovoltaïque organique, la meilleure performance photovoltaïque certifiée est de 11,5 %. Ces performances en progression constante sont souvent associées à la découverte de nouveaux matériaux actifs, et elles encouragent la communauté scientifique au développement de nouveaux polymères pour les cellules solaires organiques.

Les meilleures cellules solaires organiques sont constituées d'une couche active contenant un polymère  $\pi$ -conjugué en combinaison avec un dérivé du fullerène. Deux architectures sont principalement utilisées pour augmenter les performances des cellules solaires organiques : les architectures simple-jonction qui emploient en général un polymère à faible « gap » ou largeur de bande interdite et les architectures multi-jonctions qui sont composées d'un empilement de plusieurs cellules solaires simple jonction comportant chacune des polymères à largeurs de bandes interdites complémentaires. Dans la littérature de nombreux polymères à faible largeur de bande interdite ont été développés alors que le nombre de polymères à grande largeur de bande interdite et démontrant des performances élevées reste plus faible.

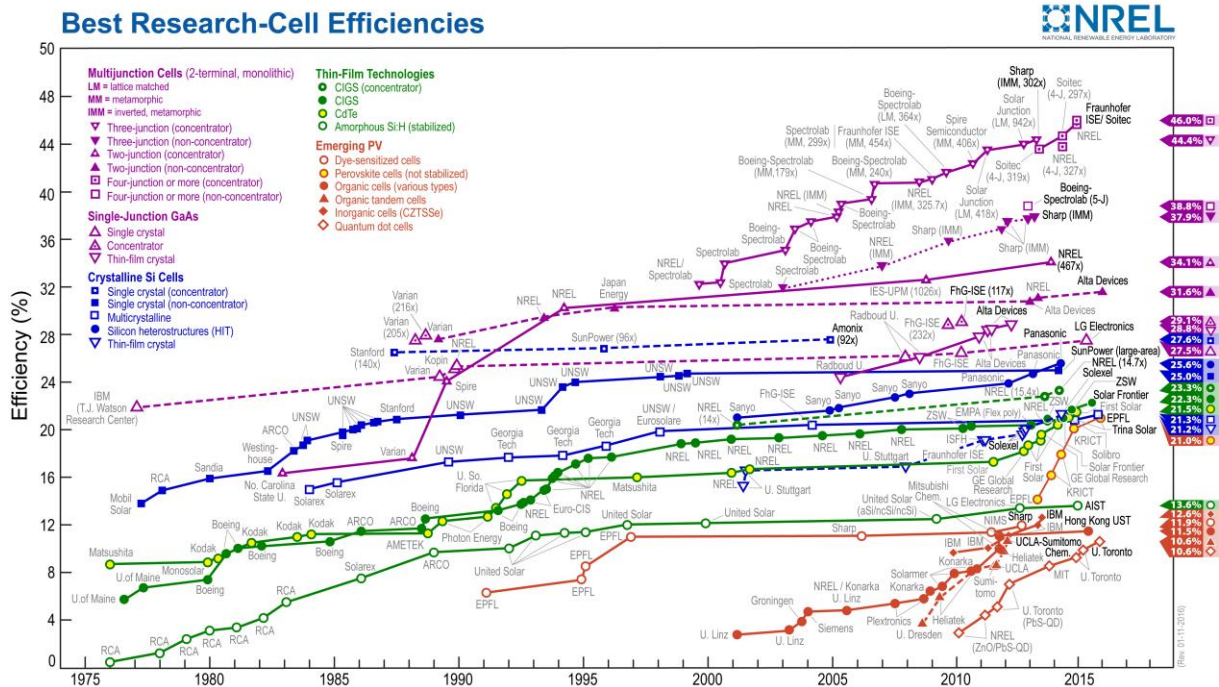


Figure 1 : Efficacités photovoltaïques certifiées par le NREL, janvier 2016.

L'objectif de ce travail a été de concevoir de nouveaux polymères à grande largeur de bande interdite principalement pour des applications futures dans les cellules solaires à multi-jonctions. Les trois grandes caractéristiques visées pour de tels polymères sont les suivantes :

- Une largeur de bande interdite supérieure à 1,9 eV, ce qui signifie une absorption jusqu'à 650 nm
- Un niveau énergétique HOMO inférieur à - 5,0 eV pour atteindre une tension en circuit ouvert du dispositif photovoltaïque aussi élevée que possible
- Une bonne solubilité avec de bonnes propriétés filmogènes

Pour obtenir de tels polymères l'approche « donneur-accepteur » qui consiste à combiner des unités pauvres en électrons, ici la quinoxaline ou la dithienoquinoxaline, et des unités riches en électrons, ici le dibenzosilole ou le carbazole, a été choisie. Ce travail présente une étude complète de ces nouveaux copolymères et plus particulièrement cinq aspects seront abordés :

- La modélisation des structures électroniques des polymères
- La synthèse des monomères et des polymères

- Les propriétés électrochimiques, optiques et structurales des monomères et des polymères
- Les caractérisations de leurs performances en dispositifs photovoltaïques
- Les relations entre la structure chimique des polymères et leurs propriétés optiques, électroniques, d'auto-organisation et les performances photovoltaïques.

Le premier chapitre est une introduction générale au fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Les concepts de base, nécessaires à la bonne lecture de ce manuscrit, seront définis. Un bref état de l'art sera dressé et les principales unités riches et pauvres en électrons utilisées pour concevoir les polymères seront présentées en détail. Les matériaux (polymères, petites molécules, dérivés du fullerène) les plus performants en dispositifs photovoltaïques de la littérature seront listés.

Le deuxième chapitre présente l'étude réalisée sur un premier groupe de polymères alternés comportant une unité quinoxaline ou dithienoquinoxaline substituée par des groupements thiophènes sur la partie pyrazine et une unité dibenzosilole. Les effets des variations structurales réalisées par ajout d'atomes de fluor ou par modification de groupements thiophènes par des thiazoles dans la chaîne principale seront également présentés. En plus des aspects synthétiques, l'ensemble des propriétés optoélectroniques et photovoltaïques de cette famille sera discuté dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à une étude qui souligne l'influence de la substitution de la pyrazine de la quinoxaline sur les propriétés optiques, structurales et photovoltaïques. Deux nouveaux polymères comportant des substituants bithiophènes et terthiophènes ont été préparés et complètement étudiés dans cette partie.

Le quatrième chapitre présente une étude où la structure de la chaîne principale a été modulée grâce à la synthèse et l'utilisation d'une nouvelle unité riche en électrons à base de carbazole. Trois nouveaux polymères issus de la copolymérisation de ce motif carbazole avec les unités quinoxalines substituées par des groupements thiophènes, bithiophènes ou terthiophènes précédemment développées ont été étudiés. L'influence sur les propriétés des polymères du remplacement de l'unité dibenzosilole par l'unité carbazole dans ces structures est présentée et commentée.

Le cinquième chapitre se veut plus prospectif. Il présente l'utilisation de quelques polymères synthétisés dans le cadre de ce travail pour développer de nouvelles approches potentiellement prometteuses dans le domaine de la production d'énergie telles que des mélanges ternaires à hétérojonction volumique pour les cellules solaires organiques ou dans le domaine de la photocatalyse pour la production de dihydrogène à partir de l'eau et d'énergie solaire.

Enfin une conclusion générale à ce travail, listant les avancées apportées à ce domaine et les perspectives de développement sera donnée.

## Chapitre 1

# Photovoltaïque organique : matériaux et dispositifs pour le photovoltaïque organique



# 1. Introduction du photovoltaïque organique

## a) Historique

L'effet photovoltaïque est la conversion de la lumière en puissance électrique, il a été découvert par A.E. Becquerel en 1839.<sup>1</sup> La première cellule solaire organique a été réalisée par Kearns et Calvin en 1958, ils observent un photo-potential de 200 mV en utilisant une couche de phtalocyanine de magnésium entre deux électrodes métalliques (géométrie de type Schottky).<sup>2</sup> Ce même composé permet en 1974 en utilisant la même géométrie, l'obtention du premier rendement de conversion photovoltaïque de  $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ .<sup>3</sup> De nouveaux chromophores, représentés sur la figure 1, sont ensuite utilisés pour augmenter les rendements de conversion des diodes Schottky : la chlorophylle A,<sup>4</sup> les squarènes,<sup>5</sup> les merocyanines<sup>6</sup>. Ce dernier matériau permet d'obtenir un rendement de conversion photovoltaïque de 0,7 % en 1978.<sup>6</sup> Pendant ce temps, Shirakawa *et al.* utilisent un dopage à l'iode pour augmenter la conductivité électrique du polyacétylène de sept ordres de grandeur.<sup>7</sup> Cette dernière découverte lance le début des recherches intensives sur les polymères  $\pi$ -conjugués. En 1984, la première cellule solaire à base de polymères  $\pi$ -conjugués est fabriquée en utilisant le poly(3-méthylthiophène), et permet d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 0,007 %.<sup>8</sup>

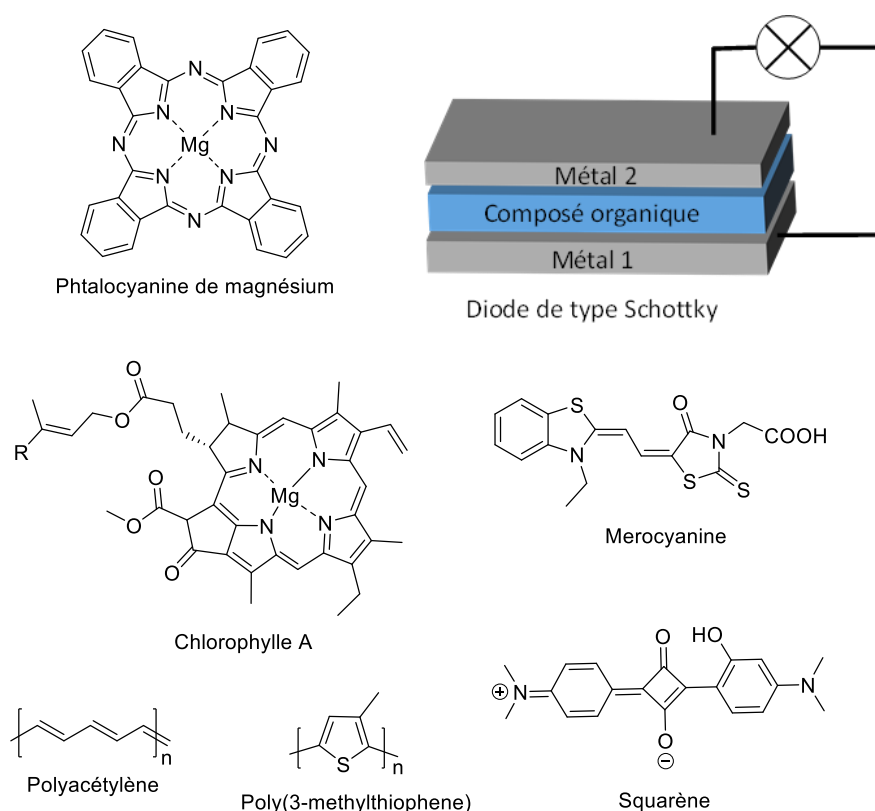


Figure 1 : Exemples de composés utilisés dans les diodes de type Schottky.

Mais c'est en 1986 que Tang présente une nouvelle architecture pour une cellule solaire organique. Il incorpore cette fois deux couches de matériaux organiques entre deux électrodes. On parle alors de structure bicouche ou de cellules à hétérojonction planaire, représentée sur la figure 2. L'utilisation d'une phtalocyanine de cuivre et du pérylène tetracarboxylique bisbenzimidazole permet d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque à l'époque jamais atteint pour les cellules organiques de 1 %.<sup>9</sup>

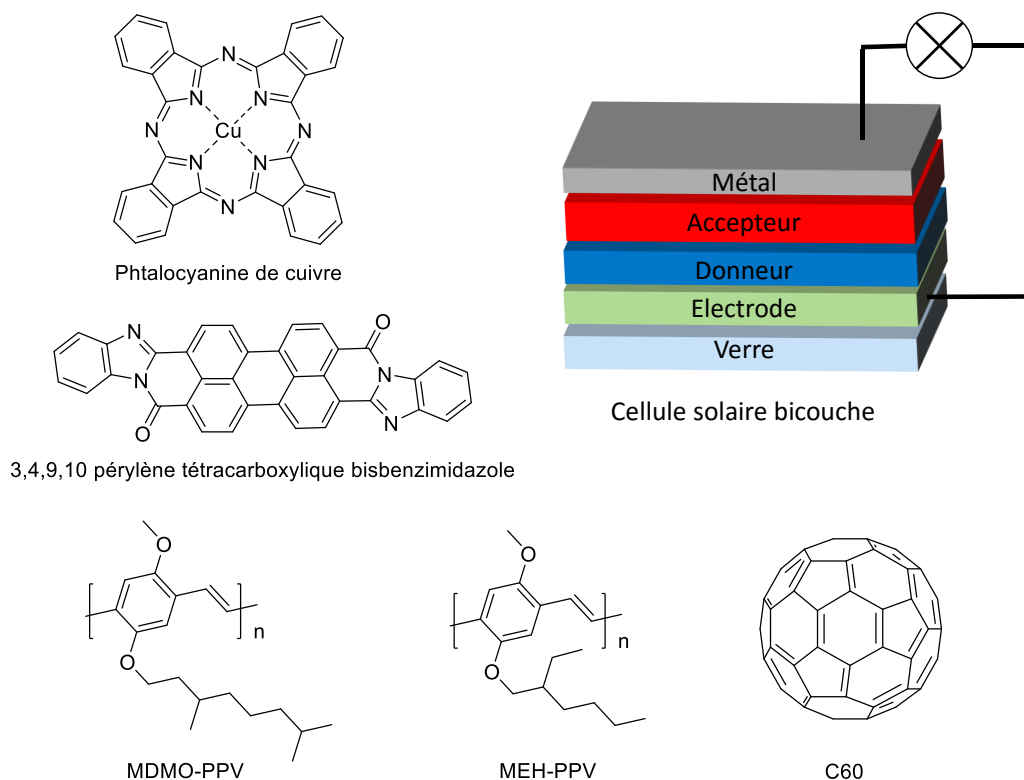


Figure 2 : Composés utilisés par Tang en 1986 (à gauche), structure actuelle d'une cellule solaire bicouche (à droite) et structure du MDMO-PPV, du MEH-PPV et du C60.

En 1992, Sariciftci *et al.* démontrent l'existence d'un transfert d'électrons photo-induits entre le poly[2- méthoxy-5-(3,7-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MDMO-PPV) et le fullerène (C60).<sup>10</sup> Ils réalisent l'année suivante des cellules solaires bicouches à base du poly[2-méthoxy-5-(2-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) et de C60 atteignant des rendements de conversion photovoltaïque de 0,04%.<sup>11</sup>

Friend *et al.*<sup>12,13</sup> et Heeger *et al.*<sup>14,15</sup> comprennent ensuite que la séparation des charges dans la bicouche n'a lieu qu'à l'interface entre le matériau donneur (matériau riche en électrons) et le matériau accepteur (matériau pauvre en électrons). Pour augmenter les interfaces entre les deux matériaux Halls *et al.* ont l'idée de former deux réseaux interpénétrés en mélangeant le MEH-PPV et le CN-PPV et conçoivent une cellule solaire avec un rendement de conversion photovoltaïque de 0,9%.<sup>13</sup> C'est la naissance du concept d'hétérojonction volumique.

Ces deux dernières découvertes ont permis une meilleure compréhension du fonctionnement d'une cellule photovoltaïque (organique) et ont fait accroître le nombre de recherches sur les matériaux organiques, la physique de ces systèmes et sur les architectures des cellules photovoltaïques organiques.

### b) Les semi-conducteurs organiques

Les matériaux utilisés dans les cellules solaires organiques peuvent être des polymères, oligomères ou « petites molécules », mais ils doivent tous posséder une structure où il y a alternance entre les liaisons simples et les liaisons doubles tout au long de la chaîne principale, appelé système  $\pi$ -conjugué. Ce système  $\pi$ -conjugué doit être le plus étendu possible pour permettre une bonne

mobilité des charges. Ces types de matériaux font partie de la catégorie des semi-conducteurs organiques. D'après la théorie des bandes, un semi-conducteur est un matériau qui possède une bande de valence pleine et une bande de conduction vide séparées par une largeur de bande interdite assez faible pour qu'il puisse y avoir des porteurs de charges mobiles contrairement à un isolant où la largeur de bande interdite est trop élevée pour qu'il y ait des porteurs de charges dans la bande de conduction. Le diagramme de bandes des matériaux isolants, semi-conducteurs et conducteurs sont représentés sur la figure 3.

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant mais dont la probabilité qu'un électron puisse passer de la bande de conduction à la bande de valence et contribuer à la création d'un courant électrique n'est pas nulle. Les mobilités des porteurs de charges (électrons ou trous) dans un semi-conducteur sont intermédiaires entre celles d'un isolant et celles d'un métal. Les meilleures mobilités obtenues pour les semi-conducteurs organiques sont de l'ordre de 5 à 40  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>16-18</sup>

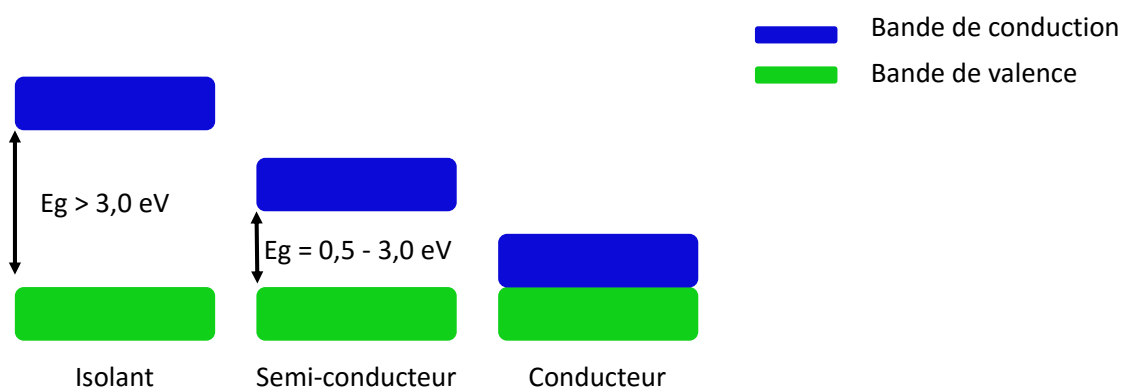


Figure 3 : Diagramme de bandes.

Par analogie avec le silicium où l'introduction d'un hétéroatome jouant le rôle de dopant pour créer des niveaux d'énergies dans la largeur de bande interdite et produire un déficit d'électrons (type p) ou un excès d'électrons (type n), les semi-conducteurs organiques se distinguent en deux catégories : les semi-conducteurs accepteurs d'électrons (type n) et les semi-conducteurs donateurs d'électrons (type p). Le polyacétylène et le naphthalène, représentés sur la figure 4, sont des exemples de semi-conducteurs organiques.

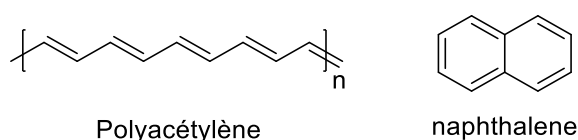


Figure 4 : Exemples de semi-conducteurs organiques.

Aujourd'hui quatre grands types de cellules solaires utilisent des semi-conducteurs organiques (petites molécules ou polymères) :

- Les cellules solaires sensibilisées à colorant (DSSC), plus communément appelées cellules Grätzel, qui utilisent des colorants organiques en tant que sensibilisateur d'un semi-conducteur à grande largeur de bande interdite avec des rendements qui atteignent 13 %.<sup>19,20</sup>

- Les cellules solaires hybrides dont la couche active est composée d'un mélange polymère/semi-conducteurs inorganiques avec des efficacités atteignant 5,5 %.<sup>21</sup>
- Les cellules solaires de type pérovskite ( $AMX_3$ ) dont les plus efficaces sont composées d'une couche absorbante de méthylammonium triiodure de plomb ( $CH_3NH_3PbI_3$ ) recouverte d'un semi-conducteur organique qui atteignent des rendements autour de 20 %.<sup>22,23</sup>
- Les cellules solaires organiques dont la couche active est composée d'un mélange d'au moins deux semi-conducteurs organiques (polymère, petite molécule ou dérivés du fullerène) qui présentent des efficacités jusqu'à 10,8 % en cellule solaire simple jonction.<sup>24</sup> Un record certifié à 11,5 % a été annoncé en décembre 2015 mais n'a pas encore été publié. Cette technologie a déjà commencé son transfert technologique du laboratoire vers l'industrie avec notamment la réalisation de l'arbre solaire présenté par Merck à l'exposition universelle de Milan en 2015, visible figure 5.



Figure 5 : Arbre solaire de l'exposition universelle de Milan réalisé par Merck, en incrustation un exemple d'un module photovoltaïque composant l'arbre solaire.

Le travail présenté ici traite des matériaux pour les cellules solaires organiques, seul le fonctionnement des cellules solaires organiques et les matériaux les composant seront développés par la suite.

## 2. Fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

### a) Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque peut être résumé en quatre étapes qui sont détaillées sur la figure 6 :<sup>11</sup>

- Absorption d'un photon
- Formation d'une paire électron-trou appelée exciton
- Diffusion de l'exciton et dissociation de l'exciton en porteurs de charges libres
- Transport des charges et collecte des charges aux électrodes

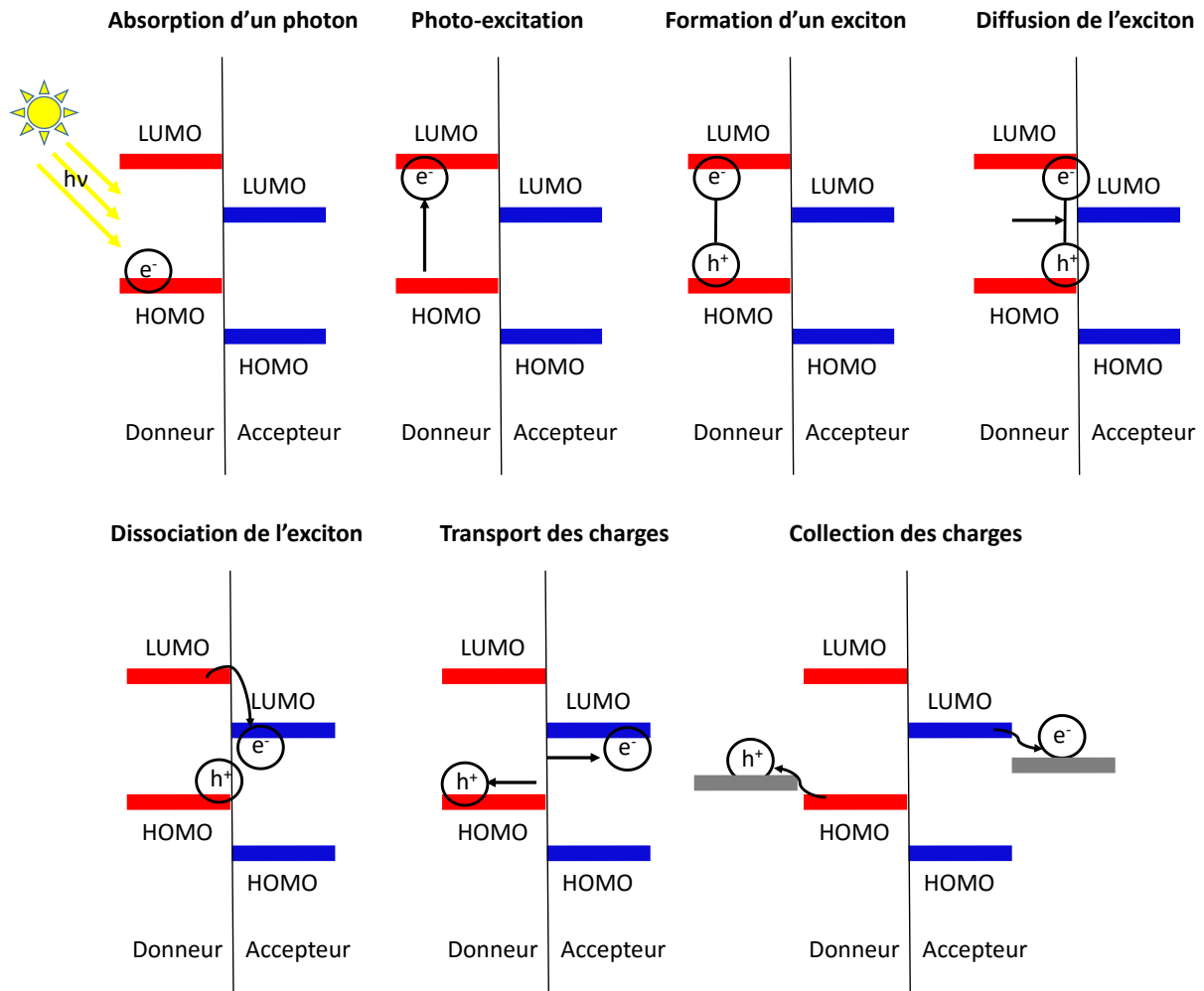


Figure 6 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique.

- Absorption des photons

L'absorption des photons par les semi-conducteurs organiques dépend de la gamme spectrale d'absorption du matériau et donc de l'écart entre l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) qui sera appelé écart HOMO-LUMO par la suite. Plus l'écart HOMO-LUMO sera faible, plus la gamme spectrale d'absorption du matériau sera décalée dans le visible et plus le nombre de photons collectés sera important et inversement. Le spectre d'émission solaire et la correspondance entre l'écart HOMO-LUMO et le pourcentage de photons collectés sont représentés figure 7. Par exemple, un matériau avec un écart HOMO-LUMO de 1,9 eV, correspondant à une absorption jusqu'à 650 nm, n'absorbera potentiellement que 23 % des photons solaires.

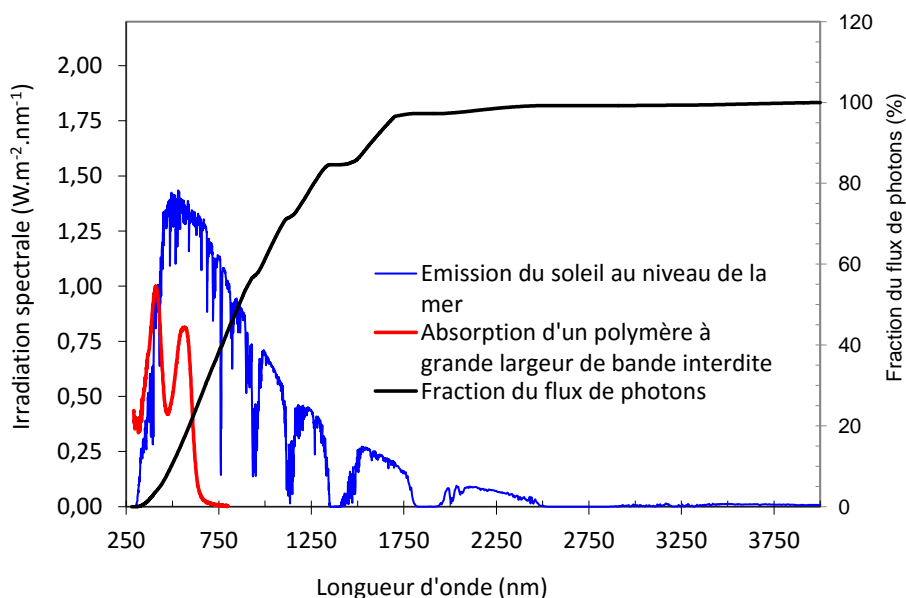


Figure 7 : Spectre d'émission du soleil au niveau de la mer et d'absorption d'un polymère à grande largeur de bande interdite.

- Formation d'un exciton

Lorsqu'un photon est absorbé par le matériau, un électron est excité et passe du niveau énergétique HOMO au niveau énergétique LUMO. Il se crée alors une paire électron-trou localisée à forte interaction de nature coulombienne, électriquement neutre appelée exciton. Selon leur nature, deux principaux types d'excitons existent : les excitons de Frenkel<sup>25</sup> où l'électron et le trou sont séparés par une faible distance et présentent une interaction électron-trou forte et les excitons de Wannier<sup>26</sup> qui présentent une faible interaction entre le trou et l'électron et donc une distance électron-trou plus importante. Les excitons de Wannier sont surtout présents dans les matériaux très cristallins et très ordonnés. Dans les milieux moins ordonnés où la délocalisation est plus réduite spatialement, les excitons sont surtout de type Frenkel. Dans les milieux organiques, les excitons sont souvent de type Frenkel. Il existe également un cas où la distance entre l'électron et le trou est intermédiaire, l'exciton est alors délocalisé sur des molécules voisines. Il s'agit de l'exciton à transfert de charge.<sup>27</sup>

- Diffusion et dissociation de l'exciton

Ces excitons photo-générés diffusent ensuite vers un site de dissociation à l'interface entre le matériau donneur et le matériau accepteur. A l'interface, la dissociation s'effectue par transfert d'électrons d'un niveau d'énergie plus haut vers un niveau d'énergie plus bas typiquement par un passage du niveau énergétique LUMO du matériau donneur vers le niveau d'énergie LUMO du matériau accepteur. Cette dissociation ne peut se produire que pendant le temps de vie de l'exciton qui est de l'ordre de la centaine de femto secondes,<sup>28,29</sup> ce qui limite la longueur de diffusion de l'exciton entre 5 et 20 nm dans les semi-conducteurs organiques.<sup>30,31</sup> Si l'exciton n'a pas atteint de site de dissociation il se désexcite par voie radiative ou non radiative.<sup>11</sup> La dissociation de l'exciton ne se produit que si l'énergie gagnée par l'électron est supérieure à l'énergie de liaison de la paire électron-trou. Une différence énergétique minimale de 0,3 eV entre le niveau LUMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur est généralement nécessaire pour une séparation de charge efficace.<sup>32</sup>

Récemment Heeger *et al.* ont mis en évidence une génération de charge ultrarapide dans une mélange bicouche donneur-accepteur et ont attribué ce phénomène à un exciton délocalisé dans l'espace.<sup>33</sup> Cependant cette nouvelle théorie reste pour l'instant marginale à côté de celle de l'exciton localisé.

- Transport des charges et collecte des charges aux électrodes

Une fois séparées les charges doivent ensuite être transportées aux électrodes pour être extraites de la cellule solaire. L'électron sera transporté par le matériau accepteur et le trou par le matériau donneur grâce à un champ électrique interne créé en utilisant des électrodes possédant des travaux de sortie différents. Il faut créer deux réseaux interpénétrés percolant suffisamment pour permettre d'extraire au mieux les charges. Durant ce transport la recombinaison des charges doit être limitée pour favoriser la génération de photo-courant. Dans les semi-conducteurs organiques la mobilité des porteurs de charge peut être améliorée en jouant sur l'organisation des molécules grâce aux interactions non liantes entre les systèmes  $\pi$ -conjugués des noyaux aromatiques, phénomène appelé «  $\pi$ -stacking ».<sup>32</sup> Par contre, certaines impuretés peuvent diminuer la mobilité des porteurs de charge et favoriser leurs recombinaisons.<sup>34</sup> Enfin, les charges sont collectées aux électrodes.

### b) Architecture de cellule solaire simple jonction

Dans une cellule solaire organique standard représentée sur la figure 8, la couche active comportant les semi-conducteurs donneur et accepteur est déposée sur une anode transparente à haut travail de sortie (un oxyde d'indium-étain ITO) sur un substrat de verre ou de plastique. Le tout est ensuite recouvert par une cathode métallique (aluminium ou calcium). Une couche de matériau transporteur de trous (par exemple du PEDOT:PSS) est rajoutée sur l'ITO pour améliorer le travail de sortie de l'anode.

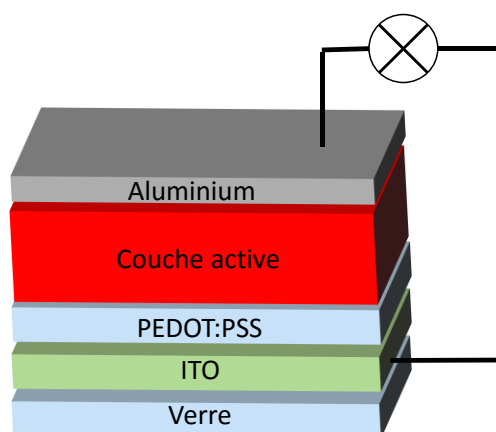


Figure 8 : Architecture d'une cellule organique standard.

- Cellules solaires bicouches

Les premières cellules solaires sont composées d'un matériau donneur recouvert par un matériau accepteur selon une structure en bicouche présentée sur la figure 9. La première cellule bicouche a été réalisée par Tang en 1986.<sup>9</sup> L'inconvénient majeur de cette structure réside dans le fait que seuls les excitons générés à une distance maximale de 20 nm de l'interface sont dissociés et peuvent donc générer du courant.<sup>30,31</sup> Tous les autres photons absorbés à une distance supérieure de l'interface

seront perdus. Il faut donc diminuer les épaisseurs des couches actives ce qui réduit leur capacité d'absorption.



Figure 9 : Structure bicouche.

- Cellules solaires à hétérojonction volumique

Pour résoudre le problème d'épaisseur de la couche active un concept d'hétérojonction volumique a été développé.<sup>13</sup> Une hétérojonction volumique est un mélange de semi-conducteurs donneurs et accepteurs formant un double réseau interpénétré présentant une séparation de phase à une échelle inférieure à la distance de diffusion de l'exciton (10 – 20 nm). Un exemple de cellule à hétérojonction volumique est représenté figure 10. Cette nouvelle architecture a permis d'augmenter l'aire de l'interface donneur-accepteur, ce qui contribue à augmenter l'efficacité des cellules solaires.<sup>35</sup> Idéalement la couche active doit présenter un gradient, le semi-conducteur donneur est relié seulement à l'anode et le semi-conducteur accepteur uniquement à la cathode. Dans ce type de mélange toute la couche active participe à la conversion photovoltaïque. Cette nouvelle architecture permet d'augmenter l'épaisseur de la couche active et donc d'améliorer sa capacité d'absorption des photons. Les hétérojonctions volumiques sont généralement obtenues par co-déposition du mélange donneur-accepteur constitué soit de petites molécules, de petites molécules en mélange avec des polymères ou de polymères. Les meilleures performances pour de tels dispositifs se situent autour de 10 %.<sup>36,37</sup>

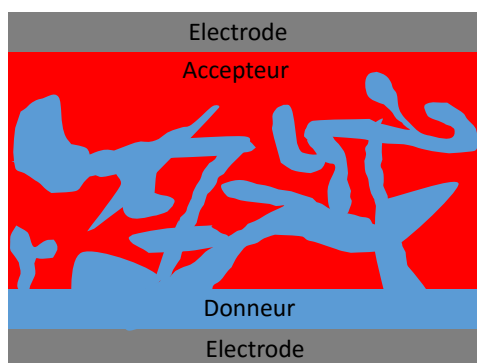


Figure 10 : Structure à hétérojonction volumique.

- Cellules solaires nanostructurées

Malgré les progrès réalisés dans le contrôle de la morphologie des hétérojonctions volumiques en utilisant des méthodes appropriées et en optimisant les paramètres de dépôts, la nature aléatoire du processus de séparation de phase des mélanges donneurs-accepteurs révèle certaines limitations. Le degré de séparation de phase dépend fortement des interactions moléculaires et des conditions de mise en œuvre. Des domaines non reliés aux électrodes peuvent se former pendant la séparation de phase ce qui forme des zones de recombinaison et limitera le transport des charges. En raison du



manque d'études théoriques pour prédire la morphologie d'une hétérojonction volumique en fonction des conditions de mise en œuvre, il est nécessaire d'explorer de nouvelles méthodes pour contrôler la séparation de phase. Le concept de structure donneur-accepteur inter-digitée s'est développé comme structure idéale pour une hétérojonction volumique.<sup>31,38</sup> Un exemple de structure inter-digitée est représenté figure 11.

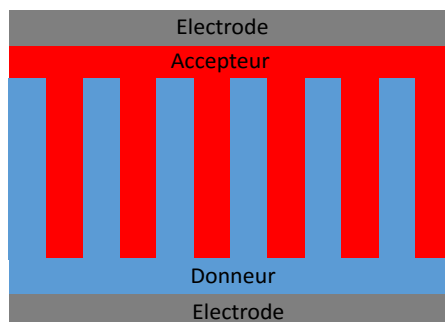


Figure 11 : Structure interdigitée.

Il s'agit de deux réseaux interpénétrés possédant des tailles de domaine de 20 nm de large reliés chacun à une électrode différente. Un exemple de réseau interpénétré est présenté sur la figure 12. Il correspond à des nanotiges de phtalocyanine de cuivre utilisées en tant que donneur sur lesquelles est déposé du perylenetetracarboxylique bis-benzimidazole en tant qu'accepteur. Le rendement de conversion obtenu dans cette configuration est de 2,7 %, ce qui est plus élevé qu'en utilisant une structure planaire ( $\eta = 1,1 \%$ ).<sup>39</sup>

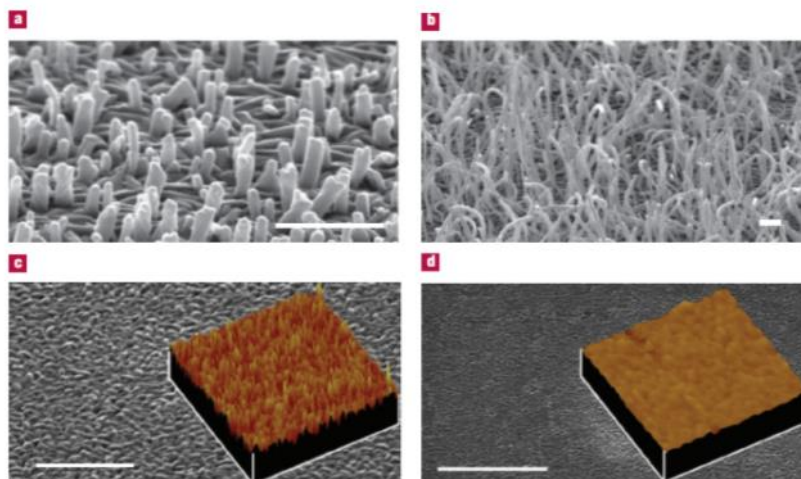


Figure 12 : Image SEM et AFM de nanotige de CuPc sur une électrode d'ITO.<sup>39</sup>

Une autre stratégie pour développer des réseaux nanostructurés consiste à utiliser des copolymères à blocs, représentés sur la figure 13, en combinant un bloc donneur et un bloc accepteur.<sup>40-44</sup> Cependant, les réseaux nanostructurés sont encore difficiles à fabriquer et les efficacités restent plus faibles que les cellules à hétérojonction volumique.

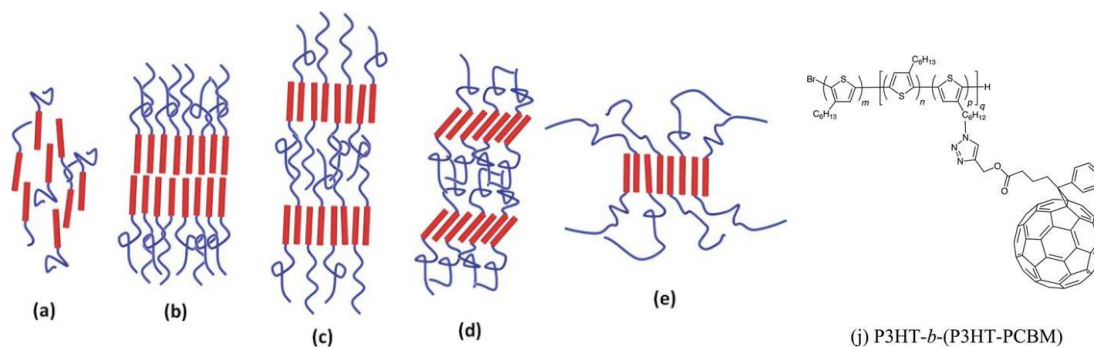


Figure 13 : Copolymères di-bloc.

- Cellules solaires inverses

Les cellules solaires standard utilisent comme électrode supérieure une cathode métallique à faible travail de sortie (Ca ou Al), cependant, cette architecture présente des problèmes de stabilité du dispositif. En effet, le faible travail de sortie du métal rend l'électrode facilement oxydable par l'air ambiant ce qui facilite la diffusion de l'oxygène dans la couche active et provoque des dégradations. Les cellules solaires inverses possèdent le même empilement que les cellules solaires standard mais ont un mouvement en porteurs de charges opposé. Grâce à cette structure, des métaux à haut travail de sortie (Au, Ag) peuvent être employés<sup>45</sup> stabilisant ainsi la cellule.<sup>46</sup> Dans ces dispositifs les interfaces entre les électrodes et la couche active doivent être adaptées. Par exemple l'interface entre l'électrode d'ITO et la couche active peut être modifiée par l'ajout d'une couche qui transporte les électrons : Ca,<sup>47</sup> ZnO,<sup>48</sup> TiO<sub>2</sub>,<sup>49</sup> de polyéthylèneimine (PEI)<sup>50</sup>... L'interface entre l'électrode supérieure et la couche active est quant à elle modifiée par l'ajout d'une couche qui transporte les trous (MoO<sub>3</sub>,<sup>47</sup> WO<sub>3</sub>,<sup>51</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>52</sup> PEDOT:PSS<sup>53</sup>...). Grâce à cette nouvelle architecture la stabilité des cellules solaires à base de poly(3-hexylthiophène)-PC<sub>61</sub>BM a été améliorée. On observe seulement 20 % de perte d'efficacité au bout de 40 jours lorsque la cellule non encapsulée est stockée à l'air contre une dégradation totale en 4 jours avec une structure standard.<sup>54</sup>

D'autres stratégies sont possibles pour stabiliser les cellules solaires organiques comme l'encapsulation<sup>55,56</sup> qui permet d'éviter la pénétration de l'oxygène et de l'eau dans la couche active ou la réticulation de la couche active<sup>57-59</sup> pour figer la morphologie du réseau donneur-accepteur (autre cause de dégradation).

### c) Cellules photovoltaïques organiques multi-jonctions

Les rendements maximaux de conversion photovoltaïque pour des cellules solaires organiques se situent actuellement autour de 10 %. Une limite majeure des cellules solaires simple jonction est la diminution du photo-potential due à la thermalisation des porteurs de charges créées lorsqu'un photon d'énergie supérieure à la largeur de bande des matériaux de la couche active est absorbé.<sup>60</sup> La limite théorique d'efficacité pour une cellule organique simple jonction a été estimée entre 20 et 24 %.<sup>61</sup> Une manière de réduire ce problème et d'augmenter les rendements de conversion est de réaliser des cellules solaires multi-jonctions. De Vos a montré sur des matériaux inorganiques que l'empilement de plusieurs cellules solaires en séries permettait d'augmenter la limite de Shockley-Queisser de 30 % pour une cellule simple jonction à 42 % pour une cellule double-jonctions et 53 % pour une cellule triple jonctions.<sup>62,63</sup> Ce principe a été appliqué aux cellules solaires organiques, ainsi,

en trouvant les couples de matériaux organiques donneurs-accepteurs adaptés, des efficacités entre 15 % et 20 % peuvent, d'après les modélisations, être atteintes pour des dispositifs à double jonctions plus couramment appelés architecture tandem.<sup>60,64</sup>

- Architecture des cellules solaires tandem

Une cellule solaire tandem se compose de deux sous-cellules contenant deux matériaux absorbants identiques ou différents reliées électriquement par une couche de recombinaison qui doit être transparente. Cette connexion électrique est en générale faite en série car il s'agit du montage le plus simple à réaliser.<sup>65</sup> Comme dans le cas des cellules solaires simple jonction, il existe deux architectures possibles pour les cellules solaires tandem : l'architecture standard et l'architecture inverse. Ces deux exemples d'architectures tandem sont représentés sur la figure 14.

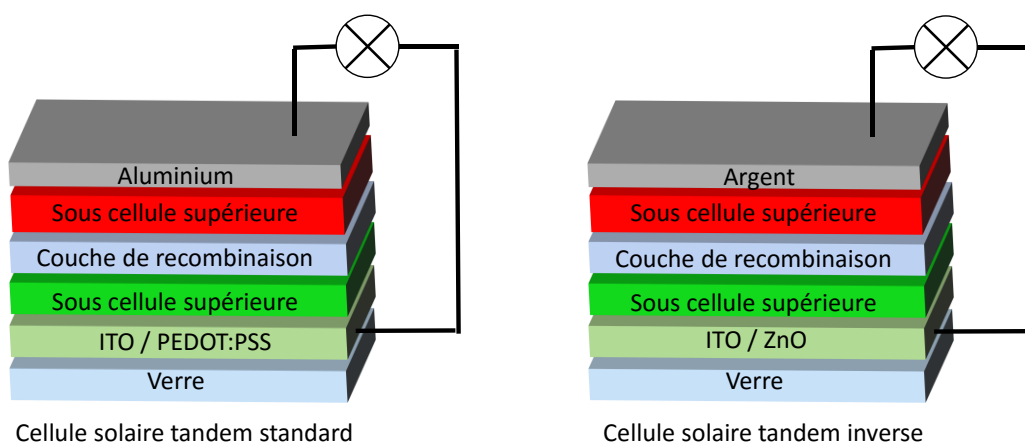


Figure 14 : Structure d'une cellule solaire tandem standard et d'une cellule solaire tandem inverse.

Le principe de fonctionnement des cellules tandem en série est identique aux cellules solaires simple jonction. Dans ce type de dispositif, chaque sous-cellule va absorber des photons du soleil et générer des porteurs de charges. La seule différence concerne la collecte des porteurs de charges : dans l'architecture standard, les trous générés par la cellule inférieure seront collectés par l'électrode d'ITO et les électrons seront recueillis par la couche de recombinaison, les trous de la cellule supérieure iront se recombiner avec les électrons dans la couche de recombinaison et les électrons de la couche supérieure seront collectés par l'électrode métallique. Dans le cas d'une architecture inverse, les porteurs de charges migrent dans le sens opposé à celui décrit précédemment. La couche de recombinaison doit donc être composée de deux matériaux, un transporteur de trous et un transporteur d'électrons. En général ces matériaux sont le PEDOT : PSS et le ZnO.<sup>66,67</sup>

Les deux cellules étant connectées en série, selon les lois de Kirchhoff, la densité de courant en court-circuit ( $J_{SC}$ ) du dispositif tandem sera limitée par la  $J_{SC}$  de la plus faible sous-cellule alors que la tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) du dispositif sera la somme des  $V_{OC}$  des deux sous-cellules. Un des avantages des dispositifs tandem réside dans la possibilité d'utiliser deux matériaux absorbants différents (un dans chaque sous cellule). Il sera donc possible de combiner un matériau à grande largeur de bande interdite et un matériau à faible largeur de bande interdite ayant une absorption complémentaire pour couvrir plus efficacement le spectre d'émission du soleil. Ainsi, les photons non absorbés par la première couche active peuvent être absorbés par la seconde couche active. Dans le

but d'accroître au maximum cette absorption de photons, il est possible d'empiler encore plus de couches pour faire des cellules solaires multi-jonctions.

#### d) Fabrication de la couche active

La couche active est constituée du donneur et de l'accepteur et comme il a été vu précédemment, la couche active peut être une bicouche ou une hétérojonction volumique. Dans le cas d'une architecture bicouche, la couche active peut être déposée par évaporation sous vide ou par dépôt par voie liquide (enduction par centrifugation, enduction par trempage, impression jet d'encre...). Dans le cas d'une architecture à hétérojonction volumique, la voie liquide est obligatoire pour obtenir une morphologie optimale et un double réseau interpénétré comportant des domaines de 5 à 20 nm. En laboratoire le processus le plus utilisé est l'enduction par centrifugation. Plusieurs paramètres peuvent influencer la morphologie de la couche active :

- Matériaux :
  - o Polymères, petites molécules, fullerène...
  - o Masse molaire, polydispersité, régiorégularité, interactions intermoléculaires, pureté, cristallinité...<sup>68-72</sup>
- Ratio donneur : accepteur
- Solvants :
  - o Température d'ébullition, viscosité, pouvoir solubilisant...<sup>73</sup>
- Conditions de dépôt
  - o Vitesse de rotation, temps de rotation, accélération, temps de séchage ...
  - o Température de déposition
- Additifs<sup>74</sup>
- Epaisseur de la couche active
- Traitement post déposition
  - o Recuit thermique (température, temps ...) <sup>75</sup>
  - o Recuit par solvant (nature du solvant, temps...) <sup>76</sup>

Les paramètres de fabrication varient énormément en fonction de la nature des matériaux de la couche active. Pour obtenir des performances élevées il faudra donc optimiser rigoureusement tous ces paramètres.

### 3. Caractérisation électronique d'une cellule photovoltaïque

#### a) Rendement de conversion photovoltaïque ( $\eta$ )

Les performances des cellules photovoltaïques peuvent être mesurées à partir des caractéristiques courant-tension dans le noir et sous éclairage. Un exemple de caractéristiques courant-tension est présenté sur la figure 15.

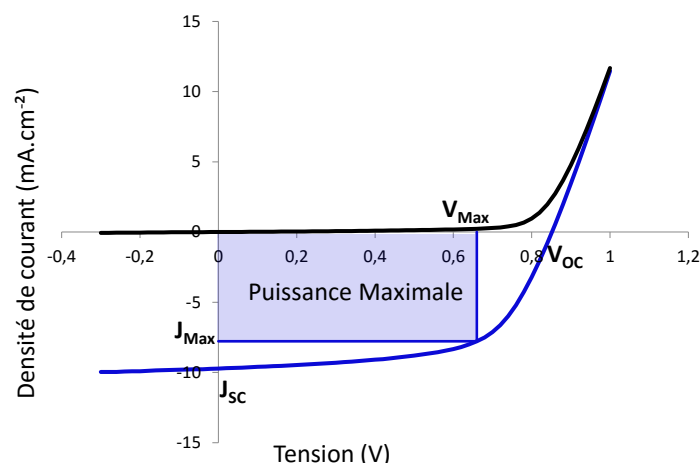


Figure 15 : Caractéristiques d'une cellule photovoltaïque dans le noir (noir) et sous illumination (bleu).

Dans le noir la cellule ne génère pas de courant. Sous illumination la cellule produit un courant, à chaque tension de fonctionnement, une puissance peut être calculée à partir de l'aire sous la courbe courant-tension. Au point de fonctionnement ( $J_{\max}$ ,  $V_{\max}$ ) la cellule délivre le maximum de sa puissance. Le rendement de conversion photovoltaïque peut alors être décrit selon la formule suivante<sup>31,77</sup> :

$$\eta = \frac{FF \times V_{OC} \times J_{SC}}{P_{in}}$$

Ou FF correspond au facteur de forme,  $V_{OC}$  à la tension en circuit ouvert,  $J_{SC}$  la densité de courant en court-circuit et  $P_{in}$  la puissance incidente.

La lumière incidente est standardisée à 100 mW.cm<sup>-2</sup> ou 1,00 Sun, sous AM 1,5 ce qui correspond au spectre solaire en tenant compte de l'atmosphère terrestre et d'un angle d'incidence de 48,2° à une température de 25°C. Pour corriger l'écart entre la réponse spectrale de la lampe et le spectre solaire un facteur de décalage spectral appelé « mismatch factor » doit être mesuré, cependant, dans la littérature il n'est généralement pas mentionné. Dans le travail présenté ici, sauf lorsque ceci est indiqué, toutes les mesures ont été réalisées dans ces conditions, cependant le facteur de décalage spectral n'a pas été mesuré. Des cellules solaires DSSC ont été mesurées dans ces conditions sur l'appareil de mesure utilisé dans cette étude, puis ont ensuite été mesurées sur une autre plateforme de mesure à l'université de Limoges et les résultats obtenus ont montré une bonne cohérence.

### b) Tension en circuit ouvert

La tension en circuit ouvert correspond à la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans la cellule. Elle est directement reliée (corrélable) à la différence de niveaux d'énergie de la HOMO du semi-conducteur donneur et de la LUMO du semi-conducteur accepteur.<sup>78,79</sup> Les interfaces aux électrodes peuvent également affecter la  $V_{OC}$ <sup>31</sup>, pour éviter ces pertes de charges des traitements de surface (Plasma, UV ozone...) ou l'ajout de couches intermédiaires entre l'électrode et la couche active peuvent être utilisés. A l'anode la couche qui transporte les trous la plus utilisée est le poly(éthylènedioxythiophène) dopé au polystyrène-sulfonate (PEDOT :PSS)<sup>80</sup>. A la cathode, les couches qui transportent les électrons les plus utilisées sont le fluorure de lithium (LiF) ou le calcium.<sup>81,82</sup>

c) Densité de courant en court-circuit

La densité de courant en court-circuit correspond à la densité de courant fournie lorsqu'une tension nulle est appliquée. Elle est proportionnelle à la densité de porteurs de charges photo-générés et à la mobilité des porteurs du semi-conducteur. On peut la calculer selon la formule :<sup>31</sup>

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

Avec n la densité de porteurs de charges, e la charge élémentaire,  $\mu$  la mobilité des porteurs libres, E le champ électrique interne, S la surface de la cellule.

La mobilité des porteurs de charges est un paramètre important qui contrôle la densité de courant en court-circuit. Cette densité de courant est directement reliée à la mobilité des porteurs de charges dans les semi-conducteurs organiques mais également à la structuration et à la morphologie du mélange.<sup>31,34,35</sup>

n correspond au nombre de photons absorbés si l'efficacité de conversion de photons en charge est de 100%. Cette efficacité de conversion peut être obtenue par des expériences d'IPCE (Incident Photon to Current Efficiency). Il s'agit de mesurer le nombre d'électrons collectés par rapport au nombre de photons incidents à une longueur d'onde donnée. L'IPCE est calculé selon la formule suivante :<sup>83</sup>

$$IPCE(\lambda) = \frac{J_{sc}}{P_{in} \times \lambda} \times \frac{hc}{e}$$

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde des photons incidents.

d) Facteur de forme

Le facteur de forme est défini par la formule suivante :<sup>84</sup>

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

Le facteur de forme est déterminé par le nombre de porteurs de charges collectés aux électrodes à différentes tensions de fonctionnement. En effet, au sein de la couche active il y a une compétition entre le transport des charges et leur recombinaison. Cette compétition peut être visualisée par la différence entre le temps de transit  $t_{tr}$  des charges dans la couche active et le temps de vie des porteurs de charges  $\tau$ . Ce temps de transit est le rapport entre la distance de migration des charges (d) et la mobilité des charges ( $\mu$ ) en fonction du champ interne de la cellule (E):

$$t_{tr} = \frac{d}{\mu \times E}$$

Afin de maximiser l'extraction des charges, il faut donc avoir  $t_{tr} \ll \tau$ , d'où la nécessité d'avoir des mobilités élevées.<sup>85</sup> Enfin, les résistances de séries doivent être minimisées pour augmenter le facteur de forme.<sup>77</sup>

## 4. Matériaux organiques composant la couche active

Les matériaux organiques de la couche active d'une cellule solaire doivent posséder des propriétés cruciales pour pouvoir être utilisés dans des cellules solaires organiques. Ils doivent absorber dans le domaine d'émission du soleil, créer des charges et les transporter aux électrodes et être facilement mis en œuvre.

### a) Contrôle des niveaux des orbitales frontières des semi-conducteurs organiques

Comme il a été vu dans la partie 2.a le transfert d'électron entre l'orbitale LUMO de l'accepteur et l'orbitale LUMO du donneur n'est possible dans la pratique que s'il y a une différence énergétique d'environ  $0,3 \text{ eV}^{32}$  entre les deux orbitales LUMO. De plus, le polymère doit posséder une orbitale HOMO la plus basse possible pour maximiser la tension en circuit ouvert du dispositif photovoltaïque. Enfin, les largeurs de bande interdite des matériaux doivent être optimisées pour absorber un maximum de photons. Un schéma résumé des niveaux énergétiques d'une cellule solaire organique est représenté sur la figure 16.

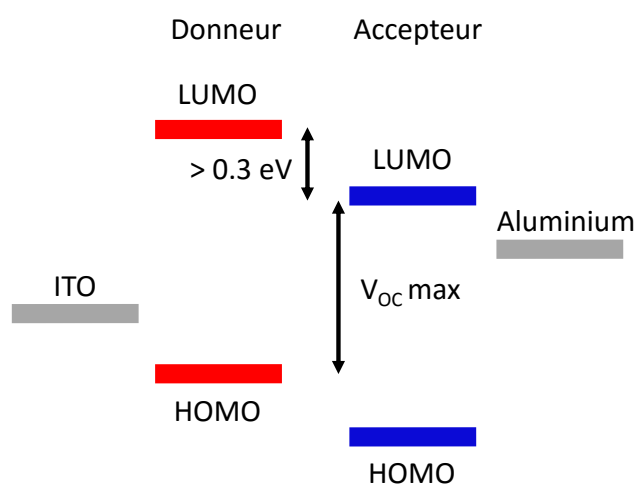


Figure 16 : Corrélation entre les niveaux énergétiques et la  $V_{oc}$  d'une cellule solaire organique.

Il existe plusieurs façons de contrôler les niveaux des orbitales frontières des matériaux semi-conducteurs. La rigidification de la chaîne conjuguée principale, la modification des angles de torsion, l'introduction de groupements conjugués latéraux électro-donneurs ou électroattracteurs, la modification du caractère quinoïde dans la chaîne principale par rapport au caractère aromatique, sont des méthodes couramment utilisées pour faire varier la largeur de bande interdite et les niveaux des orbitales frontières des matériaux  $\pi$ -conjugués.<sup>86</sup>

Cependant, l'approche la plus efficace pour modifier les niveaux des orbitales frontières des matériaux  $\pi$ -conjugués est d'alterner des unités riches en électrons et des unités pauvres en électrons le long de la chaîne conjuguée principale créant une architecture appelée « donneur-accepteur » ou encore « push-pull ». <sup>87</sup> Lorsque ces deux types d'unités sont combinés il se crée une hybridation des orbitales moléculaires menant à une modification importante des orbitales

frontières du semi-conducteur organique. L'hybridation des orbitales frontières est représentée figure 17.

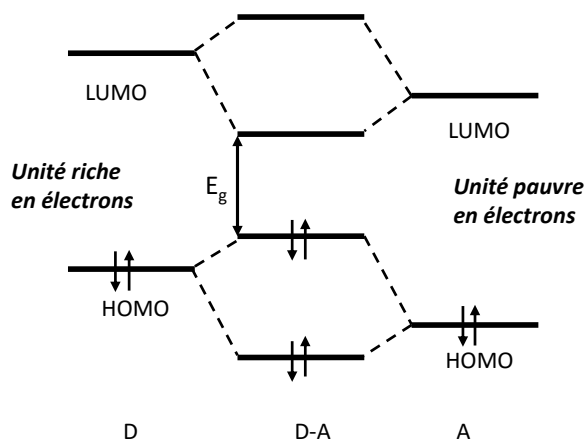


Figure 17 : Hybridation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO dans un copolymère donneur – accepteur.

Généralement, le niveau de l'orbitale HOMO du semi-conducteur est déterminé par l'unité riche en électrons alors que le niveau de l'orbitale LUMO est déterminé par l'unité pauvre en électrons.<sup>88</sup> Cette stratégie est encore aujourd'hui la plus utilisée pour moduler les niveaux des orbitales frontières et ainsi concevoir de nouveaux semi-conducteurs organiques  $\pi$ -conjugués.<sup>77,89,90</sup> Dans les deux prochaines parties, quelques exemples d'unités riches en électrons et d'unités pauvres en électrons utilisées dans les polymères  $\pi$ -conjugués de type p seront détaillés.

### b) Unités riches en électrons

Pour concevoir une unité riche en électrons appropriée il faut contrôler son potentiel d'ionisation qui présente un effet important sur le niveau de l'orbitale HOMO du semi-conducteur organique. Les unités  $\pi$ -conjuguées fusionnées sont généralement utilisées car elles permettent non seulement de contrôler les propriétés électroniques mais aussi améliorent les interactions moléculaires de  $\pi$ -stacking et les mobilités des porteurs de charges.<sup>91</sup>

- Pontage par un atome de carbone

La première stratégie pour fusionner deux cycles aromatiques est de les ponter par un atome de carbone.<sup>92</sup> La figure 18 présente les unités fusionnées fluorène, cyclopentadithiophène (CPDT) et indacenodithiophène (IDT) riches en électrons.

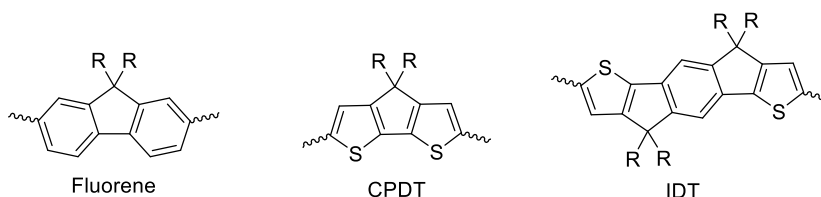


Figure 18 : Trois unités riches en électrons : le fluorène, le CPDT et l'IDT.

Le fluorène est l'unité historiquement utilisée dans les premières diodes électroluminescentes émettant la couleur bleu.<sup>93</sup> C'est l'unité riche en électrons la plus connue utilisée dans les polymères  $\pi$ -conjugués de type p grâce à la mobilité élevée des porteurs de charges et son coefficient



d'absorption élevé.<sup>94-96</sup> De plus, la fusion des deux cycles benzéniques ainsi que la présence des chaînes alkyles permettent de réduire la gêne stérique et d'obtenir une unité planaire favorisant les interactions de type  $\pi$ -stacking. Grâce à ses deux cycles benzéniques le fluorène a un pouvoir électro-donneur faible,<sup>97</sup> par conséquent les polymères à base de fluorène ont un niveau HOMO autour de -5,5 eV et permettent d'obtenir des  $V_{oc}$  autour de 1 V.<sup>96,98-102</sup> Cependant ces polymères présentent une large bande interdite ce qui limite la gamme d'absorption. Le changement des cycles benzènes du fluorène par des cycles thiophènes, créant ainsi l'unité cyclopentadithiophène (CPDT), permet d'augmenter le pouvoir donneur d'électrons de l'unité,<sup>91</sup> de diminuer la bande interdite à environ 1,5 eV et donc d'augmenter le domaine d'absorption de l'unité riche en électrons.<sup>103</sup> Un exemple d'utilisation de ces deux unités riches en électrons est décrit dans la figure 19, les résultats en dispositifs photovoltaïques sont répertoriés dans le tableau 1. Des densités de courant plus élevées sont alors obtenues pour les polymères comportant l'unité CPDT mais le caractère riche en électrons du CPDT fait augmenter le niveau énergétique de l'orbitale HOMO et donc contribue à diminuer la tension en circuit ouvert.<sup>104-106</sup>

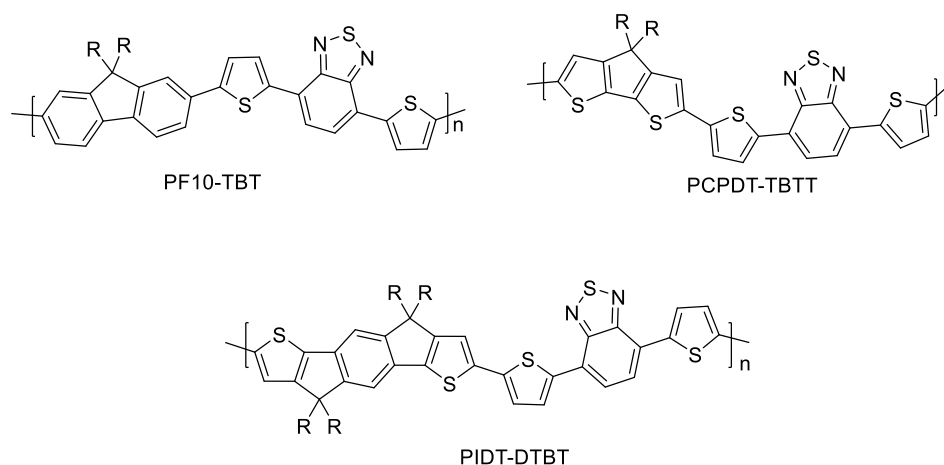


Figure 19 : Exemples de polymères à base de fluorène, de CPDT et d'IDT.

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
PF10-TBT	PC <sub>61</sub> BM	1,99	-	-	1,00	7,7	0,54	0,36	4,20	<sup>101</sup>
PCPDT-TBTT	PC <sub>71</sub> BM	1,50	-4,89	-3,39	0,56	12,9	0,51	-	3,80	<sup>106</sup>
PIDT-DTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,68	-5,24	-3,10	0,82	13,3	0,57	0,04	6,17	<sup>107</sup>

Tableau 1 : Caractéristiques photovoltaïques des polymères à base de fluorène, de CPDT et d'IDT en cellules solaires.

La comparaison entre le fluorène et le CPDT permet d'arriver à la conclusion qu'une unité riche en électrons ayant un pouvoir électro-donneur entre le fluorène et le CPDT serait idéale pour obtenir un niveau HOMO bas en énergie et une faible largeur de bande. Pour moduler ces paramètres, il est possible de combiner des cycles benzènes et des cycles thiophènes, l'unité indacenodithiophène (IDT) a alors été développée.

L'IDT possède l'avantage d'avoir une plus grande délocalisation des électrons  $\pi$  grâce à ses cinq cycles aromatiques ce qui permet d'avoir à la fois une plus grande longueur de conjugaison et un plus faible désordre et donc d'améliorer la mobilité des porteurs de charges.<sup>108</sup> Des rendements de conversion photovoltaïque autour de 6 % sont obtenus avec le PIDT-DTBT avec des  $J_{sc}$  atteignant 13 mA.cm<sup>-2</sup> et des  $V_{oc}$  autour de 0,82 V.<sup>107</sup>

- Pontage par un cycle conjugué

La deuxième possibilité pour fusionner deux cycles aromatiques est d'utiliser un pont  $\pi$ -conjugué, les unités telles que le benzodithiophène<sup>109-112</sup> (BDT, BnTD...) et ses isomères de position se sont alors développées. Cette modification permet d'augmenter la rigidification de l'unité riche en électrons et diminue la dégradation par photo-oxydation des chaînes alkyles du lien ponté.<sup>46</sup> La figure 20 présente les monomères BDT et BnTD. Un exemple de polymère comportant l'unité BnDT est présenté figure 21.

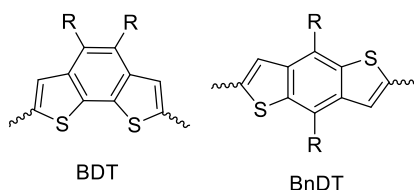


Figure 20 : Unités riches en électrons BDT, BnDT et IDT.

Le benzodithiophène présente l'avantage de pouvoir être substitué par des chaînes alkyles dans le plan des cycles aromatiques ce qui favorise les interactions de type  $\pi$ -stacking. De plus, les unités latérales thiophènes diminuent la gêne stérique avec les unités adjacentes pauvres en électrons, ce qui favorise la planéité de l'ensemble de la chaîne du polymère. Les efficacités en cellules solaires des polymères à base de BnDT sont légèrement améliorées avec des  $V_{oc}$  autour de 0,8 V, des  $J_{sc}$  dépassant  $9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et des rendements de conversion photovoltaïque entre 4 et 6 %.<sup>110,111,113</sup>

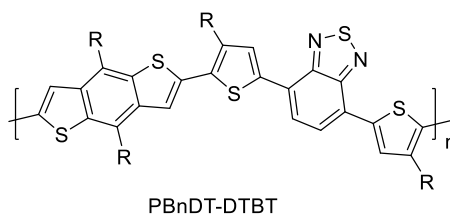


Figure 21 : Exemple de polymère à base de BnDT.

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
PBnDT-DTBT	PC <sub>61</sub> BM	1,70	-5,26	-2,96	0,81	9,70	0,55	0,12	4,31	<sup>110</sup>

Tableau 2 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec un polymère à base de BnDT.

Une autre stratégie pour augmenter le nombre de cycles aromatiques fusionnés est de remplacer le benzène par une unité naphthalène. Le naphthalène étant plus électro-déficient que le benzène, les polymères à base de naphthodithiophène (NDT1, NDT2), montrés figure 22, auront des niveaux énergétiques HOMO plus bas.<sup>114,115</sup>

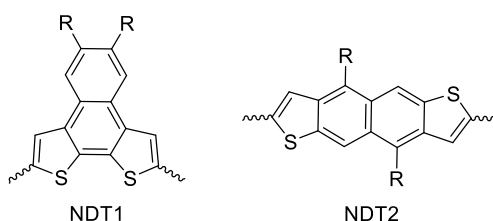


Figure 22 : Unités riches en électrons à base de naphthalène.

La figure 23 montre l'incorporation des unités BDT et NDT dans des polymères  $\pi$ -conjugués. Les résultats en dispositifs photovoltaïques sont présentés dans le tableau 3. Le polymère à base de NDT (PNDTDPP) grâce à son niveau HOMO plus bas conduit à une  $V_{oc}$  plus grande que celle obtenue avec le polymère à base de BDT (PBDTDPP). De plus, grâce à des mobilités plus importantes, des  $J_{sc}$  autour de  $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  sont obtenues, ce qui permet d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque de 5,37 % alors que le PBDTDPP ne permet pas de dépasser 3 % d'efficacité.<sup>115</sup>

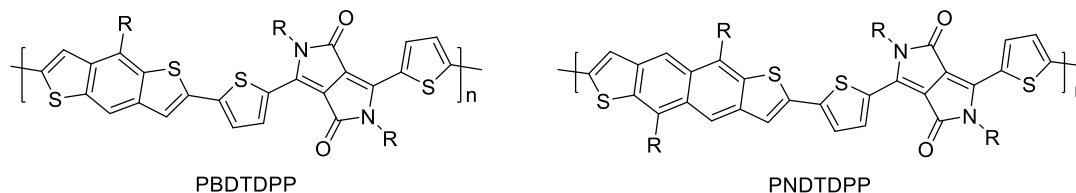


Figure 23 : Exemples de polymères à base de BDT et de NDT.

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
PBDTDPP	PC <sub>71</sub> BM	1,32	-5,16	-3,60	0,67	8,63	0,50	0,09	2,91	<sup>115</sup>
PNDTDPP	PC <sub>71</sub> BM	1,36	-5,33	-3,74	0,77	11,89	0,59	0,09	5,37	<sup>115</sup>

Tableau 3 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à base de BDT et de NDT.

- Pontage par un hétéroatome

Une autre approche pour moduler le pouvoir électro-donneur consiste à changer un ou plusieurs atomes spécifiques de l'unité riche en électrons.<sup>116</sup> De plus, la modification de l'atome pontant permet d'améliorer la stabilité photochimique des unités.<sup>46</sup> Ainsi plusieurs nouvelles unités ont été développées et sont présentées en figure 24.

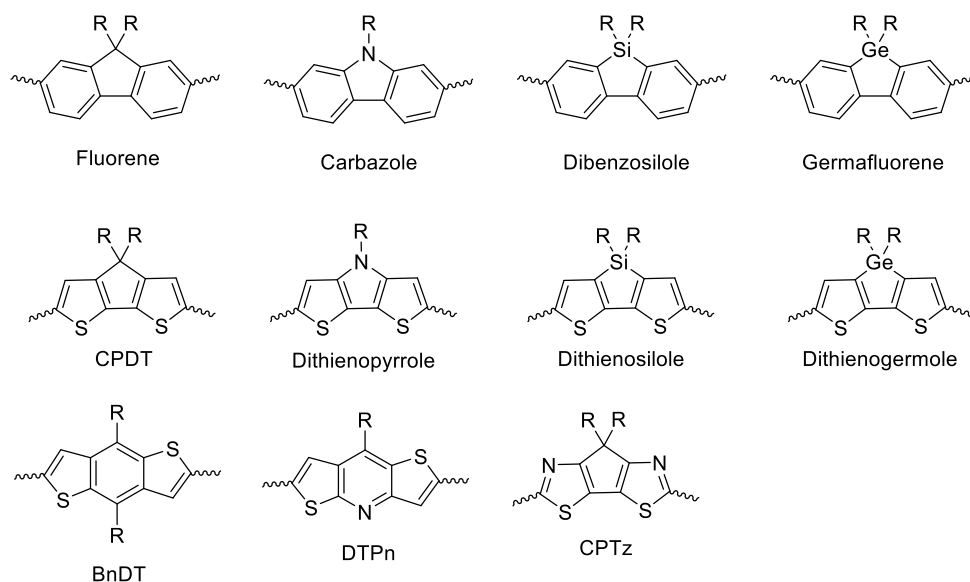


Figure 24 : Exemples de variations d'atomes spécifiques des unités fluorène, CPDT et BnDT.

Le carbone ponté du fluorène a été remplacé par l'azote, le silicium ou le germanium pour donner respectivement le carbazole, le dibenzosilole et le germafluorène. L'ajout de l'azote permet d'augmenter la densité électronique de l'unité carbazole et donc d'augmenter légèrement le niveau HOMO tout en augmentant les propriétés de transport.<sup>117</sup> Des exemples de polymères à base de

carbazole, dibenzosilole et germafluorène sont représentés sur la figure 25, leurs caractéristiques en dispositif photovoltaïque sont regroupées dans le tableau 4. Ainsi le polymère à base de carbazole PCDTBT permet d'atteindre des efficacités de 7,5 % avec des  $J_{sc}$  autour de  $12,4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et des  $V_{oc}$  autour de  $0,9 \text{ V}$ .<sup>118</sup> Le remplacement du carbone par le silicium a un effet sur le pouvoir électro-donneur du dibenzosilole ; une amélioration de la mobilité des trous est observée.<sup>119</sup> Des valeurs de  $J_{sc}$  légèrement plus élevées sont alors obtenues ( $9,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) en cellules solaires pour les polymères à base de dibenzosilole (PSiF-DBT), avec une  $V_{oc}$  autour de  $0,9 \text{ V}$  et des rendements d'environ 5 %.<sup>119</sup> L'utilisation du germanium qui possède un rayon atomique plus grand que celui du carbone ou du silicium permet de conserver les propriétés du germafluorène identiques à celles du dibenzosilole. Cependant les performances obtenues avec des polymères à base de germafluorène sont en dessous des 3 % ce qui reste plus faible qu'avec les polymères à base de dibenzosilole.<sup>120</sup>

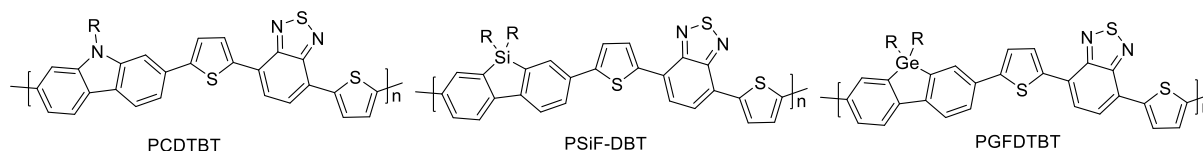


Figure 25 : Polymères à base de carbazole, dibenzosilole, germafluorène.

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
PCDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,88	-5,50	-3,60	0,88	12,40	0,68	0,12	7,50	118,121
PSiF-DBT	PC <sub>60</sub> BM	1,82	-5,39	-	0,90	9,50	0,51	0,15	5,40	119
PGFDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,79	-5,58	-3,91	0,79	6,9	0,51	-	2,80	120

Tableau 4 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à base de carbazole, dibenzosilole, germafluorène.

De même le carbone ponté du CPT a été remplacé par un atome d'azote, de silicium ou de germanium pour donner respectivement le dithienopyrrole, le dithienosilole et le dithienogermole.<sup>122</sup> L'atome de silicium, plus volumineux que l'atome de carbone, et la liaison C-Si, plus longue que la liaison C-C, modifie la géométrie du dithienosilole et permettent de meilleures interactions de type  $\pi$ -stacking entre les molécules. Cela augmente la cristallinité en film du polymère à base de dithienosilole (Si-PCPDTBT) par rapport à son homologue à base de CPDT (C-PCPDTBT), représentés sur la figure 26, augmentant ainsi les mobilités électroniques des trous et des électrons.<sup>123-125</sup> Les rendements de conversion photovoltaïque regroupés dans le tableau 5, sont améliorés pour atteindre 5,9 % (contre 2,7 % pour le C-PCPDTBT).<sup>126</sup> De façon similaire le dithienogermole et le dithienopyrrole ont été polymérisés pour donner respectivement le PGFDTBT et le PDTPT-C5. Cependant, les rendements de conversion photovoltaïque sont plus faibles (1,21 % et 2,80 %) comparés à ceux obtenus avec leurs analogues dithienosilole et CBDT.<sup>127,128</sup>

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
C-PCPDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,25	-	-	0,37	15,5	0,48	0,17	2,70	126
Si-PCPDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,37	-	-	0,57	17,3	0,31	0,17	5,90	126
PDTPBT-C5	PC <sub>61</sub> BM	1,43	-4,81	-3,08	0,54	11,9	0,44	0,12	2,80	128
DTG-BTA-H	PC <sub>71</sub> BM	-	-	-	0,61	4,68	0,43	0,25	1,21	127
P-Si	PC <sub>71</sub> BM	1,73	-5,65	-3,50	0,89	11,5	0,65	0,04	6,60	129
P-Ge	PC <sub>71</sub> BM	1,69	-5,60	-3,50	0,85	12,6	0,68	0,04	7,30	129

Tableau 5 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à base de CPDT, dithienopyrrole, dithienosilole et dithienogermole.

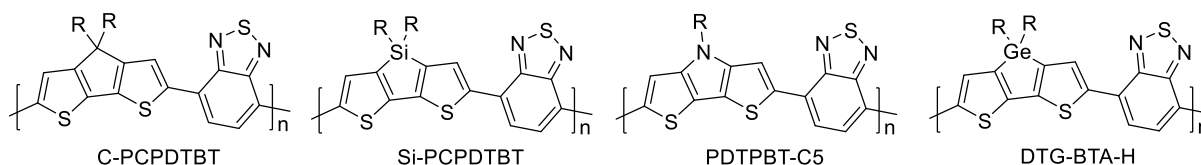


Figure 26 : Polymères à base de CPDT, dithienopyrrole, dithienosilole et dithienogermole.

Le dithienogermole et le dithienosilole ont été combinés au thienopyrrolodione pour former respectivement le P-Ge et le P-Si représentés sur la figure 27, leurs performances en dispositif photovoltaïque sont regroupées dans le tableau 5. La  $J_{SC}$  obtenue avec le P-Ge atteint  $12,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  contre  $11,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  avec le P-Si ce qui permet au P-Ge de donner un rendement de conversion photovoltaïque de 7,3 % contre 6,6 %.<sup>129</sup> L'utilisation de l'unité thienopyrrolodione à la place de l'unité benzothiadiazole a permis d'augmenter les tensions en circuit ouvert des dispositifs photovoltaïques obtenues avec les polymères P-Si et P-Ge au-dessus de 0,8 V. Il est donc important de choisir l'unité pauvre en électrons appropriée pour obtenir de bonnes performances en dispositifs photovoltaïques.

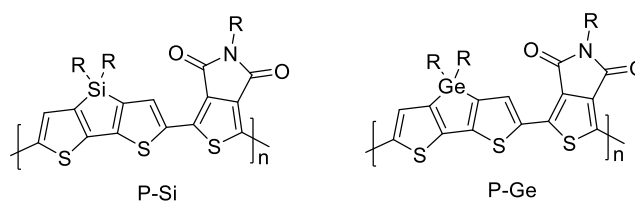
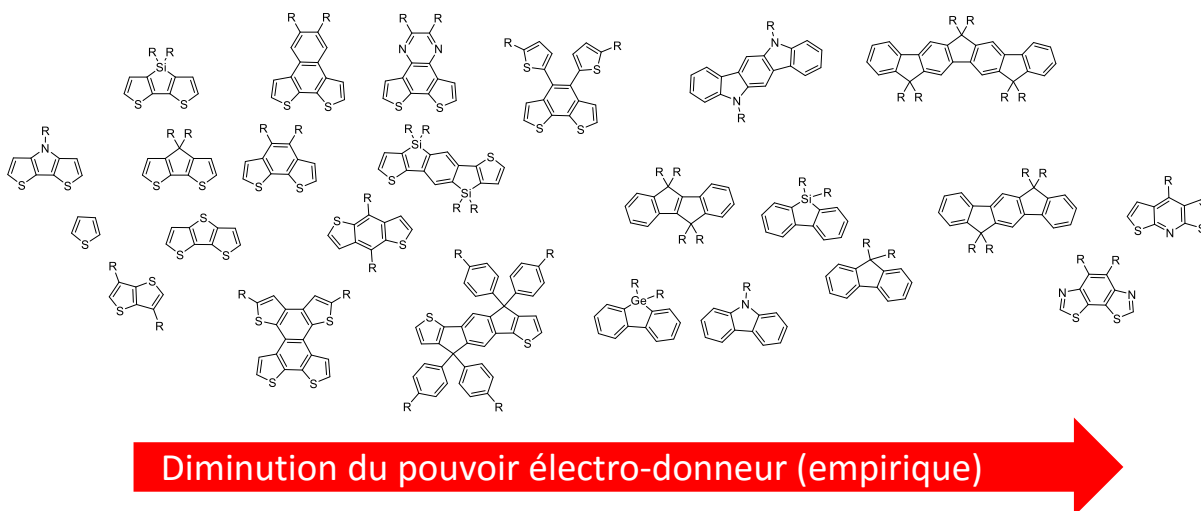


Figure 27 : Polymères à base de dithienosilole et dithienogermole.

Enfin, la figure 28 montre un graphique empirique du pouvoir électro-donneur des unités riches en électrons, cette tendance est obtenue à partir des potentiels d'oxydation et des bandes interdites des polymères avec une unité pauvre en électrons identique.<sup>77</sup> Cette tendance peut varier en fonction des substituants ajoutés sur les unités aromatiques (benzène, thiophène, chaînes alkyles linéaires, chaînes alkyles ramifiées...). Ces substituants devront être correctement choisis pour améliorer la solubilité du polymère, les interactions de type  $\pi$ -stacking, les mobilités électroniques, la délocalisation électronique...



Diminution du pouvoir électro-donneur (empirique)

Figure 28 : Classement empirique des unités riches en électrons en fonction de leur pouvoir électro-donneur.

c) Unités pauvres en électrons

Le choix de l'unité pauvre en électrons est aussi important que celui de l'unité riche en électrons pour contrôler les niveaux des orbitales frontières. Les unités pauvres en électrons les plus connues sont le benzothiadiazole (BTD)<sup>123,126,130</sup> et sa version avec des thiophènes, le dithienylbenzothiadiazole (DTBTD)<sup>101,102,121,123,131</sup> représentées figure 29.

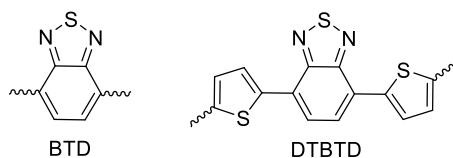


Figure 29 : Unités pauvres en électrons BTD et DTBTD.

Le BTD est très utilisé dans les polymères du fait de son fort pouvoir électro-accepteur, de sa très bonne stabilité,<sup>46</sup> de sa disponibilité commerciale et de ses deux atomes d'azote pouvant former des liaisons hydrogènes avec les unités adjacentes favorisant la planéité de la molécule. Comme vu dans la figure 25 et dans le tableau 4, le BTD copolymérisé avec le dithienosilole conduit à un polymère qui, employé en hétérojonction avec un fullerène, permet d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïque de 5,9 % avec de très bonnes densités de courant autour de  $17 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>126</sup>

L'ajout des deux thiophènes sur le DTBTD apporte des avantages supplémentaires. Tout d'abord les deux thiophènes permettent de réduire la gêne stérique avec les unités riches en électrons notamment les cycles benzéniques.<sup>89,123,132</sup> Les polymères adopteront des structures plus planaires améliorant ainsi les interactions de type  $\pi$ -stacking et la mobilité des porteurs de charges. Enfin, la substitution des thiophènes latéraux par des chaînes alkyles<sup>96</sup> ou des substituants<sup>132,133</sup> donneurs ou accepteurs permet d'améliorer la solubilité du polymère ou ses propriétés électroniques. La figure 30 montre deux polymères à base de DTBTD substitués ou non par des atomes de fluor, les résultats en dispositifs photovoltaïques obtenus avec ces deux polymères sont présentés dans le tableau 6.

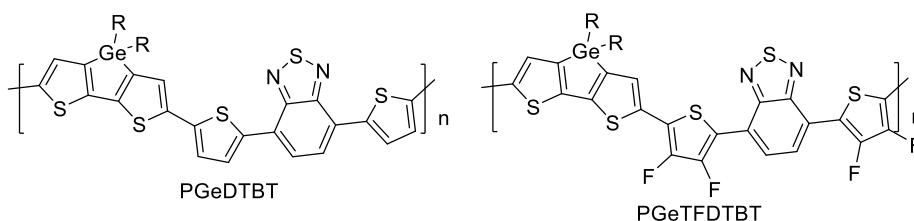


Figure 30 : Exemples de polymères à base de BDT et DTBTD.

Polymère	Accepteur	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$V_{\text{OC}}$ (V)	$J_{\text{SC}}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
PGeDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,57	-5,28	-	0,66	7,46	0,68	0,045	3,51	<sup>133</sup>
PGeTFDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,56	-5,50	-	0,71	13,41	0,57	0,045	5,47	<sup>133</sup>

Tableau 6 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à base de BTD, DTBTD.

L'ajout des atomes de fluor sur le DTBTD permet de presque doubler la valeur de  $J_{\text{SC}}$  obtenue avec ce polymère, cela s'explique par la plus forte tendance du PGeTFDTBT à s'agréger favorablement par rapport à son analogue non fluoré PGeDTBT.<sup>133</sup>

Le pouvoir électro-accepteur des unités BTd et DTBTd peut être modulé en remplaçant un atome spécifique. La figure 31 montre quelques variations possibles sur l'unité BTd. Les polymères comportant ces unités pauvres en électrons sont présentés sur la figure 32, leurs comportements en dispositifs photovoltaïques sont répertoriés dans le tableau 7.

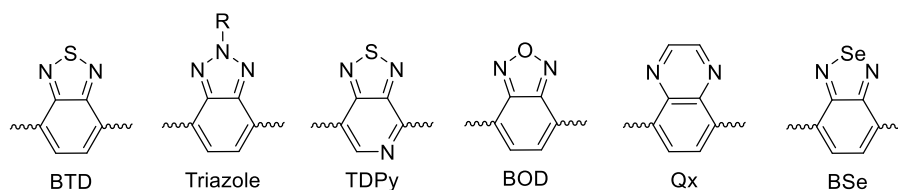


Figure 31 : Exemples de variations d'atomes spécifiques sur l'unité BTd.

Le remplacement de l'atome de soufre dans le BTd par l'atome d'azote créant ainsi l'unité triazole permet de réduire son pouvoir électro-accepteur. En conséquence le niveau de l'orbitale LUMO augmente ce qui aura tendance à élargir la bande interdite des polymères à base de triazole.<sup>134</sup> De plus l'atome d'azote central permet l'ajout d'une chaîne alkyle solubilisante supplémentaire. Le polymère à base de triazole (PBnDT-HTAZ) présente une bande interdite plus grande que son analogue à base de BTd (PBDT-hDTBT),<sup>135</sup> il collecte donc moins de photons. De plus la mobilité des trous  $\gamma$  est plus faible ( $3,34 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  contre  $1,23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), la  $J_{SC}$  est par conséquent légèrement inférieure ( $11,14 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  contre  $11,60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le PBDT-hDTBT).<sup>134,135</sup> De plus, son niveau énergétique HOMO plus élevé réduit la  $V_{OC}$  du dispositif photovoltaïque à  $0,70 \text{ V}$  et le rendement de conversion photovoltaïque est plus faible ( $4,36 \%$  contre  $5,90 \%$  pour le PBDT-hDTBT).<sup>134-136</sup>

Le remplacement d'un atome de carbone du BTd par un atome d'azote crée la thiadiazolopyridine (TDPy). La pyridine étant plus électro-déficiente que le benzène, le caractère accepteur de la TDPy est renforcé.<sup>111,137</sup> En conséquence, les polymères à motif TDPy possède un niveau énergétique LUMO plus bas que leurs analogues à motif BTd ce qui diminue leurs largeurs de bande.<sup>137</sup> Ainsi le polymère à base de TDPy (PBnDT-DTPyT)<sup>111</sup> absorbe jusqu'à  $800 \text{ nm}$  contre  $750 \text{ nm}$  pour le polymère à motif BTd (PBDT-hDTBT)<sup>135</sup>. Cette modification permet d'augmenter le nombre de photons collectés ce qui s'observe directement sur la valeur de la  $J_{SC}$  en dispositif photovoltaïque qui augmente de  $11,60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $12,78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>111,135</sup> De plus, le niveau énergétique de l'orbitale HOMO n'ayant que peu changé, la  $V_{OC}$  reste sensiblement identique, les rendements de conversion photovoltaïque sont donc améliorés pour atteindre  $6,32 \%$ .<sup>111</sup>

Polymère	Accepteur	$E_g^{\text{opt}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	Surface ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
PBDT-hDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,71	-5,39	-3,51	0,75	11,60	0,68	0,10	5,90	135
PBnDT-HTAZ	PC <sub>61</sub> BM	1,98	-5,29	-2,87	0,70	11,14	0,55	0,12	4,36	134
PBnDT-DTPyT	PC <sub>61</sub> BM	1,51	-5,47	-3,44	0,85	12,78	0,58	0,12	6,32	111
PCDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,88	-5,50	-3,60	0,88	12,40	0,68	0,12	7,50	118,121
PCDTBX	PC <sub>61</sub> BM	1,87	-5,47	-3,65	0,96	3,70	0,60	0,93	2,40	137
PCDTQx	PC <sub>61</sub> BM	2,02	-5,46	-3,42	0,95	3,00	0,56	0,93	1,80	137
PBDT-DTBTSe	PC <sub>71</sub> BM	1,55	-5,18	-3,48	0,60	13,58	0,64	0,06	5,18	138

Tableau 7 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à base BTd, triazole, TDPy, BOD, Qx et Bse.

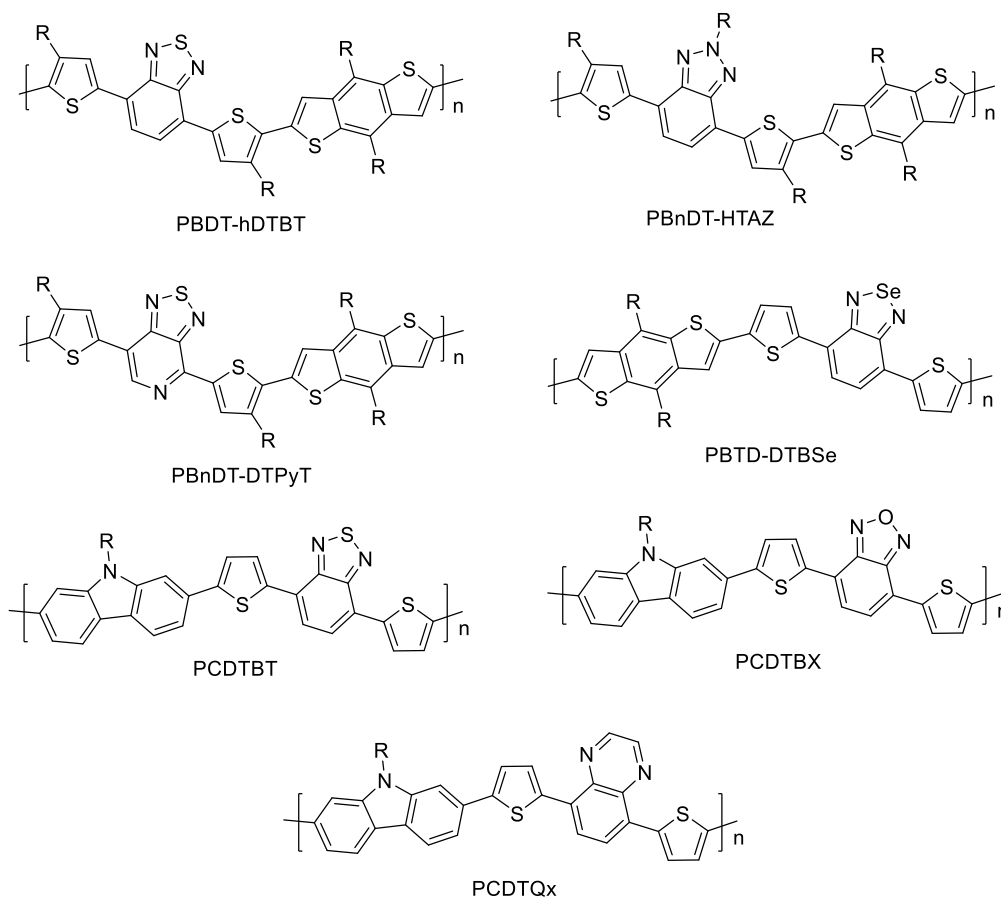


Figure 32 : Exemples de polymères à base de BTD, triazole, TDPy, BOD, Qx et Bse.

Le benzoxadiazole (BOD), qui ne diffère du BTD que par le remplacement du soufre par un atome d'oxygène, a un pouvoir électro-accepteur similaire à celui du BTD et possède donc des niveaux énergétiques HOMO et LUMO similaires. Cependant, les performances en dispositifs photovoltaïques des polymères à base de BOD ne sont pas aussi élevées que celles des polymères à base de BTD, cela pourrait s'expliquer par de plus faibles mobilités des porteurs de charges.<sup>105,139</sup> Ainsi même si le PCDTbX permet d'obtenir une  $V_{oc}$  plus élevée que celle obtenue avec le PCDTBT (0,96 V contre 0,88 V), la densité de courant beaucoup plus faible (seulement  $3,70 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  contre  $12,40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) ne permet pas de dépasser 2,40 % de rendement photovoltaïque.<sup>137</sup>

L'unité pauvre en électrons quinoxaline (Qx) possède un pouvoir électro-accepteur entre le BTD et le triazole, son principal avantage réside dans ses deux carbones tertiaires du cycle pyrazine qui peuvent être substitués par des chaînes alkyles pour augmenter la solubilité ou par des groupements électroattracteurs pour renforcer le caractère électro-accepteur de la quinoxaline.<sup>140,141</sup> Un des premiers exemples de polymère à base de quinoxaline, le PCDTQx atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 1,80 %.<sup>137</sup>

Plus récemment, le soufre du BTD a été remplacé par le sélénium donnant le benzosélénophène (BSe). En général, l'unité BSe permet de diminuer la largeur de bande interdite tout en diminuant les niveaux énergétiques des orbitales frontières, cependant son coefficient d'absorption plus faible et sa moins bonne morphologie en film limitent ses performances photovoltaïques.<sup>142,143</sup> Un exemple de polymère à base de BSe (PBTd-DTbSe), présenté sur la figure 31, conduit à un rendement de conversion photovoltaïque de 5,18 %.<sup>138</sup>



En plus des variations de structure sur le TBD, d'autres unités pauvres en électrons ont été développées et sont présentées sur la figure 33. Le caractère pauvre en électrons de ces unités a été renforcé par l'ajout de groupements très électroattracteurs tels que des groupements carbonylés ou des atomes de fluor.

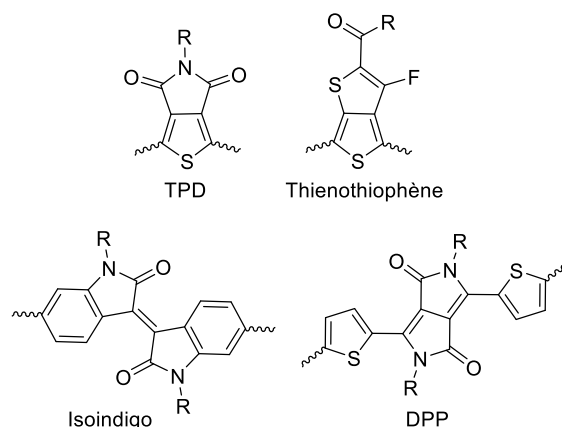


Figure 33 : Unités pauvres en électrons TPD, Thienothiophène, Isoindigo et DPP.

Quelques exemples de polymères à base de ces unités pauvres en électrons sont présentés sur la figure 34, les caractéristiques des dispositifs photovoltaïques à base de ces polymères sont regroupées dans le tableau 8.

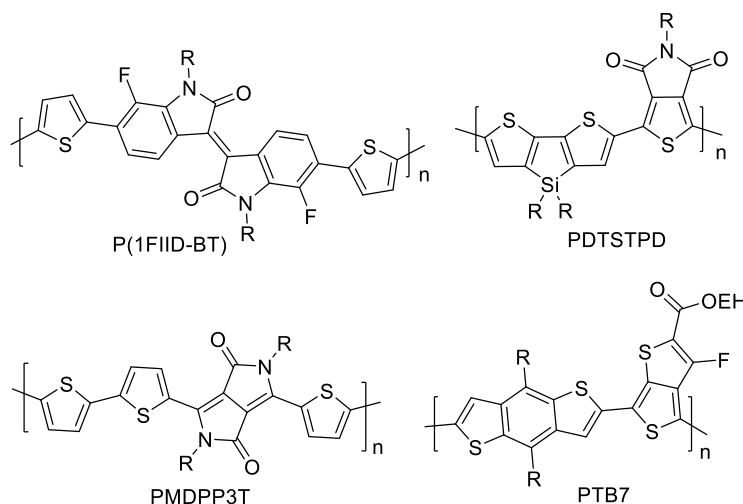


Figure 34 : Exemples de polymères à base de TPD, Thienothiophène, Isoindigo et DPP.

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
PDTSTPD	PC <sub>71</sub> BM	1,73	-5,57	-3,88	0,88	12,20	0,68	1,00	7,30	144
PTB7	PC <sub>71</sub> BM	1,60	-5,15	-3,31	0,75	17,46	0,70	0,08	9,21	145
PMDPP3T	PC <sub>71</sub> BM	1,30	-5,20	-3,60	0,60	17,51	0,60	0,10	6,33	146
P(1FIID-BT)	PC <sub>61</sub> BM	1,61	-5,46	-3,57	0,89	14,50	0,58	0,12	7,46	147

Tableau 8 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à base de TPD, Thienothiophène, Isoindigo et DPP.

Le thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD) possède une structure planaire et symétrique permettant une meilleure délocalisation des électrons et de meilleures interactions de  $\pi$ -stacking, ce qui

améliore les densités de courant délivrées par les cellules. Les groupements amides fortement électroattracteurs augmentent le caractère électro-accepteur de l'unité TPD.<sup>148,149</sup> De plus le TPD peut être substitué par des chaînes alkyles apportant de la solubilité et pouvant influencer le rendement de conversion photovoltaïque.<sup>150</sup> Le TPD copolymérisé avec le dithienosilole donne le PDTSTPD ce qui permet de diminuer à la fois les niveaux énergétiques HOMO et LUMO à -5,57 eV et -3,88 eV respectivement, améliorant ainsi la  $V_{OC}$  du dispositif photovoltaïque pour atteindre 0,88 V. De plus la  $J_{SC}$  des dispositifs reste élevée (12,2 mA.cm<sup>-2</sup>), des rendements de conversion photovoltaïque de 7,3 % sont atteints.<sup>144</sup>

L'isoindego possède aussi une structure très plane et un caractère très électroattracteur.<sup>151</sup> Des niveaux énergétiques HOMO autour de -5,5 eV sont généralement obtenus.<sup>152,153</sup> Les rendements de conversion photovoltaïque sont similaires à ceux obtenus avec l'unité TPD. Un exemple de polymère à base d'indigo est le P(1FIID-BT) qui conduit à des efficacités en dispositif photovoltaïque de 7,46 %.<sup>147</sup>

Le pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (DPP) est aussi une unité possédant des fonctions amides, elle est très utilisée pour concevoir des polymères à faible largeur de bande interdite, ce qui est bénéfique pour obtenir une  $J_{SC}$  élevée.<sup>154-156</sup> Cependant les polymères à base de DPP possèdent des niveaux énergétiques HOMO plus élevés que les polymères à base de TPD ou d'isoindego ce qui pénalise la  $V_{OC}$  de tels dispositifs.<sup>155</sup> Des rendements autour de 6 % peuvent être atteints. Un exemple de DPP est le polymère PMDPP3T qui, en dispositif photovoltaïque, conduit à une efficacité de 6,33 % avec une  $J_{SC}$  de 17,51 mA.cm<sup>-2</sup> et une  $V_{OC}$  de 0,60 V.<sup>146</sup>

Récemment, l'unité thieno[3,4-*b*]thiophène (TT) a été très utilisée grâce à sa structure unique permettant d'obtenir une résonance quinoïdale le long de la chaîne de polymère favorisant des faibles largeurs de bande interdite.<sup>89,112,157</sup> Pour moduler ses propriétés le TT peut être substitué par deux groupements électroattracteurs carbonyles ou par des atomes de fluor. Le TT copolymérisé avec le BnDT donne la famille de polymères couramment appelée PTB.<sup>116,158</sup> Un exemple de cette famille est le PTB7 qui donne des rendements de conversion photovoltaïque de 9,21 % en structure inverse, grâce à une très bonne valeur de  $J_{SC}$  de 17,46 mA.cm<sup>-2</sup>.

En conclusion, plusieurs unités riches ou pauvres en électrons ont été développées ces dernières années, il existe donc de nombreuses possibilités pour copolymériser ces unités entre elles afin d'obtenir de nouveaux polymères ayant des propriétés adaptées pour le photovoltaïque. Enfin, de nouvelles techniques se développent pour moduler les propriétés des polymères et augmenter les performances en dispositifs photovoltaïques, telles que l'introduction d'atomes de fluor,<sup>136,159</sup> de groupements thiophènes,<sup>160</sup> le remplacement des chaînes alkyles par des groupements cyclohexyles,<sup>135</sup> ou les polymères de type échelle<sup>116</sup>.

## 5. Petites molécules donneuses (type p)

Les petites molécules de type-p ont attiré l'attention de la communauté scientifique grâce à de nombreux avantages.<sup>161,162</sup> Elles ont une masse molaire précise, une structure chimique bien déterminée, un mode de synthèse reproductible et une purification plus facile que les polymères. Les premières petites molécules ont été déposées par évaporation à partir de 1986.<sup>9</sup> Cette méthode de dépôt est facile à mettre en œuvre avec les structures bicouches mais plus difficilement avec les hétérojonctions volumiques.<sup>163</sup> Pour tirer profit des avantages des structures à hétérojonction

volumique il faut déposer les petites molécules par voie liquide, cette approche s'est développée à partir de 2005, des rendements de conversion photovoltaïque de 0,66 % ont été obtenus.<sup>164,165</sup> Aujourd'hui, les meilleures performances dépassent les 10 % grâce à l'approche donneur-accepteur précédemment développée et à l'ajout de groupements très électroattracteurs (carbonyle ou nitrile).<sup>166</sup> Quelques exemples de petites molécules de type-p sont décrits sur la figure 35, leurs résultats en dispositifs photovoltaïques sont présentés dans le tableau 9.

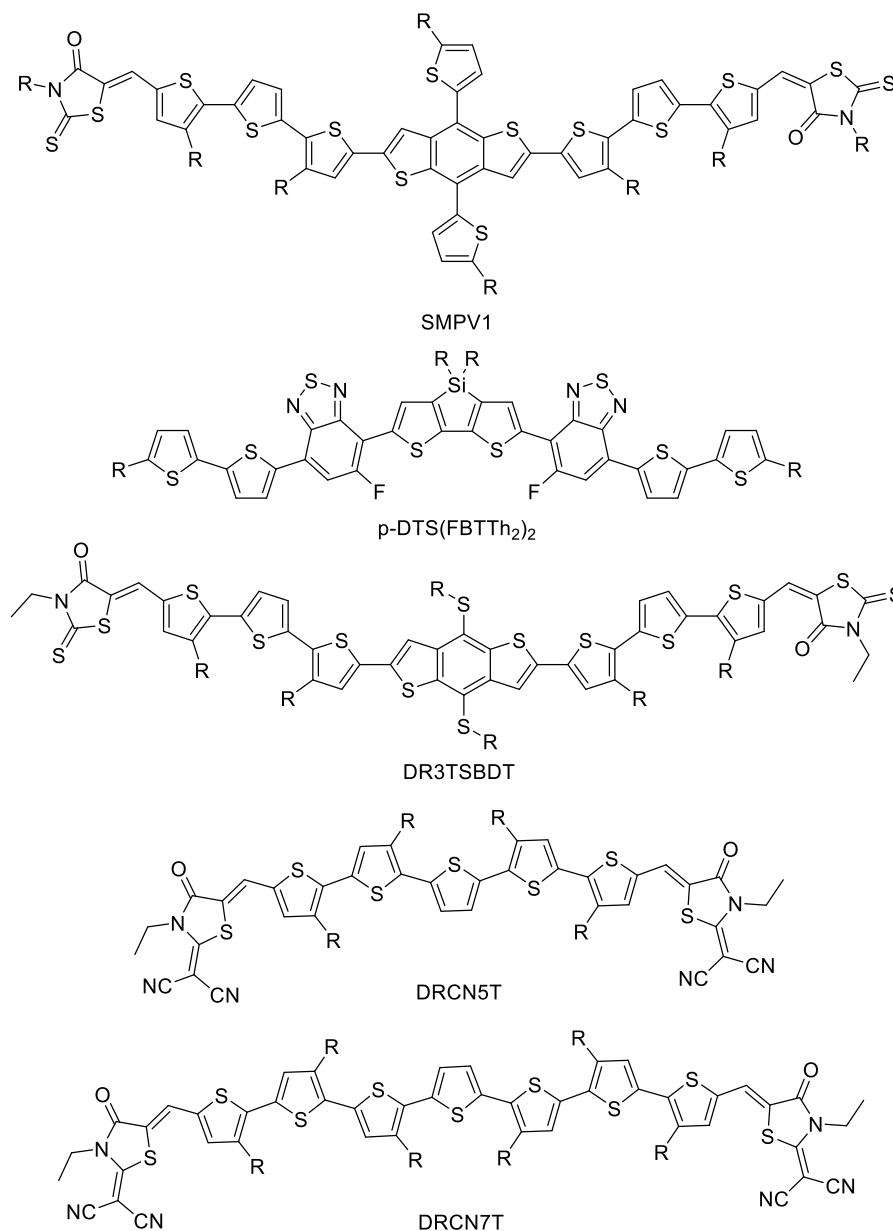


Figure 35 : Exemples de petites molécules de type p utilisées dans les cellules solaires organiques.

Donneur	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
SMPV1	PC <sub>71</sub> BM	1,77	-5,51	-3,64	0,94	12,50	0,69	0,10	8,10	82
p-DTS(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	PC <sub>71</sub> BM	-	-5,12	-3,34	0,80	15,50	0,72	0,045	8,94	167
DRCN7T	PC <sub>71</sub> BM	1,62	-5,08	-3,44	0,90	14,77	0,68	0,047	9,30	166
DR3TSBDT	PC <sub>71</sub> BM	1,74	-5,07	-3,30	0,91	14,45	0,73	0,04	9,95	168
DRCN5T	PC <sub>71</sub> BM	1,60	-5,22	-3,41	0,92	15,66	0,68	0,047	10,08	166

Tableau 9 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des petites molécules de type p.

L'état de l'art actuel pour des petites molécules de type p se situe entre 8 % et 10 % de rendement de conversion photovoltaïque. La SMPV1 en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM permet d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque de 8,10 %, <sup>82,169</sup> grâce notamment à une V<sub>OC</sub> élevée de 0,94 V. Cette petite molécule est composée d'un cœur riche en électrons BnDT, d'un espaceur terthiophène et d'une unité pauvre en électrons thioxothiazolidinone. Le remplacement des substituants thiophènes du BnDT par des chaînes thioalkyles, donnant ainsi la DR3TSBDT, permet d'augmenter la J<sub>SC</sub> à 14,45 mA.cm<sup>-2</sup> et d'obtenir des efficacités en dispositifs photovoltaïques de 9,95 %. <sup>168</sup> Ce résultat a été obtenu après recuit thermique et traitement par vapeur de solvant permettant une meilleure morphologie de la couche active et une amélioration de son absorption.

La petite molécule p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, à base de dithienosilole et de BTd, permet d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque de 6,02 % et après ajout d'un espaceur optique à base d'oxyde de zinc, le rendement augmente jusqu'à 8,94 %. Dans ce cas, l'espaceur optique est situé entre la couche active et l'électrode métallique et permet d'améliorer la collecte des photons et de diminuer la recombinaison des porteurs de charges. <sup>167</sup>

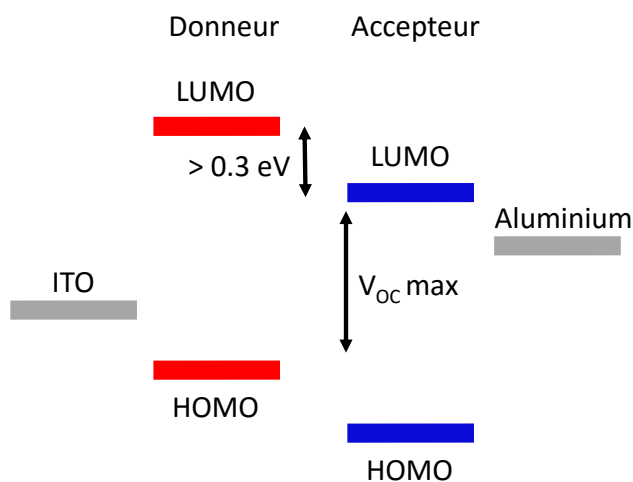
Enfin, une série de petites molécules (DRNCN<sub>x</sub>T, pour x compris entre 4 et 9) comportant une unité centrale oligothiophène et un bout de chaîne thioxothiazolidinone a été synthétisée. L'influence de la longueur de la partie oligothiophène a été étudiée pour un nombre de thiophènes compris entre 4 et 9. Les molécules comportant un nombre impair de thiophène ont présenté de meilleures densités de courant une fois utilisées en dispositifs (14-16 mA.cm<sup>-2</sup>) que celles avec un nombre pair de thiophène (11 mA.cm<sup>-2</sup>). Ce phénomène s'explique par la structure chimique asymétrique des molécules qui provoque, d'une part, un changement plus important du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité ce qui réduit l'énergie de liaison de la paire électron-trou, et d'autre part qui possède un réseau fibrillaire plus développé. Les meilleurs rendements de conversion sont obtenus avec les molécules DRCN5T et DRCN7T avec respectivement 9,30 % et 10,08 %. <sup>166</sup>

## 6. Polymères conjugués de type p pour le photovoltaïque organique

Comme il a été vu précédemment beaucoup d'unités riches et pauvres en électrons ont été développées pour permettre de contrôler les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères  $\pi$ -conjugués de type-p. En fonction de ces niveaux et donc de la largeur de la bande interdite des polymères il est possible de les classer en trois catégories : <sup>67</sup>

- Les polymères à faible largeur de bande interdite (< 1,6 eV)
- Les polymères à largeur de bande interdite intermédiaire (1,6 eV à 1,9 eV)
- Les polymères à grande largeur de bande interdite (>1,9 eV)

Un rappel de l'influence du niveau énergétique de l'orbitale HOMO du polymère donneur sur la tension en circuit ouvert du dispositif photovoltaïque est présenté sur la figure 36. Quelques exemples des polymères à l'état de l'art de ces trois catégories seront présentés dans les trois prochaines parties.


 Figure 36 : Corrélation entre les niveaux énergétiques et la  $V_{oc}$  d'une cellule solaire organique.

### a) Polymères à faible largeur de bande interdite

Les polymères à faible largeur de bande interdite ont une largeur de bande inférieure à 1,6 eV. Ce sont eux qui vont collecter le plus de photons (jusqu'à 48 % du flux de photons) car ils peuvent absorber au-delà de 750 nm. Cependant pour avoir une faible largeur de bande interdite, il faut augmenter le niveau énergétique HOMO ce qui engendre une réduction de la  $V_{oc}$  des cellules. Ces polymères conduisent donc en général à une  $J_{sc}$  élevée et une  $V_{oc}$  relativement faible, les valeurs ne dépassant que rarement 0,7 V. Le niveau d'énergie HOMO est limité à -5,0 eV, au-dessus le polymère devient sensible à l'oxydation à l'air.<sup>170,171</sup> Quelques exemples de polymères à faible largeur de bande interdite sont présentés sur la figure 37, les caractéristiques en dispositifs photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 10.

Donneur	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
PR2	PC <sub>71</sub> BM	1,37	-5,30	-3,93	0,69	16,44	0,71		8,11	172
PDTP-DFBT	PC <sub>71</sub> BM	1,38	-5,26	-3,61	0,68	17,80	0,68	0,10	7,90	173
PBDTT-SeDPP	PC <sub>71</sub> BM	1,38	-5,25	-3,70	0,69	16,80	0,62	0,10	7,20	174
LBG	PC <sub>71</sub> BM	1,40	-5,20	-3,60	0,70	17,49	0,64		7,82	175
C2	PC <sub>71</sub> BM	1,40	-5,10	-3,40	0,61	18,60	0,64	-	7,30	176
P2	PC <sub>71</sub> BM	1,42	-5,10	-3,70	0,67	20,07	0,70	0,033	9,40	177
PDPP3TaltTPT	PC <sub>71</sub> BM	1,43	-	-3,73	0,75	15,90	0,67	-	8,00	178
DT-PDPP4T	PC <sub>71</sub> BM	1,43	-	-	0,64	16,0	0,69	-	7,10	179
PBDTT-S-TT	PC <sub>71</sub> BM	1,51	-5,33	-3,52	0,80	17,46	0,68	0,04	9,48	180
PNT4T-2OD	PC <sub>71</sub> BM	1,53	-5,24	-3,71	0,76	19,80	0,68	0,059	10,1	36
PTTBDT-FTT	PC <sub>71</sub> BM	1,55	-5,31	-3,76	0,76	14,30	0,68	0,09	7,71	181
PBT3F	PC <sub>71</sub> BM	1,57	-5,37	-3,80	0,85	15,7	0,71	0,10	9,14	182
PTB7-Th	PC <sub>71</sub> BM	1,58	-5,22	-3,64	0,78	19,47	0,67	0,10	10,1	183,184
PID1F-DTC	PC <sub>61</sub> BM	1,59	-5,28	-3,64	0,82	12,80	0,71	0,125	7,50	185

Tableau 10 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à faible largeur de bande interdite.

Jusqu'à maintenant, les meilleures valeurs de  $J_{sc}$  obtenues avec des polymères à faible largeur de bande se situent autour de 20 mA.cm<sup>-2</sup> avec un record à 20,07 mA.cm<sup>-2</sup> pour le polymère à base de DPP et de thienothiophène P2.<sup>177</sup> Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque est obtenu avec le PNT4T-2OD et le PTB7-Th avec 10,1 %.<sup>36,183,184</sup>

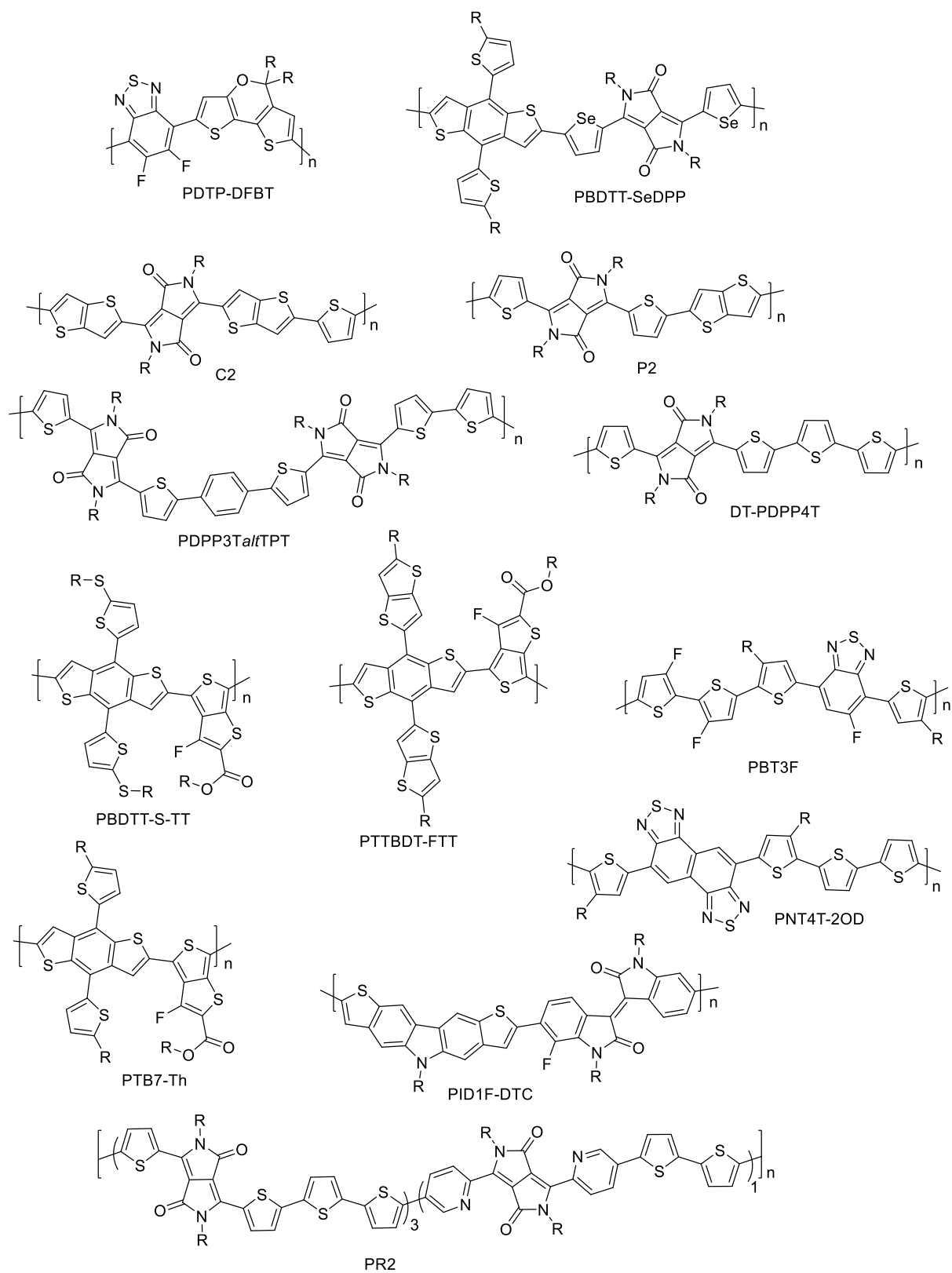


Figure 37 : Exemples de polymères à faible largeur de bande interdite.

b) Polymères à largeur de bande interdite intermédiaire

Les polymères à largeur de bande intermédiaire (1,6 – 1,9 eV) peuvent absorber jusqu'à 750 nm. En dispositifs photovoltaïques ces polymères conduisent à un bon compromis  $V_{oc}$  -  $J_{sc}$  car ils ont un niveau énergétique HOMO suffisamment bas pour donner une tension en circuit ouvert supérieure aux polymères à faible largeur de bande, et une largeur de bande interdite plus réduite que celles des polymères à grande largeur de bande et peuvent donc collecter plus de photons (jusqu'à 35 % du flux de photons) ce qui permet d'accroître les valeurs des densités de courant de court-circuit. Quelques exemples de polymères à largeur de bande interdite intermédiaire sont présentés sur la figure 38, leurs caractéristiques en dispositifs photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 11. Pour cette classe de polymères les tensions de circuit ouvert peuvent atteindre 0,8 V.

Donneur	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
PTB7	PC <sub>71</sub> BM	1,60	-5,15	-3,31	0,75	17,46	0,70	0,08	9,21	145
TBTIT- <i>h</i>	PC <sub>71</sub> BM	1,60	-5,00	-3,00	0,72	17,70	0,71	0,045	9,10	186
PffBT-T3(1,2)-2	PC <sub>71</sub> BM	1,63	-5,31	-3,68	0,82	18,90	0,69	0,056	10,70	187
PBTff4T-2OD	PC <sub>71</sub> BM	1,63	-5,20	-3,57	0,77	18,20	0,74	0,059	10,40	36
PffBT4T-2OD	TC <sub>71</sub> BM	1,65	-5,34	-3,69	0,77	18,80	0,75	0,059	10,80	36
PDTG-TPD	PC <sub>71</sub> BM	1,69	-5,60	-3,50	0,86	14,0	0,67	0,03	8,50	188
PBQ4	PC <sub>71</sub> BM	1,73	-5,35	-3,55	0,90	13,52	0,70	-	8,55	189
PBDT-TFQ	PC <sub>71</sub> BM	1,73	-5,52	-3,30	0,76	17,90	0,58	0,04	7,80	190
PBDTPD(2EH/C7)	PC <sub>71</sub> BM	1,73	-5,40	-	0,97	12,60	0,70	-	8,50	191
PDTSTPD	PC <sub>71</sub> BM	1,73	-5,57	-3,88	0,88	12,20	0,68	1,00	7,30	144
PPDT2FBT	PC <sub>71</sub> BM	1,76	-5,45	-3,69	0,79	16,30	0,73	0,13	9,39	192
PBTI3T	PC <sub>71</sub> BM	1,81	-5,58	-3,77	0,86	12,90	0,78	0,06	8,66	193
PBDT-T1	PC <sub>71</sub> BM	1,85	-5,40	-3,40	0,92	14,11	0,75	0,045	9,74	194
PCDTBT	PC <sub>71</sub> BM	1,88	-5,50	-3,60	0,90	14,00	0,63	0,12	7,94	118,195

Tableau 11 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à largeur de bande interdite intermédiaire.

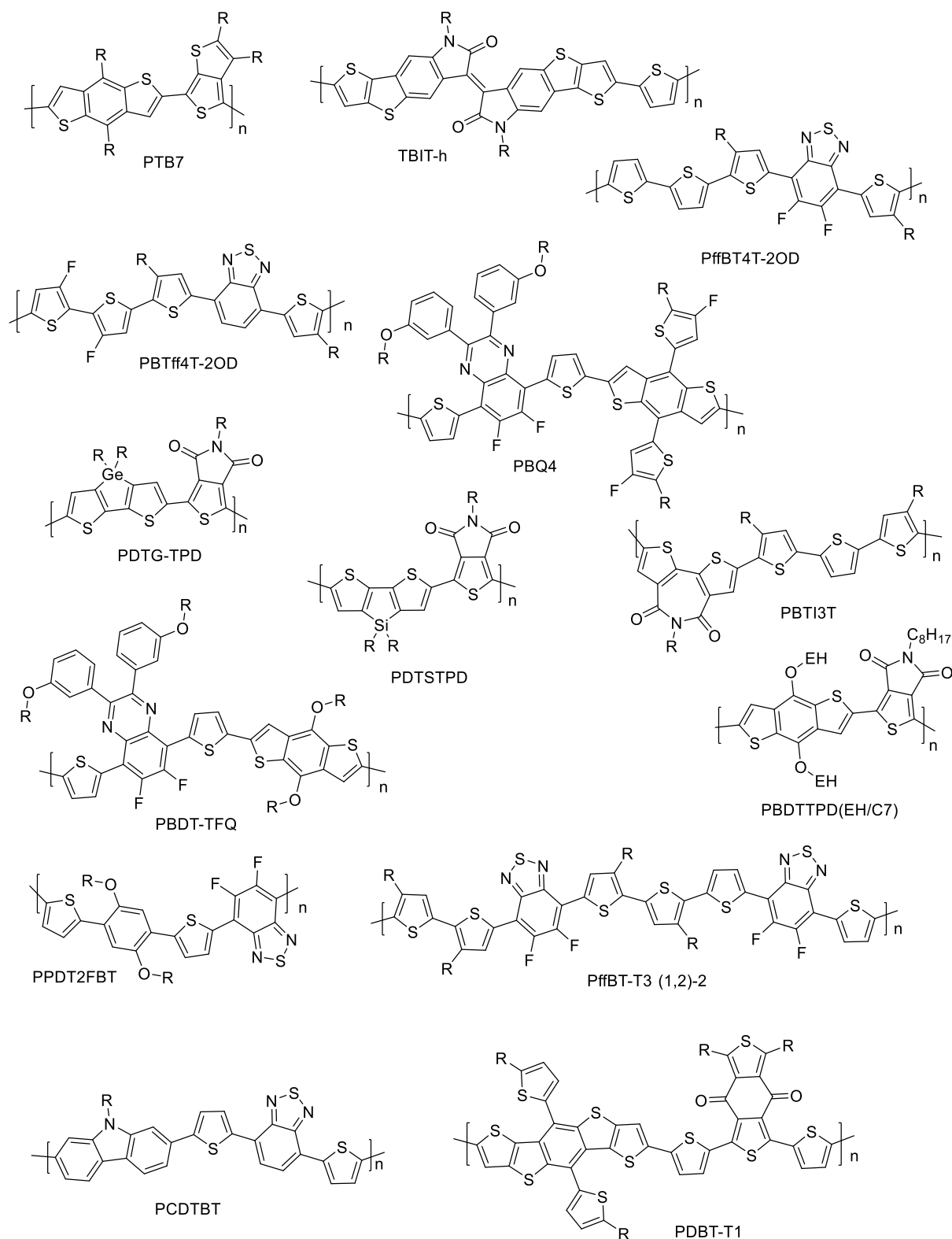


Figure 38 : Exemple de polymère à largeur de bande interdite intermédiaire.

Les polymères à largeur de bande interdite intermédiaire conduisent à des valeurs de  $J_{SC}$  légèrement plus faibles que celles obtenues avec des polymères à faible largeur de bande interdite, avec un maximum autour de  $18 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et un record à  $18,90 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour le PffBT-T3(1,2)-2.<sup>187</sup> A l'heure actuelle le record de conversion photovoltaïque en cellule solaire simple jonction est détenu par le PffBT4T-2OD avec 10,8 %.<sup>36</sup>



c) Polymères à grande largeur de bande interdite

Enfin, les polymères à grande largeur de bande interdite possèdent un écart d'énergie entre les orbitales frontières supérieur à 1,9 eV. Ils vont absorber dans le domaine d'émission du soleil entre 300 et 650 nm. Le P3HT, polymère bien connu dans le domaine de l'électronique organique fait partie de cette classe de matériaux. En dispositifs photovoltaïques, ces polymères permettent d'obtenir en général des  $V_{oc}$  élevées (parfois au-delà de 0,9 V) car leur niveau énergétique HOMO est bas et des valeurs de  $J_{sc}$  faibles car ils collectent moins de photons (23 % du flux de photons). Quelques exemples de polymères à grande largeur de bande interdite sont présentés sur la figure 39, leurs caractéristiques en dispositifs photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 12.

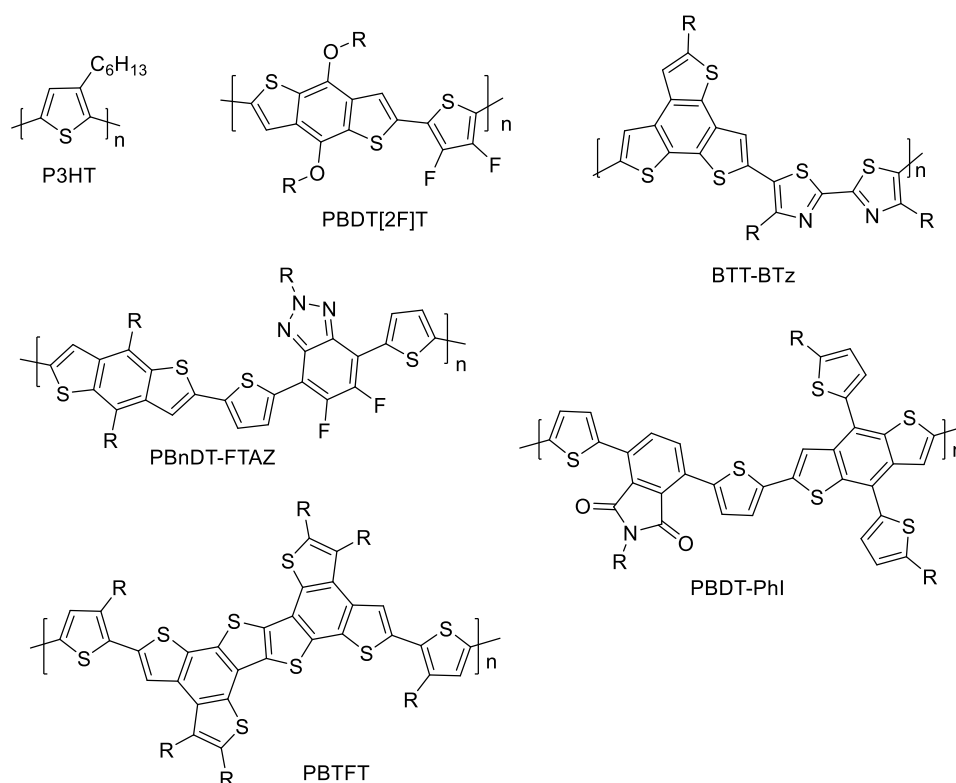


Figure 39 : Exemples de polymères à grande largeur de bande interdite.

Donneur	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $mA \cdot cm^{-2}$ )	FF	Surface ( $cm^2$ )	$\eta$ (%)	Réf
P3HT	IC <sub>61</sub> BA	1,90	-4,94	-3,00	0,84	10,61	0,73	0,04	6,48	196
PBnDT-FTAZ	PC <sub>61</sub> BM	2,00	-5,36	-3,05	0,79	12,45	0,72	0,12	7,10	134
PBTFT	PC <sub>71</sub> BM	2,02	-5,25	-3,10	0,70	7,94	0,54	0,10	3,00	197
BTT-BTz	PC <sub>71</sub> BM	2,05	-5,65	-3,60	0,81	10,90	0,57	0,09	5,06	198
PBDT-Phi	PC <sub>71</sub> BM	2,07	-5,57	-3,07	0,89	7,01	0,59	0,06	3,70	199
PBDT[2F]T	PC <sub>71</sub> BM	2,10	-	-	0,90	10,70	0,72	0,10	7,00	200

Tableau 12 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères à grande largeur de bande interdite.

Les meilleures valeurs de  $J_{sc}$  obtenues avec des polymères à grande largeur de bande interdite sont généralement faibles avec un maximum autour de 12  $mA \cdot cm^{-2}$ . Le record de rendement de conversion pour cette catégorie de polymère est de 7,10 % pour le PBnDT-FTAZ.<sup>134</sup>

### d) Stabilité des polymères

De nombreux polymères présentent des efficacités en cellules solaires autour de 10 %, mais pour viser des applications industrielles, la stabilité des dispositifs photovoltaïques dans le temps est aussi importante. Cependant, très peu d'études de stabilité sont présentes dans la littérature. A l'heure actuelle, seul le P3HT, le PCDTBT et le PTB7 ont montré une stabilité atteignant 10 ans ce qui est convenable pour une application industrielle.<sup>201</sup>

## 7. Semi-conducteurs organiques accepteurs (type n)

Dans cette partie quelques exemples, parmi les plus efficaces, de « petites molécules » et de polymères de type n seront décrits. Un semi-conducteur organique de type n doit être un matériau électro-accepteur avec un niveau énergétique LUMO faible pour pouvoir accepter plus facilement les électrons provenant du matériau donneur. De plus il doit posséder de bonnes mobilités en électrons pour permettre une extraction rapide des charges créées.

### a) Fullerènes

Grâce à leur bonne propriété électroattractrice, leur bonne mobilité électronique, leur bonne miscibilité avec les polymères, les dérivés du fullerène sont les matériaux accepteurs les plus utilisés dans les cellules solaires organiques. Les plus connus sont le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle (PC<sub>61</sub>BM), le [6,6]-phényl-C71-butanoate de méthyle (PC<sub>71</sub>BM), l'indène-C60-bisadduit (ICBA), le thienyl- C61-butanoate de méthyle (ThC<sub>61</sub>BM), le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle-*bis*-adduit (BisPC<sub>61</sub>BM). Ces matériaux sont représentés sur la figure 40 et leurs performances en dispositifs photovoltaïques avec le poly-3-hexylthiophène (P3HT) en tant que polymère donneur sont regroupées dans le tableau 13.

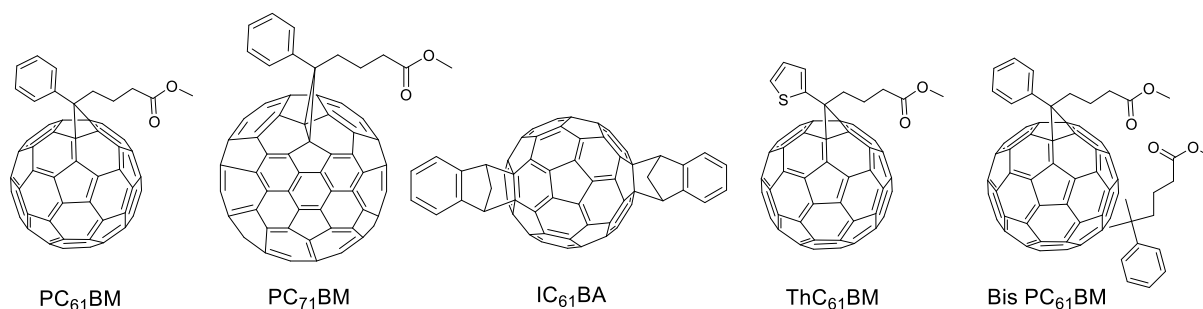


Figure 40 : Exemples de dérivés du fullerène utilisés en tant qu'accepteur dans les cellules solaires organiques.

Accepteur	Donneur	E <sub>LUMO</sub> (eV)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	η (%)	Réf
PC <sub>61</sub> BM	P3HT	-4,00	0,61	10,60	0,67	0,11	4,37	202
PC <sub>71</sub> BM	P3HT	-3,81	0,59	10,80	0,63		4,10	203
IC <sub>61</sub> BA	P3HT	-3,74	0,84	10,61	0,73	0,04	6,48	196
ThC <sub>61</sub> BM	P3HT	-3,76	0,62	10,33	0,62	0,12	4,00	204
Bis PC <sub>61</sub> BM	P3HT	-3,85	0,73	9,14	0,68		4,50	205

Tableau 13 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des dérivés du fullerène.

Les mélanges P3HT/fullerène ont été très étudiés depuis une dizaine d'années, ce qui explique les bonnes efficacités en dispositifs photovoltaïques pour tous les dérivés de fullerène. Généralement

des rendements de conversion photovoltaïque autour de 4 %<sup>202</sup> sont obtenus avec le PC<sub>61</sub>BM et jusqu'à 6,5 % avec l'IC<sub>61</sub>BA<sup>196</sup>. Cette augmentation s'explique par le niveau énergétique de la LUMO de l'ICBA plus élevée que celle du PC<sub>61</sub>BM d'environ 0,2 eV, augmentant ainsi la V<sub>oc</sub> du dispositif.

### b) Petites molécules

Les dérivés de fullerène sont performants mais n'absorbent que très peu dans le spectre d'émission solaire, c'est pourquoi de nouveaux semi-conducteurs accepteurs (petites molécules ou polymères) se sont développés pour le photovoltaïque organique. Ces nouveaux matériaux organiques possèdent une plus grande absorption dans le spectre solaire que les dérivés du fullerène, de plus leurs propriétés peuvent être ajustées grâce à l'ajout de substituants électro-donneur ou électroattracteur ce qui permet un parfait contrôle des niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Quelques exemples de petites molécules de type-n sont décrits sur la figure 41, leurs performances en cellules photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 14.

Les dérivés du perylène-diimide (PDI) sont les molécules organiques de type-n les plus étudiées à l'heure actuelle pour remplacer les dérivés du fullerène dans les cellules solaires organiques.<sup>206</sup> Ils présentent de nombreux avantages tels qu'une mobilité électronique élevée, une absorption dans le visible élevée et une bonne stabilité.<sup>207-210</sup> Cependant ils ont tendance à former de larges agrégats dans la couche active favorisant la recombinaison des porteurs de charges et diminuant ainsi les performances photovoltaïques.<sup>211-213</sup>

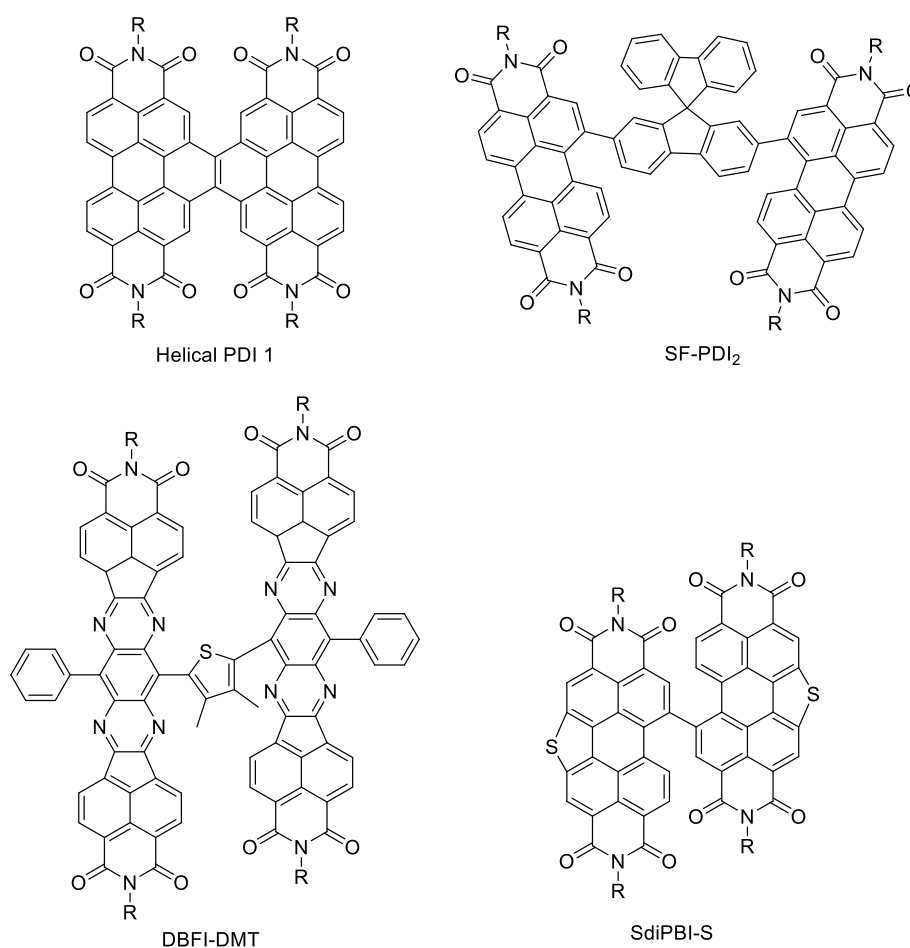


Figure 41 : Exemples de petites molécules de type-n utilisées dans les cellules solaires organiques.

Accepteur	Donneur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
Helical PDI 1	PTB7-Th	-	-6,04	-3,77	0,80	13,50	0,55	0,09	6,05	<sup>214</sup>
SF-PDI <sub>2</sub>	PffBT4T-2DT	-	-5,90	-3,83	0,98	10,70	0,57	0,059	6,30	<sup>215</sup>
DBFI-DMT	PSEHTT	1,91	-5,82	-3,66	0,92	12,56	0,55	0,04	6,37	<sup>216</sup>
SdiPBI-S	PDBT-T1	2,20	-	-3,85	0,90	11,98	0,66	0,045	7,16	<sup>217</sup>

Tableau 14 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des petites molécules de type-n.

Les meilleurs rendements de conversion photovoltaïque pour des petites molécules de type-n se situent autour de 6 % ; des exemples de ces molécules sont l'Helical PDI<sup>214</sup>, le SF-PDI<sub>2</sub><sup>215</sup> et le DBFI-DMT<sup>216</sup> qui, en mélange avec un polymère donneur, donnent des efficacités en dispositifs photovoltaïques de 6,05 %, 6,30 % et 6,37 % respectivement. Les améliorations significatives obtenues ces deux dernières années sont liées à la géométrie fortement « twistée » de ces molécules (figure 41) qui réduit la formation des agrégats. Le record est actuellement détenu par le SdiPBI-S avec des rendements de conversion photovoltaïque de 7,16 %.<sup>217</sup>

### c) Polymères

Les polymères de type-n sont principalement à base de PDI ou de naphthalène diimide (NDI), quelques exemples de ces polymères sont présentés sur la figure 42 et leurs résultats en dispositifs photovoltaïques sont regroupés dans le tableau 15.

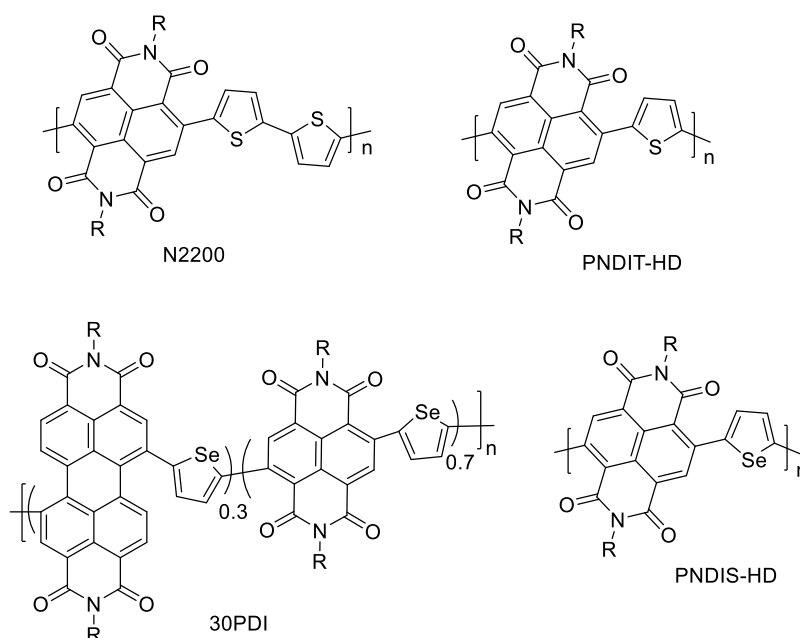


Figure 42 : Exemples de polymères de type-n utilisés dans les cellules solaires organiques.

Accepteur	Donneur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
N2200	PTB7-Th	1,68	-5,90	-4,30	0,79	13,00	0,56	0,07	5,73	<sup>218</sup>
PNDIT-HD	PTB7-Th	1,85	-5,64	-3,79	0,79	13,46	0,56	0,09	5,96	<sup>219</sup>
30PDI	PBDTTT-CT	1,77	<-5,95	-3,89	0,79	18,55	0,45	0,04	6,29	<sup>220</sup>
PNDIS-HD	PTB7-Th	1,76	-6,00	-3,84	0,81	18,80	0,51	0,04	7,73	<sup>221</sup>

Tableau 15 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des polymères de type n.

Le NDI copolymérisé avec le thiophène ou le bithiophène donne respectivement le N2200 et le PNDIT-HD. Ces polymères obtiennent de bonnes performances en dispositifs photovoltaïques, 5,73 % pour le N2200 et 5,96 % pour le PNDIT-HD.<sup>218,219</sup> Le remplacement de l'espaceur thiophène par le sélénophène permet d'obtenir le polymère PNDIS-HD. Ce polymère conduit actuellement au meilleur rendement de conversion photovoltaïque pour une cellule solaire sans fullerène avec 7,73 %. Ce bon rendement de conversion s'explique par une très bonne valeur de  $J_{SC}$  de l'ordre de  $18,80 \text{ mA.cm}^{-2}$ .<sup>221</sup> Des copolymères de NDI et de PDI ont également été synthétisés, les meilleures performances en dispositifs photovoltaïques sont obtenues pour un taux de 30 % de PDI et 70 % de NDI avec 6,29 %.<sup>220</sup> Cependant, ce résultat reste inférieur à celui obtenu par le PNDIS-HD.

## 8. Cellules solaires multi jonctions

Quelques exemples de cellules solaires tandem sont présentés sur la figure 43, les rendements de conversion photovoltaïque de ces dispositifs sont regroupés dans le tableau 16. Les dispositifs tandem possèdent des  $V_{OC}$  autour de 1,5 V ce qui représente environ la somme des  $V_{OC}$  des deux sous cellules. La valeur maximale de  $J_{SC}$  se situe autour de  $11 \text{ mA.cm}^{-2}$  avec un maximum à  $11,50 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour la cellule composée de PDTP-DFBT.<sup>222</sup> Le record actuel d'une cellule tandem est détenu par le dispositif comportant deux sous cellules à base de PTB7-Th avec 11,30 % de rendement de conversion.<sup>223</sup> La  $V_{OC}$  observée pour ce dispositif est de 1,54 V, cette valeur est proche du double de la  $V_{OC}$  d'une cellule simple à base de PTB7-Th (0,78 V).<sup>183,184</sup> Par contre, la densité de courant du dispositif tandem n'est que de  $11,11 \text{ mA.cm}^{-2}$  alors que celle de la cellule solaire simple jonction est de  $19,47 \text{ mA.cm}^{-2}$ .

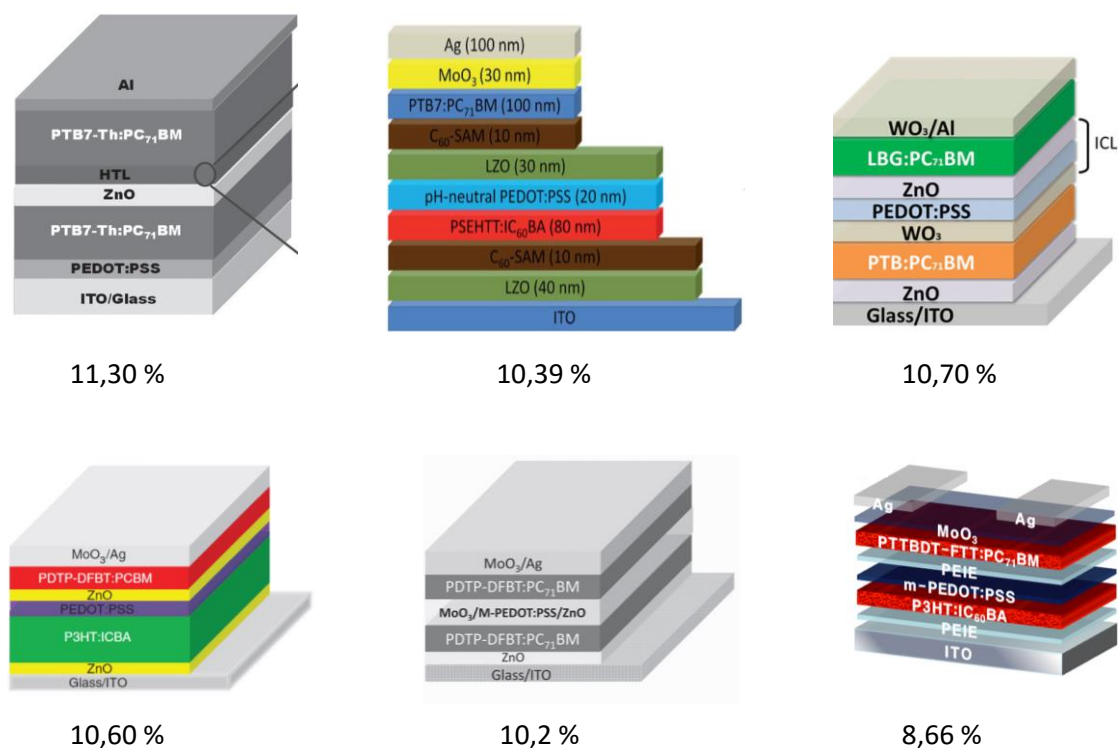


Figure 43 : Exemples de cellules solaires tandem.

Matériaux	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	η (%)	Réf
PTTBDT-FTT :PC <sub>71</sub> BM P3HT : ICBA	1,57	8,31	0,66	0,09	8,66	224
PNDTDPP : PC <sub>71</sub> BM PBDFBZS : PC <sub>71</sub> BM	1,59	9,10	0,65	0,09	9,40	225
PBDTT-SeDPP : PC <sub>71</sub> BM P3HT : ICBA	1,52	9,44	0,66	0,10	9,50	226
PDTP-DFBT : PC <sub>71</sub> BM PDTP-DFBT : PC <sub>71</sub> BM	1,36	11,50	0,65	0,10	10,20	222
PTB7 : PC <sub>71</sub> BM PSEHT : IC <sub>60</sub> BA	1,54	10,30	0,65	0,10	10,39	146
PDTP-DFBT : PC <sub>71</sub> BM P3HT : ICBA	1,53	10,1	0,68	0,10	10,60	227
LBG : PC <sub>71</sub> BM PTB : PC <sub>71</sub> BM	1,42	11,30	0,67	-	10,70	228
PTB7-Th : PC <sub>71</sub> BM PTB7-Th : PC <sub>71</sub> BM	1,54	11,11	0,66	0,045	11,30	223

Tableau 16 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des cellules solaires organiques tandem.

L'architecture tandem permet de doubler la V<sub>oc</sub> du dispositif photovoltaïque mais limite la J<sub>sc</sub>, cependant les rendements de conversion photovoltaïque sont augmentés. En tenant compte de ces résultats, se sont développés des architectures triple-jonctions. Quelques exemples de cellules solaires triple-jonctions sont présentés sur la figure 44, les rendements de conversion photovoltaïques de ces dispositifs sont regroupés dans le tableau 17.

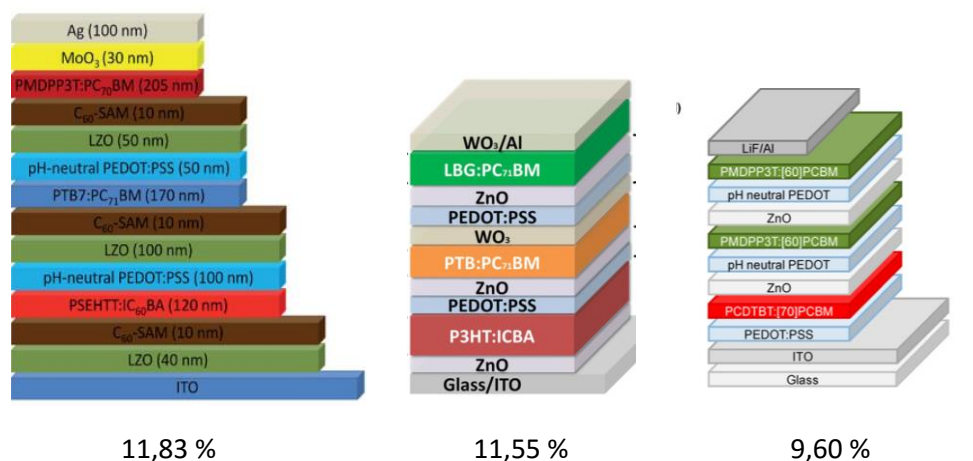


Figure 44 : Exemples de cellules solaires triple-jonctions.

Matériaux	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	η (%)	Réf
PMDPP3T : PC <sub>61</sub> BM	2,09	7,34	0,63	0,16	9,64	229
PMDPP3T : PC <sub>61</sub> BM						
PCDTBT : PC <sub>71</sub> BM						
LBG : PC <sub>71</sub> BM	2,28	7,63	0,66	-	11,55	228
PTB : PC <sub>71</sub> BM						
P3HT : ICBA						
PMDPP3T : PC <sub>71</sub> BM	2,24	7,83	0,67	0,10	11,83	146
PTB7 : PC <sub>71</sub> BM						
PSEHT : IC <sub>60</sub> BA						

Tableau 17 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec des cellules solaires organiques triple-jonctions.

Les cellules solaires triple-jonctions sont composées de trois sous cellules, chacune comportant un matériau absorbant dans des domaines différents du spectre d'émission du soleil. Le choix approprié des trois matériaux doit permettre de collecter une grande partie des photons reçus par la cellule solaire et donc d'obtenir des J<sub>sc</sub> élevées. Expérimentalement les cellules solaires triple jonctions sont difficiles à fabriquer à cause du nombre élevé de couches à déposer, c'est pourquoi le nombre d'exemples dans la littérature est encore faible. Les dispositifs les plus performants présentent des valeurs de J<sub>sc</sub> autour de 7 mA.cm<sup>-2</sup> ce qui est plus faible que les dispositifs tandem. Le record d'efficacité d'une cellule triple-jonctions est détenu par Jang *et al.* avec 11,83 % de rendement de conversion photovoltaïque, 2,24 V de V<sub>oc</sub> et 7,83 mA.cm<sup>-2</sup> de J<sub>sc</sub>.<sup>146</sup>

Industriellement, le record mondial d'une cellule solaire organique est détenu par Heliatek avec une cellule solaire triple-jonctions présentant une absorption étendue jusque dans le proche infrarouge (figure 45) présentant un rendement de conversion photovoltaïque de 12,0 % sur une surface de 1,1 cm<sup>2</sup>.<sup>230</sup>

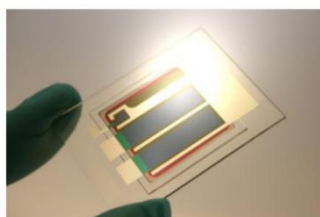


Figure 45 : Cellules solaires triple-jonction d'Heliatek.

## 9. Contexte et objectif du projet

Les cellules solaires organiques ont attiré l'intérêt de la communauté scientifique depuis une dizaine d'années et plus récemment celui des industriels. Des rendements autour de 10 % sont actuellement atteints en cellule simple jonction et jusqu'à 12 % en cellule triple jonctions.

Pour augmenter ces rendements de conversion photovoltaïque, un effort important a été réalisé ces dernières années sur la conception de nouveaux polymères π-conjugués plus performants. Ainsi la réduction de la largeur de bande interdite des polymères π-conjugués a permis d'atteindre des efficacités autour de 10 %. Cependant les polymères à grande largeur de bande interdite (> 1,9 eV) sont encore peu présents dans la littérature et ont des efficacités plus faibles, autour de 7 % pour les meilleurs. Or ces matériaux sont nécessaires pour concevoir des cellules solaires multi-jonctions

performantes. A l'heure actuelle, le polymère à grande largeur de bande interdite le plus utilisé pour la conception de cellule multi-jonctions est le P3HT qui présente comme principal inconvénient d'avoir un niveau énergétique HOMO élevé (-4,9 eV) et donc il conduit à des  $V_{oc}$  en dispositifs photovoltaïques faibles (0,60 V avec le PC<sub>61</sub>BM et 0,84 V avec l'IC<sub>61</sub>BA) ce qui limite les tensions des cellules multi-jonctions.

L'objectif de ce travail est la conception de nouveaux polymères  $\pi$ -conjugués de type p à grande largeur de bande interdite pour des applications en cellules solaires tandem. Le cahier des charges pour de tels polymères est le suivant :

- Une largeur de bande interdite supérieure à 1,9 eV ce qui signifie une absorption jusqu'à 650 nm
- Un niveau énergétique HOMO inférieur à - 5,0 eV pour augmenter la  $V_{oc}$  du dispositif photovoltaïque et obtenir des polymères stables en condition ambiante
- Une bonne solubilité avec de bonnes propriétés filmogènes

Pour concevoir des polymères avec de telles propriétés l'approche « donneur - accepteur » développée dans la partie 4 a été utilisée. Une unité pauvre en électrons quinoxaline et des unités riches en électrons dibenzosilole et carbazole ont été choisies.

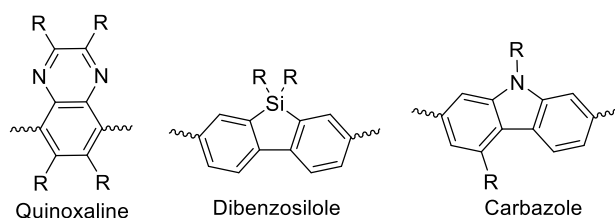


Figure 46 : Unité Quinoxaline, Dibenzosilole et Carbazole.

Le premier objectif a été d'étudier l'influence des modifications structurales sur l'unité pauvre en électrons quinoxaline. Pour cela des atomes de fluor ont été rajoutés sur le benzène de la quinoxaline pour augmenter son pouvoir électroattracteur, puis les unités thiophènes reliées au benzène de la quinoxaline ont été fusionnées pour créer l'unité dithienoquinoxaline et celles reliées à la pyrazine ont été fusionnées pour donner l'unité phénazine. Enfin, les espaceurs thiophènes ont été remplacés par des espaceurs thiazoles, l'influence de l'isomérisation de position des espaceurs thiazoles a également été étudiée. La synthèse de ces unités et de ces polymères ainsi que leurs propriétés structurales, photo-physiques et photovoltaïques sont présentées dans le chapitre 2.

Ensuite, des nouvelles unités quinoxalines comportant des groupements bithiophènes ou terthiophènes sur le cycle pyrazine ont été synthétisées puis copolymérisées avec l'unité riche en électrons dibenzosilole. Les propriétés structurales, photo-physiques et photovoltaïques de ces nouveaux polymères sont présentées dans le chapitre 3.

Une nouvelle unité riche en électrons carbazole a été synthétisée puis copolymérisée avec les unités quinoxalines substituées par des groupements thiophènes, bithiophènes ou terthiophènes. Ces nouveaux polymères ont été caractérisés puis testés en dispositifs photovoltaïques, cette étude est présentée dans le chapitre 4.



La synthèse, les caractérisations structurales, optoélectroniques, électrochimiques de tous ces polymères ainsi que leurs modélisations théoriques seront décrites. Les performances en dispositifs photovoltaïques simple-jonction seront présentées.

Enfin, quelques polymères ont été testés dans de nouvelles applications telles que des mélanges ternaires pour le photovoltaïque organique ou des systèmes photo-catalytiques pour la production d'hydrogène (Chapitre 5).

## 10. Références

- (1) Becquerel, A. E. *Compt Rend Acad Sci* **1839**, *9*, 561–567.
- (2) Kearns, D.; Calvin, M. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29* (4), 950.
- (3) Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Rowe, C. A. *J. Appl. Phys.* **1974**, *45* (1), 230.
- (4) Tang, C. W. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62* (6), 2139.
- (5) Merritt, V. Y.; Hovel, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29* (7), 414.
- (6) Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *32* (8), 495.
- (7) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Alan J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- (8) Glenis, S.; Horowitz, G.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Electron. Opt.* **1984**, *111*, 93–103.
- (9) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48* (2), 183.
- (10) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258* (5087), 1474–1476.
- (11) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62* (6), 585.
- (12) N. C. Greenham; S. C. Moratti; R. H. Friend; A. B. Holmes. *Nature* **1993**, *365*, 628–630.
- (13) Halls, J. J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B. *Nature* **1995**, *376*, 498–500.
- (14) Yu, G.; Heeger, A. J. *J. Appl. Phys.* **1995**, *78* (7), 4510.
- (15) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270* (5243), 1789–1790.
- (16) Kang, I.; Yun, H.-J.; Chung, D. S.; Kwon, S.-K.; Kim, Y.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (40), 14896–14899.
- (17) Liu, J.; Zhang, H.; Dong, H.; Meng, L.; Jiang, L.; Jiang, L.; Wang, Y.; Yu, J.; Sun, Y.; Hu, W.; Heeger, A. J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 10032.
- (18) Sun, B.; Hong, W.; Yan, Z.; Aziz, H.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2636–2642.
- (19) Yao, Z.; Zhang, M.; Wu, H.; Yang, L.; Li, R.; Wang, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3799–3802.
- (20) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 242–247.
- (21) Liu, Z.; Sun, Y.; Yuan, J.; Wei, H.; Huang, X.; Han, L.; Wang, W.; Wang, H.; Ma, W. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (40), 5772–5778.
- (22) Zhou, H.; Chen, Q.; Li, G.; Luo, S.; Song, T. -b.; Duan, H.-S.; Hong, Z.; You, J.; Liu, Y.; Yang, Y. *Science* **2014**, *345* (6196), 542–546.
- (23) Yang, W. S.; Noh, J. H.; Jeon, N. J.; Kim, Y. C.; Ryu, S.; Seo, J.; Il Seok, S. *Science* **2015**, *348* (6240), 1234–1237.
- (24) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (25) Soos, Z. G.; Hennessy, M. H.; Wen, G. *Chem. Phys.* **1998**, *227*, 19–32.
- (26) Wannier, G. H. *Phys. Rev.* **1937**, *52* (3), 191.
- (27) Moliton, A. *Optoelectronics of Molecules and Polymers Series*; Springer Series in Optical Sciences; 2006; Vol. 104.
- (28) Banerji, N.; Cowan, S.; Leclerc, M.; Vauthey, E.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (49), 17459–17470.
- (29) Zhu, X.-Y.; Yang, Q.; Muntwiler, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1779–1787.
- (30) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (7), 1867–1888.
- (31) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1324–1338.
- (32) Brédas, J.-L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971–5003.
- (33) Kaake, L. G.; Zhong, C.; Love, J. A.; Nagao, I.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Huang, F.; Cao, Y.; Moses, D.; Heeger, A. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (11), 2000–2006.

- (34) Nunzi, J.-M. *Comptes Rendus Phys.* **2002**, 3 (4), 523–542.
- (35) Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. *J Mater Chem* **2006**, 16 (1), 45–61.
- (36) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5293.
- (37) Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Yi Zuo; Mingtao Zhang; Fei Huang; Yong Cao; Thomas P. Russell; Yongsheng Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 3886–3893.
- (38) Cao, W.; Xue, J. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (7), 2123.
- (39) Yang, F.; Shtein, M.; Forrest, S. R. *Nat. Mater.* **2004**, 4 (1), 37–41.
- (40) Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, 49 (16), 1131–1156.
- (41) Richard, F.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Eckhardt, D.; Heiser, T.; Hadziioannou, G. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29 (11), 885–891.
- (42) Sommer, M.; Lindner, S. M.; Thelakkat, M. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (9), 1493–1500.
- (43) Sun, S.-S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, 79 (2), 257–264.
- (44) Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *Chem. Commun.* **1999**, No. 7, 617–618.
- (45) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *Polym. Rev.* **2010**, 50 (4), 474–510.
- (46) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. *Adv. Mater.* **2012**, 24 (5), 580–612.
- (47) Zhao, D. W.; Liu, P.; Sun, X. W.; Tan, S. T.; Ke, L.; Kyaw, A. K. K. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95 (15), 153304.
- (48) White, M. S.; Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Kopidakis, N.; Ginley, D. S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89 (14), 143517.
- (49) Kim, J. Y.; Kim, S. H.; Lee, H.-H.; Lee, K.; Ma, W.; Gong, X.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (5), 572–576.
- (50) Zhou, Y.; Fuentes-Hernandez, C.; Shim, J.; Meyer, J.; Giordano, A. J.; Li, H.; Winget, P.; Papadopoulos, T.; Cheun, H.; Kim, J.; Fenoll, M.; Dindar, A.; Haske, W.; Najafabadi, E.; Khan, T. M.; Sojoudi, H.; Barlow, S.; Graham, S.; Bredas, J.-L.; Marder, S. R.; Kahn, A.; Kippelen, B. *Science* **2012**, 336 (6079), 327–332.
- (51) Choi, H.; Kim, B.; Ko, M. J.; Lee, D.-K.; Kim, H.; Kim, S. H.; Kim, K. *Org. Electron.* **2012**, 13 (6), 959–968.
- (52) Huang, J.-S.; Chou, C.-Y.; Liu, M.-Y.; Tsai, K.-H.; Lin, W.-H.; Lin, C.-F. *Org. Electron.* **2009**, 10 (6), 1060–1065.
- (53) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Zou, J.; Jen, A. K.-Y. *Org. Electron.* **2009**, 10 (7), 1401–1407.
- (54) Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Baek, N. S.; Zou, J.; O'Malley, K.; Jen, A. K.-Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92 (25), 253301.
- (55) Chen, N.; Kovacic, P.; Howden, R. M.; Wang, X.; Lee, S.; Gleason, K. K. *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5 (6), 1401442.
- (56) Sapkota, S. B.; Spies, A.; Zimmermann, B.; Dürr, I.; Würfel, U. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, 130, 144–150.
- (57) Miyanishi, S.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2009**, 42 (5), 1610–1618.
- (58) Derue, L.; Lecourtier, C.; Gorisse, T.; Hirsch, L.; Dautel, O.; Wantz, G. *RSC Adv* **2015**, 5 (5), 3840–3843.
- (59) Wantz, G.; Derue, L.; Dautel, O.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Dagron-Lartigau, C. *Polym. Int.* **2014**, 63 (8), 1346–1361.
- (60) Ameri, T.; Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2 (4), 347.
- (61) Janssen, R. A. J.; Nelson, J. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (13), 1847–1858.
- (62) Shockley, W.; Queisser, H. J. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32 (3), 510.
- (63) De Vos, A. J. *Phys. Appl. Phys.* **1980**, 13 (5), 839.
- (64) Li, N.; Baran, D.; Spyropoulos, G. D.; Zhang, H.; Berny, S.; Turbiez, M.; Ameri, T.; Krebs, F. C.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4 (11), n/a – n/a.

- (65) Etxebarria, I.; Furlan, A.; Ajuria, J.; Fecher, F. W.; Voigt, M.; Brabec, C. J.; Wienk, M. M.; Slooff, L.; Veenstra, S.; Gilot, J.; Pacios, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *130*, 495–504.
- (66) Etxebarria, I.; Ajuria, J.; Pacios, R. *Org. Electron.* **2015**, *19*, 34–60.
- (67) You, J.; Dou, L.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1909–1928.
- (68) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (3), 197–203.
- (69) Song, B.; Rolin, C.; Zimmerman, J. D.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (18), 2914–2918.
- (70) Lee, H. K. H.; Li, Z.; Constantinou, I.; So, F.; Tsang, S. W.; So, S. K. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (16).
- (71) Ashraf, R. S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H. A.; Huang, Z.; Thomas, S.; Kline, R. J.; Brabec, C. J.; Rannou, P.; Anthopoulos, T. D.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (14), 2029–2034.
- (72) Intemann, J. J.; Yao, K.; Yip, H.-L.; Xu, Y.-X.; Li, Y.-X.; Liang, P.-W.; Ding, F.-Z.; Li, X.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (15), 3188–3195.
- (73) Yao, Y.; Hou, J.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (12), 1783–1789.
- (74) Zhu, X.; Zhang, F.; An, Q.; Huang, H.; Sun, Q.; Li, L.; Teng, F.; Tang, W. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *132*, 528–534.
- (75) Kim, Y.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Cook, S.; Durrant, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (6), 063502.
- (76) Xiao, Z.; Yuan, Y.; Yang, B.; VanDerslice, J.; Chen, J.; Dyck, O.; Duscher, G.; Huang, J. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (19), 3068–3075.
- (77) Zhou, H.; Yang, L.; You, W. *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 607–632.
- (78) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789–794.
- (79) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (5), 374–380.
- (80) Brown, T. M.; Kim, J. S.; Friend, R. H.; Cacialli, F.; Daik, R.; Feast, W. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (12), 1679.
- (81) Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (7), 1288.
- (82) Liu, Y.; Chen, C.-C.; Hong, Z.; Gao, J.; (Michael) Yang, Y.; Zhou, H.; Dou, L.; Li, G.; Yang, Y. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (83) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1324–1338.
- (84) Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (1), 58–77.
- (85) Riedel, I.; Dyakonov, V. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201* (6), 1332–1341.
- (86) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (17), 1761–1775.
- (87) Havinga, E. E.; Ten Hoeve, W.; Wynberg, H. *Polym. Bull.* **1992**, *29* (1-2), 119–126.
- (88) Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (3), 153–161.
- (89) Li, Y. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45* (5), 723–733.
- (90) Li, Y.; Sonar, P.; Murphy, L.; Hong, W. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (6), 1684.
- (91) Zhang, Z.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (10), 4178.
- (92) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6* (11), 846–848.
- (93) Ohmori, Y.; Uchida, M.; Muro, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1991**, *30* (11B), 1941–1943.
- (94) Kreyenschmidt, M.; Klaerner, G.; Fuhrer, T.; Ashenhurst, J.; Karg, S.; Chen, W. D.; Lee, V. Y.; Scott, J. C.; Miller, R. D. *Macromolecules* **1998**, *31* (4), 1099–1103.
- (95) Teketel Yohannes; F. Zhang; M. Svensson; J.C. Hummelen; M.R. Andersson; O. Inganäs. *Thin Solid Films* **2004**, *449*, 152–157.
- (96) Delbosc, N.; Yahya, W. Z. N.; Lemaitre, N.; Berson, S.; Fuchs, F.; Grévin, B.; Faure-Vincent, J.; Travers, J.-P.; Demadrille, R. *RSC Adv.* **2014**, *4* (29), 15236.
- (97) Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (11), 1731–1739.
- (98) Janietz, S.; Krueger, H.; Schleiermacher, H.-F.; Würfel, U.; Niggemann, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (18), 1493–1503.

- (99) Yang, R.; Tian, R.; Yan, J.; Zhang, Y.; Yang, J.; Hou, Q.; Yang, W.; Zhang, C.; Cao, Y. *Macromolecules* **2005**, *38* (2), 244–253.
- (100) Li, W.; Qin, R.; Zhou, Y.; Andersson, M.; Li, F.; Zhang, C.; Li, B.; Liu, Z.; Bo, Z.; Zhang, F. *Polymer* **2010**, *51* (14), 3031–3038.
- (101) Slooff, L. H.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Moet, D. J. D.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (14), 143506.
- (102) Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Jan C. Hummelen; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (12), 988–991.
- (103) Moulé, A. J.; Tsami, A.; Bünnagel, T. W.; Forster, M.; Kronenberg, N. M.; Scharber, M.; Koppe, M.; Morana, M.; Brabec, C. J.; Meerholz, K.; others. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (12), 4045–4050.
- (104) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- (105) Bijleveld, J. C.; Shahid, M.; Gilot, J.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (20), 3262–3270.
- (106) Lee, S. K.; Seo, J. H.; Cho, N. S.; Cho, S. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (16), 5438–5441.
- (107) Zhang, M.; Guo, X.; Wang, X.; Wang, H.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (18), 4264–4270.
- (108) Brédas, J.-L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99* (9), 5804–5809.
- (109) He, M.; Wang, M.; Lin, C.; Lin, Z. *Nanoscale* **2014**, *6* (8), 3984.
- (110) Price, S. C.; Stuart, A. C.; You, W. *Macromolecules* **2010**, *43* (10), 4609–4612.
- (111) Zhou, H.; Yang, L.; Price, S. C.; Knight, K. J.; You, W. *Angew. Chem.* **2010**, *49*, 7992–7995.
- (112) Huo, L.; Hou, J. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (11), 2453.
- (113) Huo, L.; Hou, J.; Zhang, S.; Chen, H.-Y.; Yang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (8), 1500–1503.
- (114) Dutta, P.; Park, H.; Lee, W.-H.; Kim, K.; Kang, I. N.; Lee, S.-H. *Polym. Chem.* **2012**, *3* (3), 601.
- (115) Peng, Q.; Huang, Q.; Hou, X.; Chang, P.; Xu, J.; Deng, S. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (93), 11452.
- (116) Wu, J.-S.; Cheng, S.-W.; Cheng, Y.-J.; Hsu, C.-S. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (5), 1113–1154.
- (117) Blouin, N.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (9), 1110–1119.
- (118) Wang, D. H.; Kim, J. K.; Seo, J. H.; Park, I.; Hong, B. H.; Park, J. H.; Heeger, A. J. *Angew. Chem.* **2013**, *52* (10), 2874–2880.
- (119) Wang, E.; Wang, L.; Lan, L.; Luo, C.; Zhuang, W.; Peng, J.; Cao, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (3), 033307.
- (120) Allard, N.; Aïch, R. B.; Gendron, D.; Boudreault, P.-L. T.; Tessier, C.; Alem, S.; Tse, S.-C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2328–2333.
- (121) Blouin, N.; Michaud, A.; Leclerc, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (17), 2295–2300.
- (122) Hwang, Y.-M.; Ohshita, J.; Harima, Y.; Mizumo, T.; Ooyama, Y.; Morihara, Y.; Izawa, T.; Sugioka, T.; Fujita, A. *Polymer* **2011**, *52* (18), 3912–3916.
- (123) Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (48), 16144–16145.
- (124) Morana, M.; Azimi, H.; Dennler, G.; Egelhaaf, H.-J.; Scharber, M.; Forberich, K.; Hauch, J.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Zhu, Z.; Hingerl, K.; van Bavel, S. S.; Loos, J.; Brabec, C. J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (7), 1180–1188.
- (125) Scharber, M. C.; Koppe, M.; Gao, J.; Cordella, F.; Loi, M. A.; Denk, P.; Morana, M.; Egelhaaf, H.-J.; Forberich, K.; Dennler, G.; Gaudiana, R.; Waller, D.; Zhu, Z.; Shi, X.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (3), 367–370.
- (126) Coffin, R. C.; Peet, J.; Rogers, J.; Bazan, G. C. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (8), 657–661.
- (127) Ohshita, J.; Hwang, Y.-M.; Mizumo, T.; Yoshida, H.; Ooyama, Y.; Harima, Y.; Kunugi, Y. *Organometallics* **2011**, *30*, 3233–3236.
- (128) Yue, W.; Zhao, Y.; Shao, S.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (15), 2199.
- (129) Amb, C. M.; Chen, S.; Graham, K. R.; Subbiah, J.; Small, C. E.; So, F.; Reynolds, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (26), 10062–10065.

- (130) Mühlbacher, D.; Scharber, M.; Morana, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (21), 2884–2889.
- (131) Kim, D. H.; Song, H. J.; Heo, S. W.; Song, K. W.; Moon, D. K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120*, 94–101.
- (132) Song, S.; Jin, Y.; Kim, S. H.; Moon, J.; Kim, K.; Kim, J. Y.; Park, S. H.; Lee, K.; Suh, H. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7296–7305.
- (133) Fei, Z.; Shahid, M.; Yaacobi-Gross, N.; Rossbauer, S.; Zhong, H.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T. D.; Heeney, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (90), 11130.
- (134) Price, S. C.; Stuart, A. C.; Yang, L.; Zhou, H.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4625–4631.
- (135) Han, L.; Chen, W.; Hu, T.; Ren, J.; Qiu, M.; Zhou, Y.; Zhu, D.; Wang, N.; Sun, M.; Yang, R. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (4), 361–366.
- (136) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (13), 2995–2998.
- (137) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (2), 732–742.
- (138) Zhou, E.; Cong, J.; Hashimoto, K.; Tajima, K. *Macromolecules* **2013**, *46* (3), 763–768.
- (139) Padhy, H.; Huang, J.-H.; Sahu, D.; Patra, D.; Kekuda, D.; Chu, C.-W.; Lin, H.-C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48* (21), 4823–4834.
- (140) Fan, Q.; Xiao, M.; Liu, Y.; Su, W.; Gao, H.; Tan, H.; Wang, Y.; Lei, G.; Yang, R.; Zhu, W. *Polym Chem* **2015**, *6* (23), 4290–4298.
- (141) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Ma, Z.; Hellström, S.; Zhuang, W.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 2067–2073.
- (142) Jung, I. H.; Kim, H.; Park, M.-J.; Kim, B.; Park, J.-H.; Jeong, E.; Woo, H. Y.; Yoo, S.; Shim, H.-K. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48* (6), 1423–1432.
- (143) Hou, J.; Park, M.-H.; Zhang, S.; Yao, Y.; Chen, L.-M.; Li, J.-H.; Yang, Y. *Macromolecules* **2008**, *41* (16), 6012–6018.
- (144) Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; Tao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4250–4253.
- (145) He, Z.; Zhong, C.; Su, S.; Xu, M.; Wu, H.; Cao, Y. *Nat. Photonics* **2012**, *6* (9), 593–597.
- (146) Yusoff, A. R. bin M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (1), 303–316.
- (147) Dong, X.; Deng, Y.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (39), 19928–19935.
- (148) Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Réda Aïch, B.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (15), 5330–5331.
- (149) Zhang, Y.; Hau, S. K.; Yip, H.-L.; Sun, Y.; Acton, O.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (9), 2696–2698.
- (150) Piliago, C.; Holcombe, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (22), 7595–7597.
- (151) Liu, B.; Zou, Y.; Peng, B.; Zhao, B.; Huang, K.; He, Y.; Pan, C. *Polym. Chem.* **2011**, *2* (5), 1156.
- (152) Wang, E.; Ma, Z.; Zhang, Z.; Henriksson, P.; Inganäs, O.; Zhang, F.; Andersson, M. R. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (17), 4908.
- (153) Zheng, Y.-Q.; Wang, Z.; Dou, J.-H.; Zhang, S.-D.; Luo, X.-Y.; Yao, Z.-F.; Wang, J.-Y.; Pei, J. *Macromolecules* **2015**, *48* (16), 5570–5577.
- (154) Zoombelt, A. P.; Mathijssen, S. G. J.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (11), 2240.
- (155) Zhou, E.; Yamakawa, S.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (17), 4055–4061.
- (156) Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (10), 3272–3275.

- (157) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5868–5923.
- (158) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (20), E135–E138.
- (159) Chen, H.-C.; Chen, Y.-H.; Liu, C.-H.; Hsu, Y.-H.; Chien, Y.-C.; Chuang, W.-T.; Cheng, C.-Y.; Liu, C.-L.; Chou, S.-W.; Tung, S.-H.; Chou, P.-T. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (11), 3411.
- (160) Chen, J.-D.; Cui, C.; Li, Y.-Q.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J.-X. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (6), 1035–1041.
- (161) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (9), 2020–2067.
- (162) Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (23), 3821–3838.
- (163) Choi, J. W.; Kim, C.-H.; Pison, J.; Oyedele, A.; Tondelier, D.; Leliège, A.; Kirchner, E.; Blanchard, P.; Roncali, J.; Geffroy, B. *RSC Adv.* **2014**, *4* (10), 5236.
- (164) Demadrille, R.; Firon, M.; Leroy, J.; Rannou, P.; Pron, A. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (9), 1547–1552.
- (165) Roquet, S.; de Bettignies, R.; Leriche, P.; Cravino, A.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (29), 3040.
- (166) Bin Kan; Miaomiao Li; Qian Zhang; Feng Liu; Xiangjian Wan; Yunchuang Wang; Wang Ni; Guankui Long; Xuan Yang; Huanran Feng; Yi Zuo; Mingtao Zhang; Fei Huang; Yong Cao; Thomas P. Russell; Yongsheng Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3886–3893.
- (167) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Wynands, D.; Zhang, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3796–3801.
- (168) Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15529–15532.
- (169) Zhou, J.; Zuo, Y.; Wan, X.; Long, G.; Zhang, Q.; Ni, W.; Liu, Y.; Li, Z.; He, G.; Li, C.; Kan, B.; Li, M.; Chen, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (23), 8484–8487.
- (170) Leeuw, D. M. de; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1996**, *87*, 53–59.
- (171) Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (7), 2577.
- (172) Lee, J. W.; Ahn, H.; Jo, W. H. *Macromolecules* **2015**.
- (173) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- (174) Dou, L.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Chen, C.-C.; You, J.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (6), 825–831.
- (175) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (32), 5670–5677.
- (176) Meager, I.; Ashraf, R. S.; Mollinger, S.; Schroeder, B. C.; Bronstein, H.; Beatrup, D.; Vezie, M. S.; Kirchartz, T.; Salleo, A.; Nelson, J.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (31), 11537–11540.
- (177) Choi, H.; Ko, S.-J.; Kim, T.; Morin, P.-O.; Walker, B.; Lee, B. H.; Leclerc, M.; Kim, J. Y.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (21), 3318–3324.
- (178) Hendriks, K. H.; Heintges, G. H. L.; Gevaerts, V. S.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (32), 8341–8344.
- (179) Li, W.; Hendriks, K. H.; Furlan, A.; Roelofs, W. S. C.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (50), 18942–18948.
- (180) Ye, L.; Zhang, S.; Zhao, W.; Yao, H.; Hou, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (12), 3603–3605.
- (181) Ji-Hoon Kim; Chang Eun Song; BongSoo Kim; In-Nam Kang; Won Suk Shin; Do-Hoon Hwang. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1234–1242.
- (182) Jo, J. W.; Jung, J. W.; Jung, E. H.; Ahn, H.; Shin, T. J.; Jo, W. H. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (8), 2427–2434.
- (183) Chen, J.-D.; Cui, C.; Li, Y.-Q.; Zhou, L.; Ou, Q.-D.; Li, C.; Li, Y.; Tang, J.-X. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (6), 1035–1041.
- (184) Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (34), 4766–4771.

- (185) Deng, Y.; Li, W.; Liu, L.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (2), 585–591.
- (186) Yue, W.; Ashraf, R. S.; Nielsen, C. B.; Collado-Fregoso, E.; Niazi, M. R.; Yousaf, S. A.; Kirkus, M.; Chen, H.-Y.; Amassian, A.; Durrant, J. R.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (32), 4702–4707.
- (187) Hu, H.; Jiang, K.; Yang, G.; Liu, J.; Li, Z.; Lin, H.; Liu, Y.; Zhao, J.; Zhang, J.; Huang, F.; Qu, Y.; Ma, W.; Yan, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, DOI: 10.1021/jacs.5b08556.
- (188) Small, C. E.; Chen, S.; Subbiah, J.; Amb, C. M.; Tsang, S.-W.; Lai, T.-H.; Reynolds, J. R.; So, F. *Nat. Photonics* **2011**, *6* (2), 115–120.
- (189) Liu, D.; Zhao, W.; Zhang, S.; Ye, L.; Zheng, Z.; Cui, Y.; Chen, Y.; Hou, J. *Macromolecules* **2015**, *48* (15), 5172–5178.
- (190) Chen, H.-C.; Chen, Y.-H.; Liu, C.-C.; Chien, Y.-C.; Chou, S.-W.; Chou, P.-T. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (24), 4766–4772.
- (191) Cabanetos, C.; Labban, A. E.; Bartelt, J. A.; Douglas, J. D.; Mateker, W. R.; Fréchet, J. M. J.; McGehee, M. D.; Beaujuge, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4656–4659.
- (192) Nguyen, T. L.; Choi, H.; Ko, S.-J.; Uddin, M. A.; Walker, B.; Yum, S.; Jeong, J.-E.; Yun, M. H.; Shin, T. J.; Hwang, S.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. *Energy Env. Sci* **2014**, *7* (9), 3040–3051.
- (193) Guo, X.; Zhou, N.; Lou, S. J.; Smith, J.; Tice, D. B.; Hennek, J. W.; Ortiz, R. P.; Navarrete, J. T. L.; Li, S.; Strzalka, J.; Chen, L. X.; Chang, R. P. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Nat. Photonics* **2013**, *7* (10), 825–833.
- (194) Huo, L.; Liu, T.; Sun, X.; Cai, Y.; Heeger, A. J.; Sun, Y. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (18), 2938–2944.
- (195) Zhang, Y.; Zhou, H.; Seifert, J.; Ying, L.; Mikhailovsky, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (48), 7038–7044.
- (196) Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (39), 4355–4358.
- (197) Dang, D.; Zhou, P.; Zhong, J.; Fan, J.; Wang, Z.; Wang, Y.; Pei, Y.; Bao, X.; Yang, R.; Hu, W.; Zhu, W. *Polymer* **2014**, *55* (26), 6708–6716.
- (198) Zhao, X.; Yang, D.; Lv, H.; Yin, L.; Yang, X. *Polym Chem* **2013**, *4* (1), 57–60.
- (199) Huang, J.; Wang, X.; Zhan, C.; Zhao, Y.; Sun, Y.; Pei, Q.; Liu, Y.; Yao, J. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (6), 2174.
- (200) Wolf, J.; Cruciani, F.; El Labban, A.; Beaujuge, P. M. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (12), 4184–4187.
- (201) Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Kastrop, J. P.; Beaupré, S.; Leclerc, M.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (4), 491–494.
- (202) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (11), 864–868.
- (203) Yoo, S.; Potscavage, W. J.; Domercq, B.; Kim, J.; Holt, J.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89* (23), 233516.
- (204) Zhao, H.; Guo, X.; Tian, H.; Li, C.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (15), 3092.
- (205) Lenes, M.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (11), 2116–2119.
- (206) Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (11), 4245.
- (207) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, No. 14, 1564.
- (208) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y.-S.; Deppisch, M.; Krause, A.-M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (17), 6215–6228.
- (209) Wen, Y.; Liu, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (12), 1331–1345.
- (210) Li, C.; Wonneberger, H. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 613–636.
- (211) Howard, I. A.; Laquai, F.; Keivanidis, P. E.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (50), 21225–21232.
- (212) Kamm, V.; Battagliarin, G.; Howard, I. A.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Li, C.; Müllen, K.; Laquai, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (2), 297–302.
- (213) Li, M.; Wang, L.; Liu, J.; Zhou, K.; Yu, X.; Xing, R.; Geng, Y.; Han, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (10), 4528.



- (214) Zhong, Y.; Trinh, M. T.; Chen, R.; Wang, W.; Khlyabich, P. P.; Kumar, B.; Xu, Q.; Nam, C.-Y.; Sfeir, M. Y.; Black, C.; Steigerwald, M. L.; Loo, Y.-L.; Xiao, S.; Ng, F.; Zhu, X.-Y.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (43), 15215–15221.
- (215) Zhao, J.; Li, Y.; Lin, H.; Liu, Y.; Jiang, K.; Mu, C.; Ma, T.; Lin Lai, J. Y.; Hu, H.; Yu, D.; Yan, H. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (2), 520–525.
- (216) Li, H.; Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Eberle, F. N.; Subramaniyan, S.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (21), 3266–3272.
- (217) Sun, D.; Meng, D.; Cai, Y.; Fan, B.; Li, Y.; Jiang, W.; Huo, L.; Sun, Y.; Wang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (34), 11156–11162.
- (218) Mori, D.; Benten, H.; Okada, I.; Ohkita, H.; Ito, S. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 2939.
- (219) Lee, C.; Kang, H.; Lee, W.; Kim, T.; Kim, K.-H.; Woo, H. Y.; Wang, C.; Kim, B. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (15), 2466–2471.
- (220) Hwang, Y.-J.; Earmme, T.; Courtright, B. A. E.; Eberle, F. N.; Jenekhe, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4424–4434.
- (221) Hwang, Y.-J.; Courtright, B. A. E.; Ferreira, A. S.; Tolbert, S. H.; Jenekhe, S. A. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (31), 4578–4584.
- (222) You, J.; Chen, C.-C.; Hong, Z.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; Xu, R.; Ye, S.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (29), 3973–3978.
- (223) Zhou, H.; Zhang, Y.; Mai, C.-K.; Collins, S. D.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (10), 1767–1773.
- (224) Kim, J.-H.; Song, C. E.; Kim, B.; Kang, I.-N.; Shin, W. S.; Hwang, D.-H. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1234–1242.
- (225) Li, K.; Li, Z.; Feng, K.; Xu, X.; Wang, L.; Peng, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (36), 13549–13557.
- (226) Dou, L.; Chang, W.-H.; Gao, J.; Chen, C.-C.; You, J.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (6), 825–831.
- (227) You, J.; Dou, L.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C.-C.; Gao, J.; Li, G.; Yang, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1446.
- (228) Chen, C.-C.; Chang, W.-H.; Yoshimura, K.; Ohya, K.; You, J.; Gao, J.; Hong, Z.; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (32), 5670–5677.
- (229) Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (15), 5529–5532.
- (230) <http://www.heliatek.com/> **2013**.

## Chapitre 2

# Polymères à base de quinoxaline et de dibenzosilole : synthèse, caractérisation et propriétés photovoltaïques

## 1. Introduction

Les polymères  $\pi$ -conjugués « donneur – accepteur » sont de bons candidats pour obtenir des bonnes performances en dispositifs photovoltaïques. Les précédentes études réalisées dans le laboratoire ont porté sur l'étude de polymères à base de fluorène et de benzothiadiazole (BTD). Deux polymères ont été synthétisés, le PBTFB-C8 et le PBTFB-C2C6, qui ne diffèrent que par la nature des chaînes latérales, linéaires dans le cas du PBTFB-C8 (n-octyle et n-hexyle) et ramifiées dans le cas du PBTFB-C2C6 (2-ethylhexyle).<sup>1</sup> Les structures des polymères PBTFB-C8 et PBTFB-C2C6 sont décrites figure 1, leurs caractérisations en dispositifs photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 1. Ils présentent tous les deux des niveaux énergétiques HOMO en dessous de  $-5,0$  eV ce qui doit permettre d'atteindre des tensions en circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) élevées. Leur largeur de bande interdite se situe à  $1,75$  eV pour le PBTFB-C8 et  $1,82$  eV pour le PBTFB-C2C6, ce qui les classe dans la catégorie des matériaux à largeur de bande interdite intermédiaire.

En dispositifs photovoltaïques, les performances atteintes avec le PBTFB-C8 sont de  $2,08$  % de rendement de conversion photovoltaïque,  $0,78$  V de  $V_{OC}$ ,  $7,52$  mA.cm<sup>-2</sup> de densité de courant de court-circuit ( $J_{SC}$ ), et  $0,35$  de facteur de forme (FF). Le polymère avec les chaînes ramifiées, grâce à son niveau énergétique HOMO plus bas, conduit à une  $V_{OC}$  supérieure ( $0,90$  V) mais une valeur de  $J_{SC}$  plus faible ( $5,73$  mA.cm<sup>-2</sup>) que son analogue avec les chaînes linéaires. Il permet d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de  $1,80$  %. Les faibles rendements de conversion sont ici liés à des facteurs de forme assez faibles dont l'origine n'est pas clairement établie. La diminution de densité de courant en présence de chaînes alkyles ramifiées est plus facilement explicable et elle est signalée dans de nombreux exemples de la littérature.<sup>2-4</sup> Les chaînes alkyles ramifiées augmentent la distance entre les chaînes de polymères ce qui diminue les interactions de type  $\pi$ -stacking et réduit la mobilité des porteurs de charges, par conséquent la valeur de  $J_{SC}$  est plus faible.

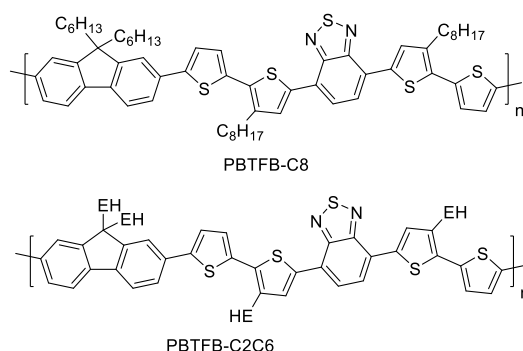


Figure 1 : Structure des polymères PBTFB-C8 et PBTFB-C2C6.

Polymère	Accepteur	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{HOMO}$ (eV)	$E_{LUMO}$ (eV)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	Surface (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Réf
PBTFB-C8	PC <sub>71</sub> BM	1,75	-5,31	-3,19	0,78	7,52	0,35	0,28	2,08	<sup>1</sup>
PBTFB-C2C6	PC <sub>71</sub> BM	1,82	-5,53	-3,28	0,90	5,73	0,36	0,28	1,80	<sup>1</sup>

Tableau 1 : Caractéristiques obtenues avec les polymères PBTFB-C8 et PBTFB-C2C6 en cellules photovoltaïques.

A partir de ces résultats, de nouveaux polymères à grande largeur de bande interdite ont été étudiés et font l'objet de ce travail. Les trois principaux objectifs des nouveaux polymères doivent être :

- Une largeur de bande interdite supérieure à 1,9 eV
- Un niveau énergétique HOMO inférieur à -5,0 eV
- Une bonne solubilité avec de bonnes propriétés filmogènes

Le polymère PBTFB-C8 présente un niveau énergétique HOMO à -5,31 eV mais une largeur de bande interdite trop faible (1,75 eV) pour être classé dans la catégorie des matériaux à grande largeur de bande interdite. Pour augmenter cette largeur de bande sans modifier le niveau énergétique HOMO il faut donc relever le niveau énergétique LUMO. La stratégie utilisée pour résoudre ce problème a été de changer l'unité pauvre en électrons benzothiadiazole (BTD) par une unité présentant un pouvoir électro accepteur plus faible : l'unité quinoxaline. L'avantage de ce motif quinoxaline par rapport au BTD réside dans la possibilité d'ajouter des groupements sur la partie pyrazine pour apporter de la solubilité (chaînes alkyles), ou pour moduler son pouvoir électro accepteur (thiophène, benzène...).

Par exemple, l'ajout de substituants thiophènes permet de générer une conjugaison latérale voire parfois même croisée avec la chaîne principale du polymère ; une amélioration des propriétés photovoltaïques a été observée pour des systèmes utilisant ce concept.<sup>5,6</sup> En conséquence, cette unité thiophène, substituée par une chaîne linéaire n-octyle, a été utilisée comme substituant de la quinoxaline. Grâce à l'ajout de chaînes apportant de la solubilité sur la quinoxaline il est possible de supprimer les chaînes alkyles présentes sur les thiophènes qui relient la partie riche en électrons et la partie pauvre en électrons. L'unité pauvre en électrons de base sera donc une quinoxaline substituée par des thiophènes sur la pyrazine avec des espaceurs thiophènes, cette structure est présentée sur la figure 2. Avant le début de ce projet peu d'exemples de quinoxaline substituée par des thiophènes étaient présents dans la littérature,<sup>7</sup> la quinoxaline était surtout utilisée avec des substituants benzéniques.<sup>8-11</sup> Depuis, cette brique de base a été développée et en 2015 la meilleure performance en dispositif photovoltaïque pour une unité thiophène-quinoxaline est de 7,68 % mais il s'agit d'un polymère à largeur de bande interdite de 1,70 eV.<sup>12</sup>

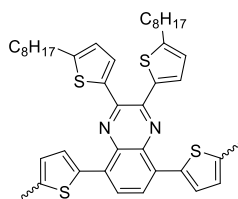


Figure 2 : Unité pauvre en électrons thiophène-quinoxaline utilisée dans cette étude.

Comme il a été vu dans le chapitre 1, l'unité fluorène présente de bonnes propriétés pour être utilisée en tant qu'unité riche en électrons. Cependant, des études de stabilité ont montré que le fluorène avait tendance à subir des réactions de photo-oxydation.<sup>13</sup> D'autres études ont également montré la même propension à la photo-oxydation de l'unité carbazole du PCDTBT.<sup>14,15</sup> Pour résoudre ces problèmes de stabilité, l'unité fluorène du PBTFB-C8 a été remplacée par l'unité dibenzosilole. Les chaînes linéaires ont été conservées pour améliorer les interactions de type  $\pi$ -stacking. La structure générale du premier polymère à grande largeur de bande synthétisé est donc à base de dibenzosilole, thiophène et quinoxaline (PDBS-TQx) (figure 3).

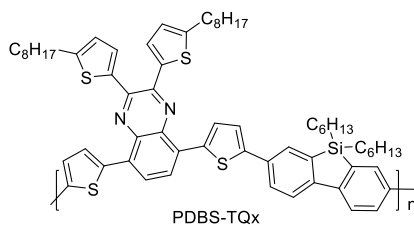


Figure 3 : Structure du polymère PDBS-TQx.

Le dibenzosilole possède un caractère électro-donneur légèrement supérieur à celui du fluorène, en conséquence le niveau énergétique HOMO devrait légèrement augmenter. Pour diminuer ce niveau de l'orbitale HOMO, et donc obtenir des  $V_{OC}$  élevées, le caractère pauvre en électrons de la quinoxaline a été renforcé par l'introduction d'atomes de fluor très électroattracteurs. Cette stratégie a été récemment développée de manière assez récurrente dans la littérature car le fluor permet, d'une part, de diminuer le niveau énergétique de l'orbitale HOMO, sans modifier celui de la LUMO, et d'autre part de créer des interactions F-H ou F-F qui vont améliorer la planéité de la chaîne de polymère, ce qui permet d'obtenir une morphologie de la couche active différente de leurs analogues non fluorés.<sup>16-18</sup> La structure du polymère substitué par des atomes de fluor (PDBS-TQxF) est présentée figure 4.

La deuxième stratégie pour diminuer le niveau énergétique HOMO a été de remplacer les connections thiophènes entre la quinoxaline et le dibenzosilole par des connections thiazoles. Le thiazole est plus électro-déficient que le thiophène, il permet de diminuer les niveaux énergétiques des orbitales frontières, cependant la largeur de bande interdite n'est pas modifiée.<sup>19</sup> Une étude de l'effet de l'isomérisie de l'espaceur thiazole sur les propriétés des polymères a été réalisée, les deux polymères (PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx) sont présentés figure 4.

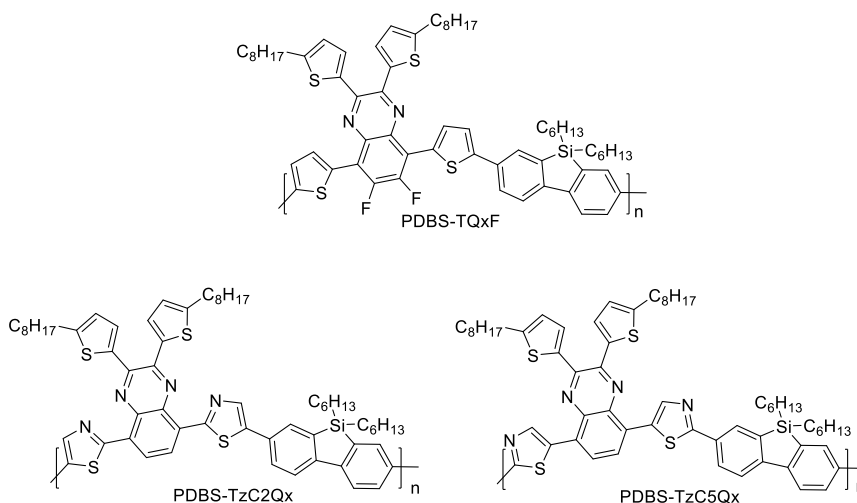


Figure 4 : Structure des polymères PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx.

La rotation des thiophènes sur la partie pyrazine peut nuire à la planéité du polymère et augmenter les distances inter chaînes ce qui pourrait réduire la  $J_{SC}$ . Le blocage de cette rotation a été envisagé par la cyclisation de ces thiophènes, créant ainsi l'unité phénazine. La structure de l'unité phénazine est décrite figure 5.

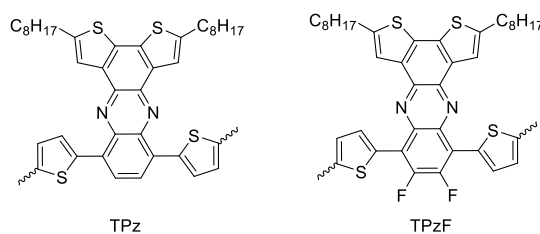


Figure 5 : Structure des unités à base de phénazine TPz et TPzF.

La deuxième solution envisagée pour augmenter la planéité du polymère a été de fusionner les espaceurs thiophènes avec l'unité quinoxaline pour former la dithienoquinoxaline (DTQx). Cette unité a été copolymérisée avec le dibenzosilole pour donner le polymère PDBS-DTQx présenté figure 6.

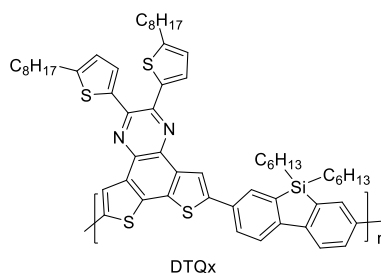


Figure 6 : Structure du polymère à base de l'unité dithienoquinoxaline.

Peu d'exemples de polymère utilisant la DTQx sont présents dans la littérature. Cette unité copolymérisée avec le cyclopentadithiophène (CPDT) donne le PQDT, dans ce cas elle est utilisée en tant qu'unité pauvre en électrons.<sup>20</sup> Les résultats en dispositifs photovoltaïques sont faibles, autour de 1,1%. Copolymérisée avec des unités à caractère fortement accepteur, comme le benzothiadiazole, la DTQx joue le rôle d'unité riche en électrons, les rendements de conversion photovoltaïque augmentent alors jusqu'à 5,6 %.<sup>21,22</sup>

Après avoir introduit les différents polymères cibles de cette étude, la synthèse et la caractérisation des différents monomères puis des polymères seront présentées dans ce chapitre.

## 2. Préparation et études des monomères

### a) Synthèses des monomères dérivés de la quinoxaline

La voie de synthèse du monomère thiophène-quinoxaline est décrite figure 7. La formation d'un organocuprate sur le 2-octylthiophène, puis son addition sur le chlorure d'oxalyle permet d'obtenir la 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione **1**.<sup>23</sup> L'acide thiophen-2-ylboronique a été protégé par ajout du néopentyl glycol pour donner l'ester thiophen-2-yl-boronique **14**, il est ensuite engagé avec le 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole dans une réaction de couplage de Suzuki pour donner le 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole **15**. Le groupement thiadiazole du composé **15** est ensuite réduit en diamine par de la poudre de zinc puis condensé sur l' $\alpha$ -dione **1** pour obtenir la 2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (**TQx**). La bromation de l'unité **TQx** par le N-bromosuccinimide (NBS) donne le monomère 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline (**TQx-Br**).

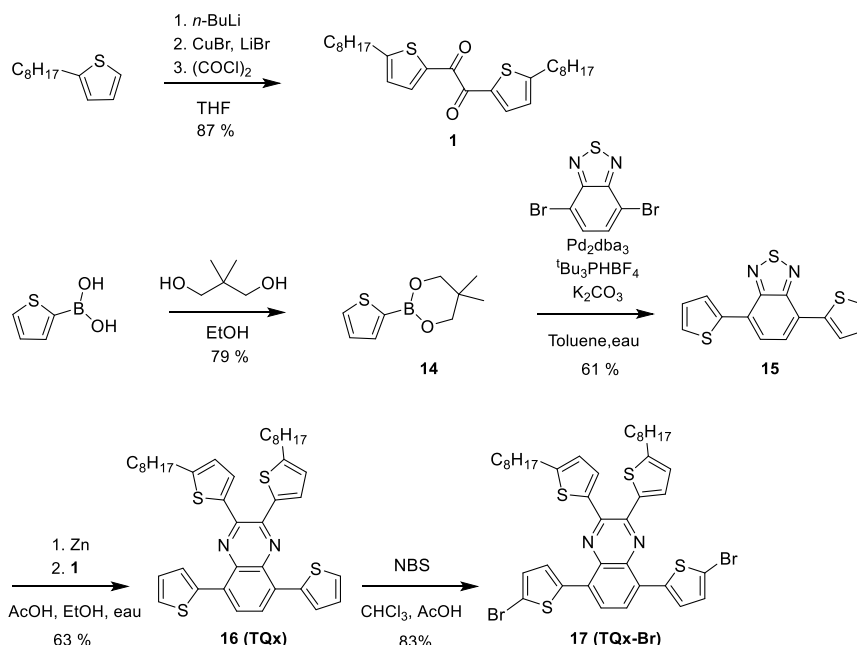


Figure 7 : Voie de synthèse de l'unité thiophène-quinoxaline.

La voie de synthèse des monomères thiazoles-quinoxalines est décrite figure 8. La même procédure a été utilisée pour synthétiser les unités thiazole-quinoxaline (**TzC2Qx** et **TzC5Qx**) en remplaçant le thiophène par le thiazole. Un choix judicieux du couple ligand-solvant lors de la C-H activation permet d'orienter sélectivement le couplage du thiazole sur le 4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole.<sup>24</sup> Un ligand peu encombré et un solvant apolaire vont favoriser le couplage sur la position C2 du thiazole alors qu'avec un ligand encombré et un solvant polaire le couplage sur la position C5 sera favorisé. Les unités **TzC2Qx** et **TzC5Qx** sont ensuite obtenues par réduction pour déprotéger la diamine et par condensation avec l' $\alpha$ -dicétone précédemment décrite. Le **TzC2Qx** a pu être bromé selon une procédure standard en utilisant le NBS. Cette même procédure ne permet pas de bromer l'unité **TzC5Qx**, dont la position 2 sur les motifs thiazoles devient trop peu réactive ; une bromation à chaud dans le DMF a été tentée mais il s'est avéré qu'elle se produisait également sur les thiophènes portés par la pyrazine.

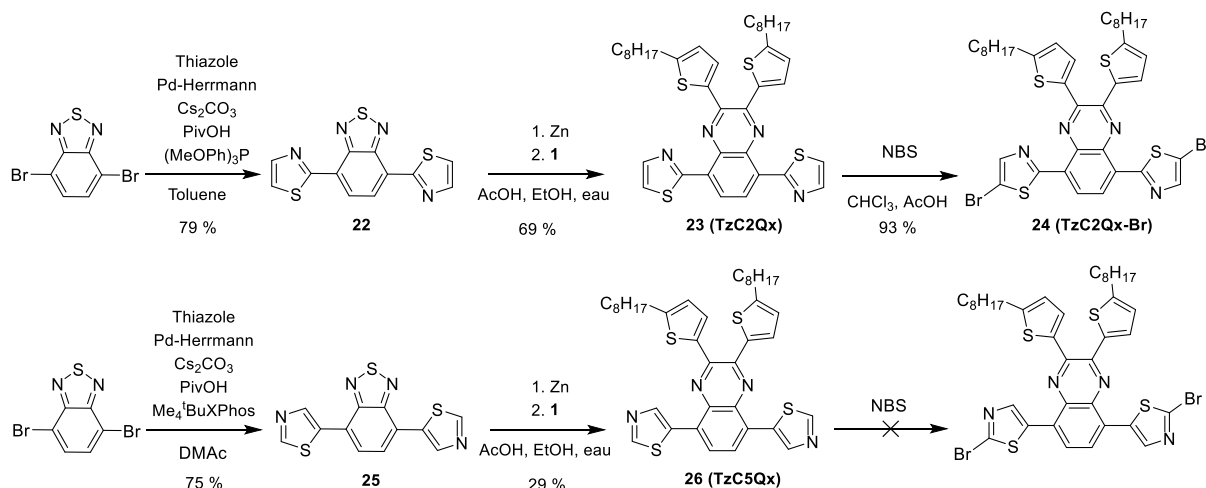


Figure 8 : Voie de synthèse des unités thiazole-quinoxaline.

L'unité comportant les atomes de fluor a été obtenue par une voie légèrement différente en s'inspirant de la littérature.<sup>25</sup> La voie de synthèse du monomère thiophène-quinoxaline-fluorée est décrite figure 9. L'introduction des fluors n'étant pas possible sélectivement sur le benzène de l'unité **TQx** il faut donc qu'ils soient présents au début de la synthèse. La première étape consiste à effectuer une double nitration sur le composé commercial 1,4-dibromo-2,3-difluorobenzène pour obtenir le 1,4-dibromo-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzène (**18**). Le 1,4-bis(2-thienyl)-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzène (**19**) est ensuite obtenu par réaction de couplage de Stille du 2-tributylstannylthiophène sur le composé **18**. Le composé **19** est ensuite réduit par du chlorure d'étain (II) puis condensé sur l' $\alpha$ -dione **1** pour donner l'unité 6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline **20 (TQxF)**. Une bromation avec le NBS permet d'obtenir le 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline **21 (TQxF-Br)**.

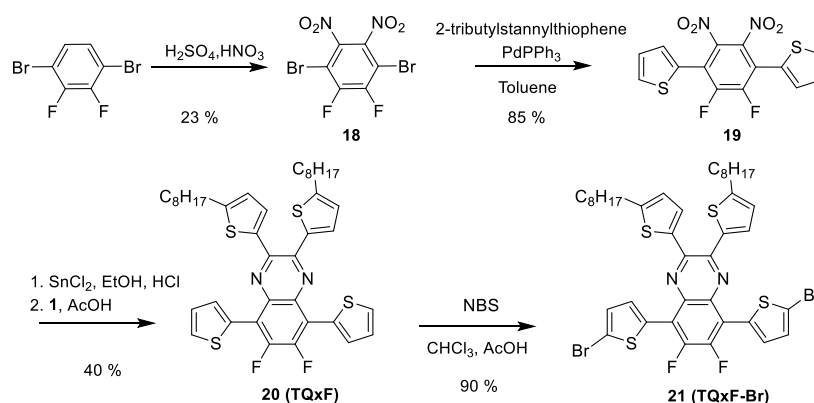


Figure 9 : Voie de synthèse de l'unité thiophène-quinoxaline-fluorée.

Les voies de synthèse des unités thiophène-phénazine (**TPz**) et thiophène-phénazine-fluorée (**TPzF**) sont décrites figure 10, elles s'inspirent également de la littérature.<sup>26</sup> La bromation au NBS du 2-octylthiophène permet d'obtenir le 2-bromo-5-octylthiophène (**2**) qui subit un réarrangement 1-2 en présence de diisopropylamidure de lithium (LDA) pour donner le 4-bromo-2-octylthiophène (**3**). La 1,2-bis(5-octylthiophen-3-yl)ethane-1,2-dione (**4**) est ensuite obtenue par formation d'un organocuprate puis addition sur le chlorure d'oxalyle, elle est ensuite cyclisée en présence de chlorure de fer (III) ( $\text{FeCl}_3$ ) pour aboutir à la 2,7-dioctylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**5**).



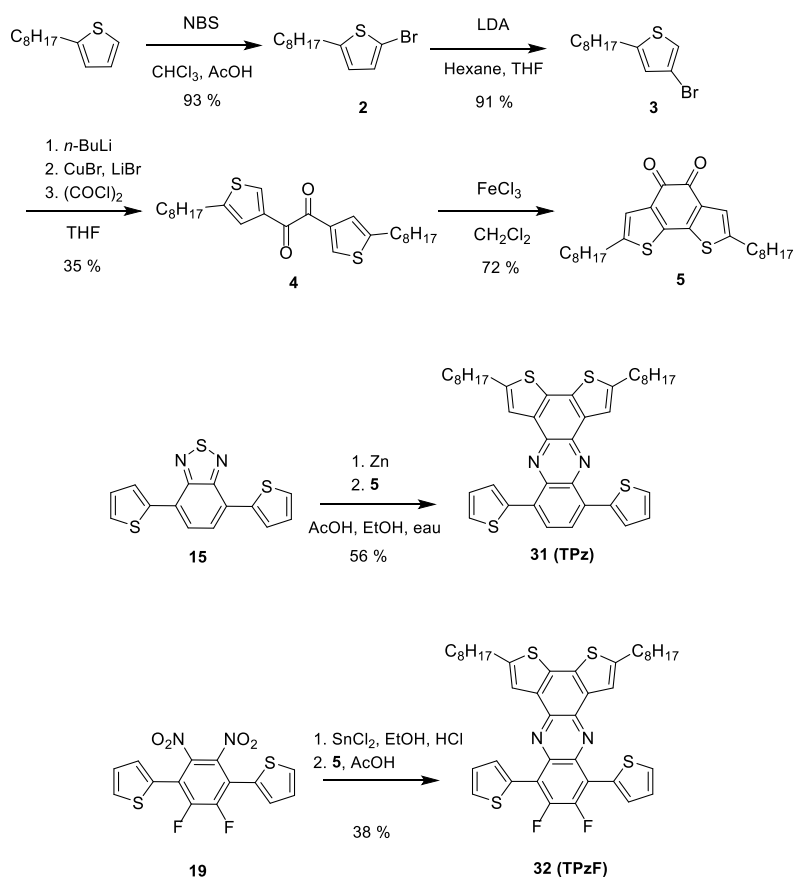


Figure 10 : Voie de synthèse des unités thiophène-phénazine et thiophène-phénazine-fluorée.

Les unités 2,5-dioctyl-8,11-di(thiophen-2-yl)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine (TPz) (**31**) et 9,10-difluoro-2,5-dioctyl-8,11-di(thiophen-2-yl)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine (TPzF) (**32**) sont ensuite obtenues respectivement par réduction des composés **15** et **19** puis condensation sur l' $\alpha$ -dione **5**. Ces composés sont peu solubles dans le chloroforme et n'ont pas pu être bromés selon le protocole classique.

La voie de synthèse du monomère dithienoquinoxaline est décrite figure 11, elle a été réalisée en collaboration avec Cyril Aumaitre durant son stage de Master 2. La 1,2-di(thiophen-3-yl)ethane-1,2-dione (**11**) est obtenue par formation d'un organocuprate sur le 3-bromothiophène puis addition sur le chlorure d'oxalyle, elle est ensuite cyclisée en présence de  $\text{FeCl}_3$  pour aboutir à la benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**12**). La réaction de l'hydroxylamine sur l' $\alpha$ -dione **12** conduit à la (4Z,5Z)-benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione dioxime (**33**) qui est immédiatement réduite par le zinc en diamine puis condensée sur l' $\alpha$ -dione **1** pour aboutir à la 2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline (**34**) (DTQx).

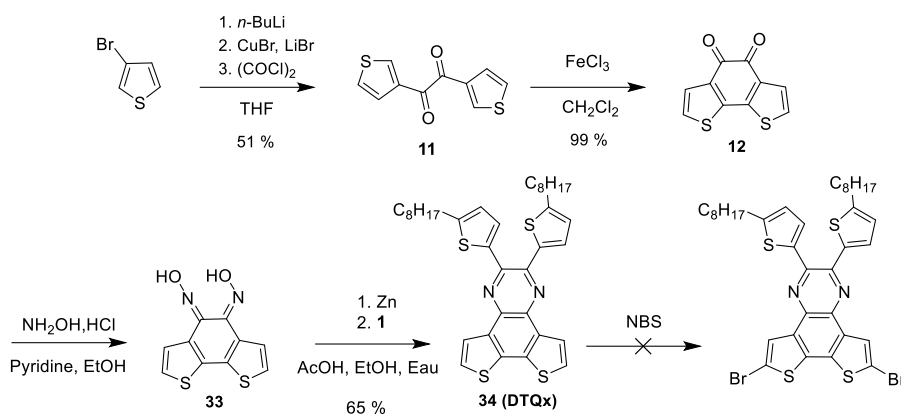


Figure 11 : Voie de synthèse de l'unité dithienoquinoxaline.

En présence de NBS, la DTQx subit une multibromation non sélective. Pour obtenir le monomère DTQx dibromé une nouvelle voie de synthèse a été envisagée, elle est décrite figure 12. Dans cette nouvelle voie, la bromation est réalisée en début de synthèse sur le composé **12** pour obtenir la 2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**13**). La (4E,5E)-2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione dioxime (**35**) est ensuite formée par ajout d'hydroxylamine sur le composé **13**. Pour conserver les atomes de brome sur le composé **35**, la réduction au zinc a été remplacée par une réduction au chlorure d'étain (II), la 2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-diamine (**36**) est alors obtenue. Le composé **36** n'étant pas stable, il est immédiatement condensé sur l' $\alpha$ -dione **1** pour donner la 6,9-dibromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline (DTQx-Br) (**37**).

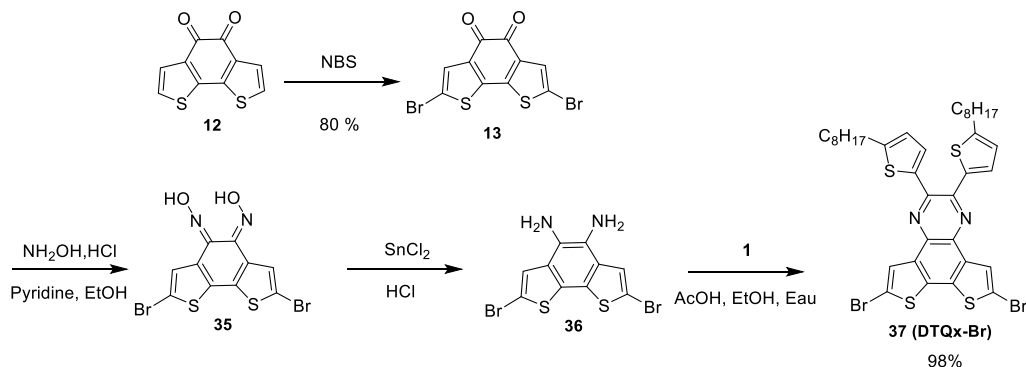


Figure 12 : Voie de synthèse de l'unité dithienoquinoxaline bromée.

### b) Caractérisation par diffraction des rayons X

Les unités quinoxalines ayant une forte tendance à cristalliser, les structures chimiques des unités TQx, TQxF-Br, TzC2Qx-Br et TzC5Qx ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur des monocristaux. L'unité DTQx n'a pu être analysée par cette méthode car cette molécule a formé un gel lors des différentes tentatives de recristallisation. Cette étude permet de déterminer les angles de rotation entre les différents substituants et donc d'avoir un premier aperçu sur la planéité de la molécule. Ces angles de rotation ont été comparés à l'unité dithienylbenzothiadiazole (DTBTD). La figure 13 représente les structures chimiques à l'état solide des unités DTBTD, TQx, TQxF-Br, TzC2Qx-Br et TzC5Qx déterminées par diffraction des rayons X sur des monocristaux.

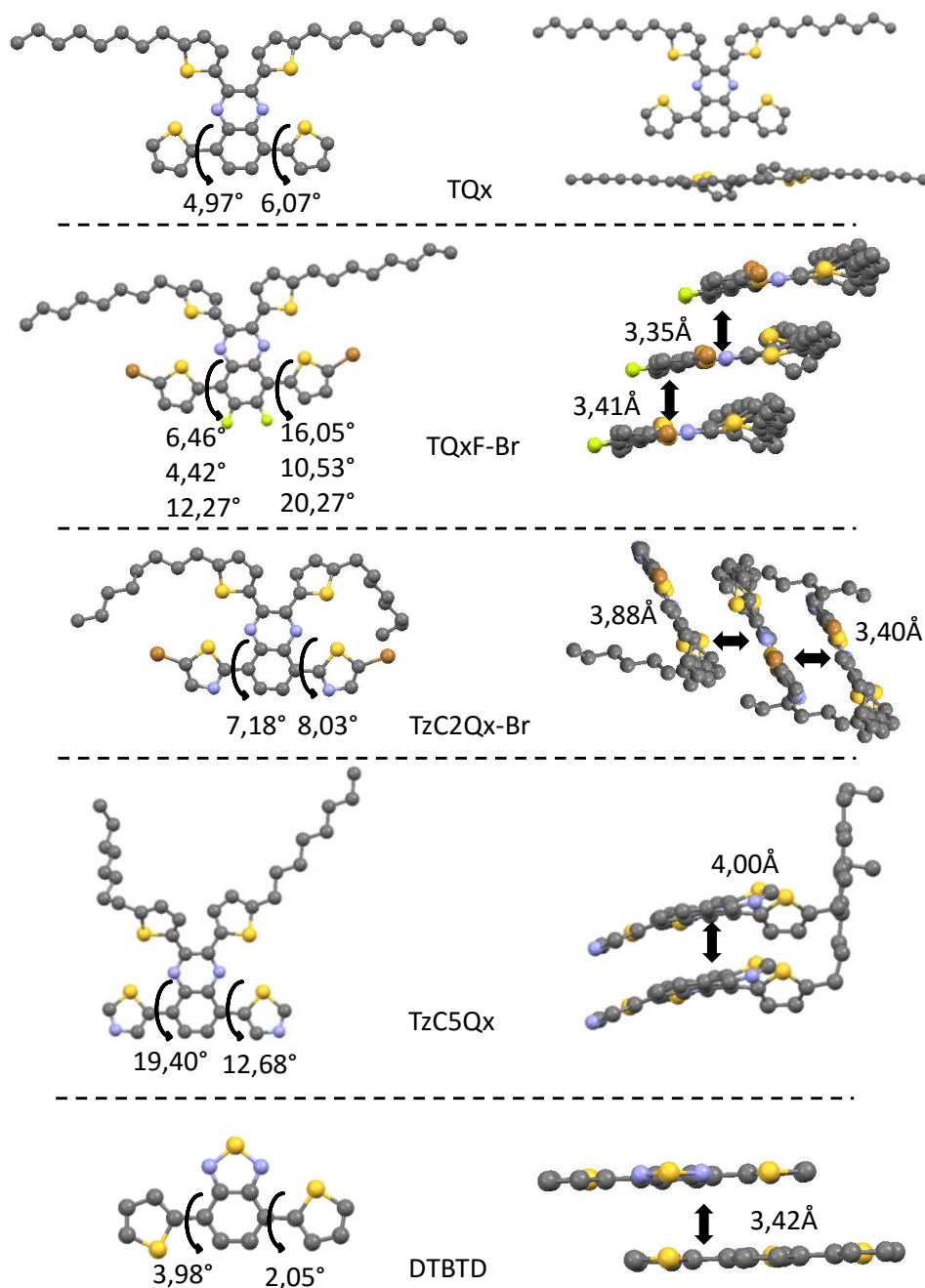


Figure 13 : Structures chimiques, conformations et types d'empilement à l'état solide des unités DTBTD, TQx, TQxF-Br, TzC2Qx-Br et TzC5Qx déterminées par diffraction des rayons X sur des monocristaux.

L'unité DTBTD présente un système cristallin orthorhombique et un groupe d'espace  $Pbca$  alors que l'unité TQx présente un système cristallin tétragonal et un groupe d'espace  $I4_1/a$ . Sur l'unité DTBTD, des angles de torsion de  $2,05^\circ$  et  $3,98^\circ$  sont observés entre les unités thiophènes et le benzothiadiazole, les unités thiophènes sont alternées, une seule interaction N-S est présente. Les distances de  $\pi$ -stacking sont de  $3,42 \text{ \AA}$ . Le changement de l'unité benzothiadiazole par une quinoxaline sur l'unité TQx, augmente légèrement les angles de torsions à  $4,97^\circ$  et  $6,07^\circ$  mais le cycle à six atomes pyrazine favorise les interactions N-S et supprime l'alternance des thiophènes. Cependant aucune distance caractéristique d'empilements de type «  $\pi$ -stacking » ne peut être mesurée avec cette unité.

L'unité TQxF-Br présente un système cristallin triclinique et un groupe d'espace *P*-1, elle est présente sous trois formes différentes dans sa structure cristalline. Six angles de torsion sont donc mesurés, avec des valeurs allant de 4,42° à 20,27° ce qui est plus élevé que dans l'unité TQx mais le fluor favorise les interactions de type  $\pi$ -stacking avec des distances intermoléculaires légèrement inférieures à celles de l'unité DTBTD, 3,35 Å et 3,42 Å. Les unités TzC2Qx-Br et TzC5Qx présentent des systèmes cristallins tricliniques et des groupes d'espace *P*-1. Le remplacement des thiophènes par les thiazoles augmente les angles de torsions autour de 8° dans le cas du TzC2Qx-Br et jusqu'à 19,40° pour le TzC5Qx, les distances de  $\pi$ -stacking sont également plus grandes, jusqu'à 3,88 Å pour le TzC2Qx-Br et 4,00 Å pour le TzC5Qx.

### c) Caractérisation optique des monomères

Pour comprendre les effets des modifications structurales des monomères sur les propriétés électroniques, leurs propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible. Les unités non bromées, en solution dans le chloroforme, ont été utilisées lors de ces études.

La première étude consiste à comparer l'effet des substituants thiophènes, fluors ou thiazoles de la quinoxaline sur les propriétés optiques. Les spectres d'absorption des unités TQx, TQxF, TzC2Qx et TzC5Qx en solution dans le chloroforme sont présentés figure 14, leurs données spectroscopiques UV-visible sont regroupées dans le tableau 2.

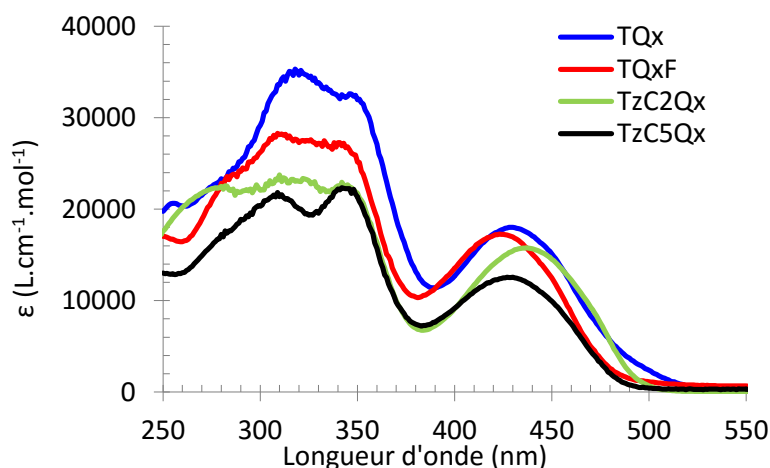


Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible des unités TQx, TQxF, TzC2Qx et TzC5Qx en solution dans le chloroforme à  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Unité	Absorption en solution		
	$\lambda_{\max}$ (nm), $\epsilon_{\max}$ (L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
TQx	319 (35090)	347 (32450)	429 (18010)
TQxF	310 (28160)	341 (27260)	424 (17250)
TzC2Qx	310 (23740)	343 (22260)	437 (15760)
TzC5Qx	310 (21380)	343 (22260)	429 (12530)

Tableau 2 : Données spectroscopiques UV-visible des unités TQx, TQxF, TzC2Qx et TzC5Qx en solution dans le chloroforme.

Le spectre d'absorption UV-visible en solution de l'unité TQx montre trois maxima d'absorption. Les deux premiers à 319 et 347 nm avec des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) de 35090 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et 32450 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>, respectivement, correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des cycles aromatiques quinoxaline et thiophènes. Le troisième maximum à 429 nm avec un  $\epsilon$  de 18010 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> correspond au transfert de charge interne (ICT) entre les thiophènes situés sur la pyrazine et la quinoxaline ou entre les thiophènes situés sur le benzène et la quinoxaline.<sup>27</sup> Cette bande à transfert de charge pourra être mieux étudiée dans le chapitre 3 où les substituants de la partie pyrazine ont été modifiés. L'ajout de fluor sur le benzène de la quinoxaline provoque un déplacement hypsochrome de 9 nm et 6 nm sur les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  et de 5 nm sur la transition ICT. En ajoutant les atomes de fluor, le coefficient d'extinction molaire de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  chute de 35090 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> à 28160 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et celui de la transition ICT de 18010 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> à 17250 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Dans ce cas le déplacement hypsochrome de la bande ICT pourrait être attribué à une moins bonne conjugaison des thiophènes avec la quinoxaline, ce qui pourrait s'expliquer par les angles de torsions plus élevés observés dans les structures cristallines de l'unité TQxF-Br.

Le remplacement du thiophène par le thiazole provoque un déplacement hypsochrome de 9 nm et 4 nm des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  à la fois pour l'unité TzC2Qx et pour l'unité TzC5Qx. L'influence de l'isomérisation de position du thiazole se voit sur la transition ICT, avec un effet bathochrome de 8 nm pour l'unité TzC2Qx alors qu'aucun décalage n'est visible pour l'unité TzC5Qx. Dans les deux cas, le coefficient d'extinction molaire de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  chute autour de 24000 et 21000 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et celui de la transition ICT à 15760 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> pour l'unité TzC2Qx et 12530 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> pour l'unité TzC5Qx. L'effet hypsochrome et hypochrome de la bande ICT du TzC5Qx par rapport à celle du TzC2Qx pourrait s'expliquer par la moins bonne conjugaison des thiazoles avec la quinoxaline ce qui peut être dû aux plus grands angles de torsions que dans le cas de l'unité TzC2Qx.

La seconde étude consiste à comparer l'effet de la cyclisation sur les propriétés optiques. Les spectres d'absorption des unités TPz et TPzF en solution dans le chloroforme sont présentés figure 15, leurs données spectroscopiques UV-visible sont regroupées dans le tableau 3.

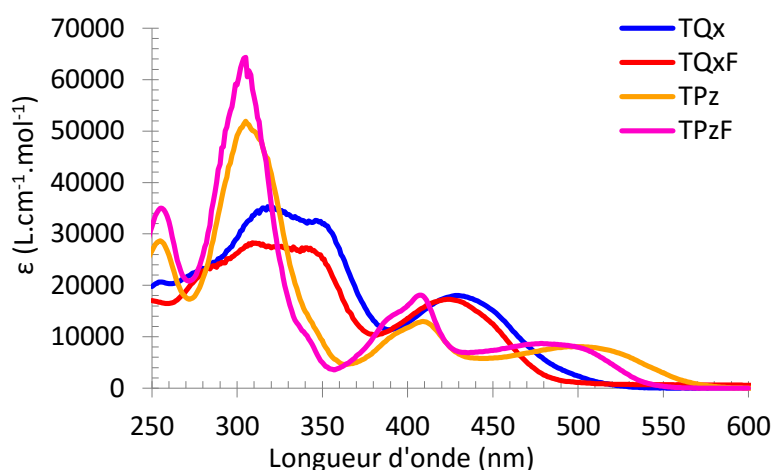


Figure 15 : Spectres d'absorption UV-visible des unités TQx, TQxF, TPz et TPzF en solution dans le chloroforme à 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Unité	Absorption en solution			
	$\lambda_{\max}$ (nm), ( $\epsilon_{\max}$ (L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ))			
TPz	255 (28650)	305 (51930)	409 (12930)	504 (7600)
TPzF	255 (34980)	305 (64340)	407 (18110)	480 (8670)

Tableau 3 : Données spectroscopiques UV-visible des unités TPz et TPzF en solution dans le chloroforme.

Lors de la cyclisation une réorganisation des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  est observée et ceci se manifeste sur les spectres d'absorption mesurés. Les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des cycles aromatiques se séparent en trois bandes bien distinctes. L'unité TPz présente trois transitions  $\pi$ - $\pi^*$  : un premier maximum à 255 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 28650 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>, un deuxième maximum à 305 nm beaucoup plus intense avec un coefficient d'extinction molaire de 64340 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et un dernier à 409 nm avec un coefficient d'extinction molaire de 7600 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. La transition correspondant à l'ICT est décalée de 429 nm à 504 nm mais son intensité est divisée par deux.

L'ajout du fluor sur la TPz n'a pas d'influence sur les  $\lambda_{\max}$  des transitions  $\pi$ - $\pi^*$  par rapport à son analogue non fluoré, seuls les coefficients d'extinction molaire sont légèrement augmentés, avec un maximum à 64340 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> pour la  $\lambda_{\max}$  de 305 nm. Par contre la transition ICT de l'unité TPzF présente un décalage hypsochrome de 24 nm par rapport à son analogue non fluoré TPz. Les monomères TPz et TPzF présentent des absorptions dans la gamme 350 - 600 nm beaucoup plus faibles que leurs analogues TQx et TQxF, combinés à leur plus faible solubilité dans les solvants chlorés usuels, ils ne semblent pas être de bons candidats pour préparer des polymères présentant une solubilité suffisante pour conduire à une utilisation en cellules solaires. L'étude sur les unités TPz et TPzF n'a pas été approfondie.

Le spectre d'absorption de l'unité DTQx en solution dans le chloroforme est présenté figure 16, ses données spectroscopiques UV-visible sont regroupées dans le tableau 4.

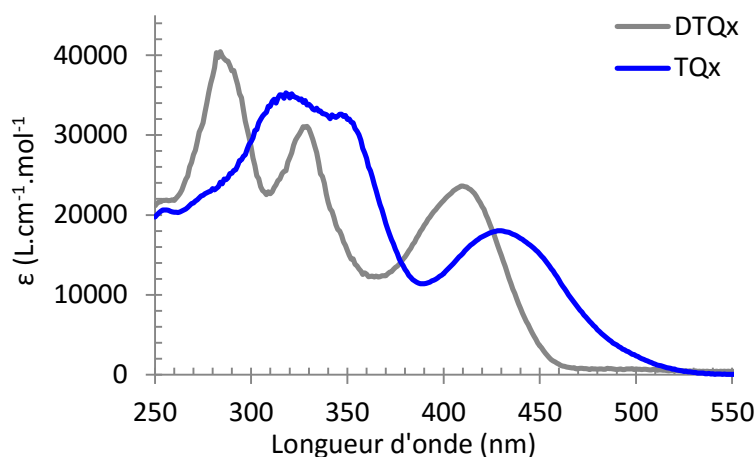


Figure 16 : Spectres d'absorption UV-visible des unités DTQx et TQx en solution dans le chloroforme à 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Unité	Absorption en solution		
	$\lambda_{\max}$ (nm), $\epsilon_{\max}$ (L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
DTQx	284 (40460)	329 (31100)	409 (23630)

Tableau 4 : Données spectroscopiques UV-visible de l'unité DTQx en solution dans le chloroforme.

Grâce à la fusion des thiophènes sur la quinoxaline, un effet hypsochrome allant de 18 à 45 nm sur tous les maxima est observé. Par rapport à l'unité TQx, le premier maximum est décalé de 45 nm avec une augmentation du coefficient d'extinction molaire à  $40460 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ , le deuxième maximum est décalé de 18 nm avec un coefficient d'extinction molaire du même ordre de grandeur. La transition ICT est décalée de 20 nm avec une augmentation du coefficient d'extinction molaire à  $23630 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ . L'utilisation de la brique DTQx d'après ces observations devrait conduire à des polymères à largeur de bande interdite assez importante.

#### d) Synthèse de l'unité dibenzosilole

La voie de synthèse de l'unité riche en électrons dibenzosilole est inspirée de la littérature, elle est présentée figure 17.<sup>28</sup>

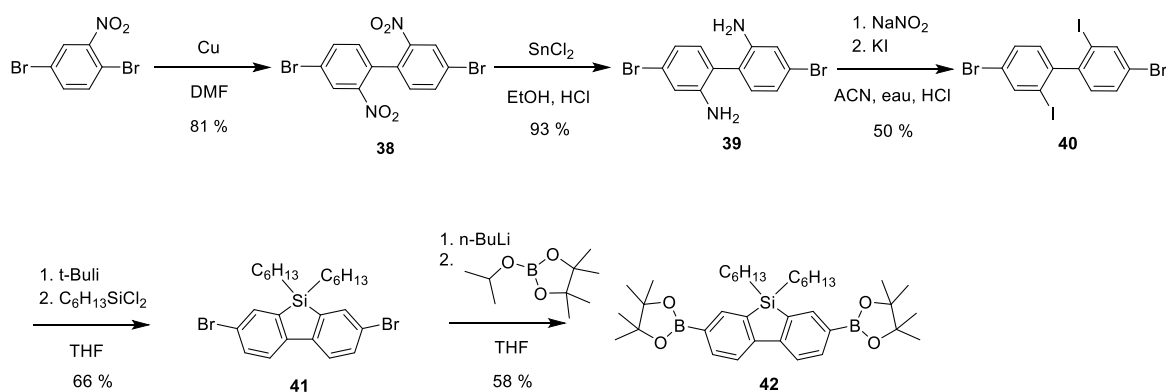


Figure 17 : Voie de synthèse de l'unité dibenzosilole.

Le 4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (**38**) est obtenu par couplage de Ullmann du 1,4-dibromo-2-nitrobenzene. Il est ensuite réduit en présence de chlorure d'étain (II) pour donner la 4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine (**39**). Le composé **39** est mis en présence de nitrite de sodium pour former un sel de diazonium qui, en présence d'iodure de potassium, est transformé par une réaction de Sandmeyer en 4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl (**40**). L'utilisation de *t*-butyllithium permet la lithiation sélective des substituants iodés puis la cyclisation par le dihexyldichlorosilane permet d'obtenir le 3,7-dibromo-5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole (**41**). Le 5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) est ensuite obtenu par double lithiation du composé **41** puis addition sur le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane.

### 3. Synthèse et études des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx

#### a) Synthèse et purification

Les polymérisations des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-DTQx ont été réalisées par couplage de Suzuki entre le 5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole et le dérivé quinoxaline-dibromé correspondant. Les voies de synthèses sont présentées figure 18. Parmi les différentes méthodes de polymérisation présentes dans le domaine des matériaux  $\pi$ -conjugués telles que le couplage oxydant, le couplage au bis(cyclooctadiène)nickel ( $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ), le couplage de Sonogashira, le couplage de Negishi, les voies les

plus utilisées sont le couplage de Stille, le couplage de Suzuki et plus récemment la C-H activation.<sup>29-33</sup> Dans cette étude, le couplage de Suzuki a été préféré au couplage de Stille car ce dernier présente de nombreux inconvénients tels que :

- Une grande toxicité des réactifs comme le chlorure de triméthylétain.
- Une purification très difficile des réactifs organostanniques, ils sont en général simplement dosés par RMN.
- Une probabilité d'homo-couplages stannique-stannique plus importante qui peuvent pénaliser les performances photovoltaïques.<sup>34</sup>

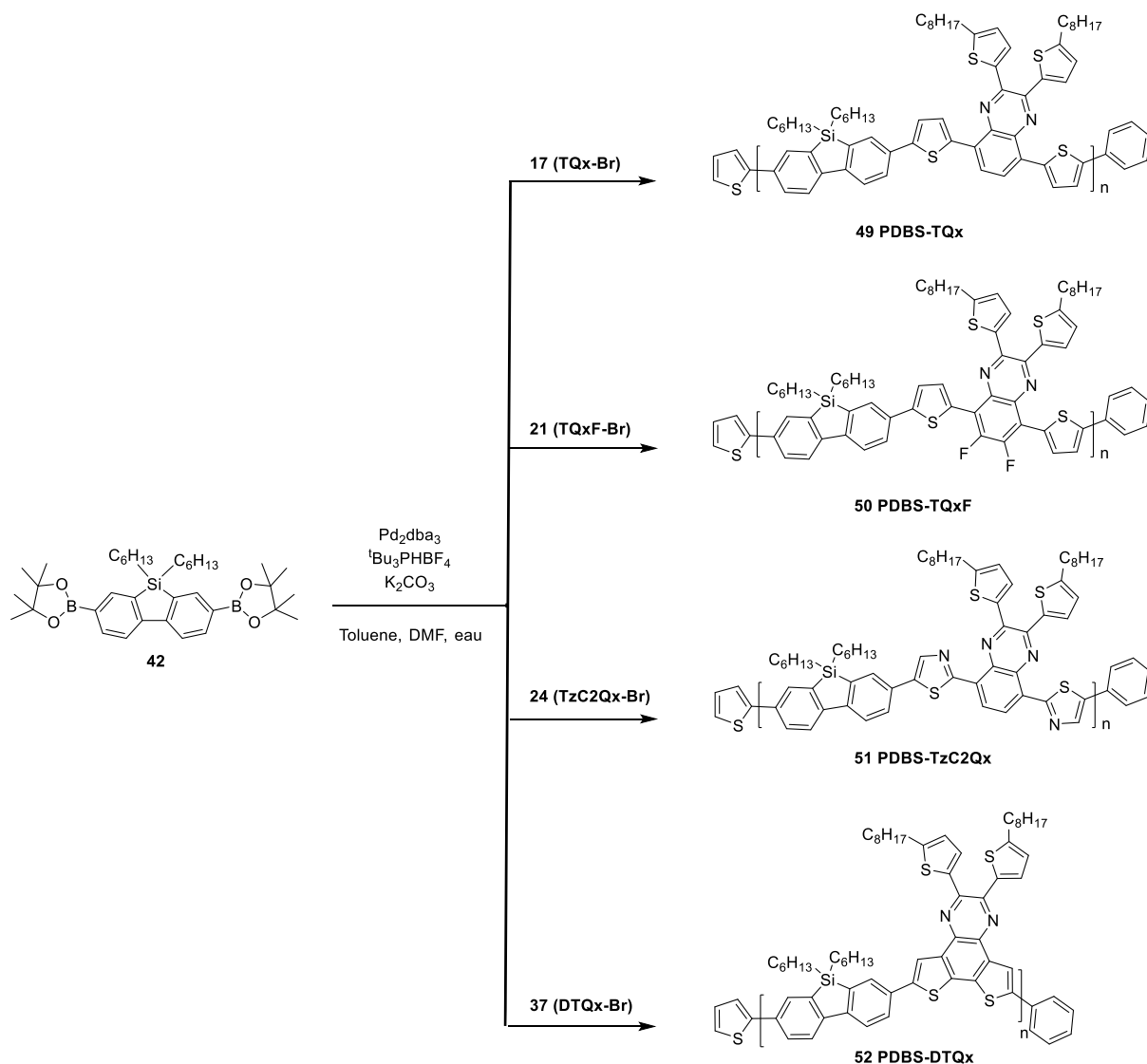


Figure 18 : Voie de synthèse des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-DTQx.

Le monomère TzC5Qx n'ayant pu être bromé par des méthodes classiques, il a été copolymérisé avec le 3,7-dibromo-5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole par C-H activation. La C-H activation permet de diminuer le nombre d'étapes lors de la synthèse. En effet, elle s'effectue en général par réaction d'une unité aromatique riche en électrons bromée sur une liaison C-H d'une unité aromatique pauvre en électrons en présence d'un système catalytique adapté.<sup>29</sup> La voie de synthèse du polymère PDBS-TzC5Qx est représentée figure 19.



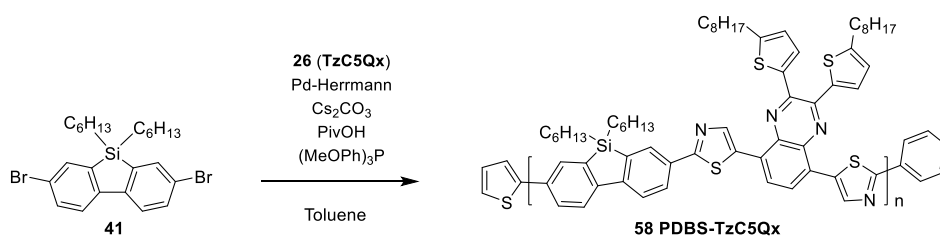


Figure 19 : Voie de synthèse du polymère PDBS-TzC5Qx.

Lors de la polymérisation, le polymère formé a tendance à précipiter, dans ce cas du toluène est rajouté pour améliorer la solubilité et atteindre de plus hautes masses molaires. En général au bout de 28 heures le polymère précipite et il devient difficile de le solubiliser avec un faible volume de toluène, la polymérisation est donc stoppée par ajouts successifs d'acide phénylboronique et de 2-bromothiophène. L'ajout de ces deux réactifs permet de remplacer les groupements boroniques ou bromés en bout de chaînes par des hydrogènes. En effet, les atomes de brome présents en bout de chaînes augmentent le piégeage des porteurs de charges et diminuent les performances photovoltaïques.<sup>35</sup> La polymérisation du PDBS-TQxF a été arrêtée au bout de 48 heures car le polymère était encore parfaitement soluble au bout de 28 heures. Cette meilleure solubilité peut s'expliquer par l'introduction d'atomes de fluor qui augmentent le moment dipolaire du polymère et le rend plus soluble dans les solvants polaires comme le diméthylformamide ou par la plus faible cinétique de polymérisation du polymère comportant les atomes de fluor.

Les polymères sont ensuite précipités dans le méthanol pour éliminer les monomères n'ayant pas réagi puis ils sont filtrés. Ensuite, les polymères sont solubilisés dans du chloroforme puis traités par chélation pour enlever les traces de catalyseurs résiduels, en utilisant le sodium diéthylthiocarbamate comme agent chélatant. Le polymère est ensuite fractionné par Soxhlet en utilisant la séquence de solvant suivante : cyclohexane, chloroforme, toluène. Les fractions sont ensuite précipitées dans le méthanol puis filtrées et séchées sous vide. La fraction chloroforme a été utilisée pour effectuer les analyses des polymères présentées dans la suite du chapitre, car elle présente une bonne solubilité et des masses molaires élevées. Les paramètres macromoléculaires (masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ), indice de polydispersité ( $I_p$ ), degré de polymérisation ( $DP_n$ )) des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sont regroupés dans le tableau 5.

Polymère	Fraction	$M_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> eq. PS)	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> eq. PS)	$I_p$	$DP_n$
PDBS-TQx	Cyclohexane	48,8 <sup>a</sup>	145,6	3,0	47
	CHCl <sub>3</sub>	48,8 <sup>a</sup>	163,9	3,3	47
	Toluène	55,7 <sup>a</sup>	349,7	6,3	54
PDBS-TQxF- <i>b</i>	CHCl <sub>3</sub>	18,4 <sup>a</sup>	37,6	2,0	17
PDBS-TQxF- <i>h</i>	CHCl <sub>3</sub>	34,2 <sup>a</sup>	68,4	2,0	32
PDBS-TzC2Qx	CHCl <sub>3</sub>	18,9 <sup>a</sup>	41,7	2,2	18
PDBS-TzC5Qx	CHCl <sub>3</sub>	6,2 <sup>b</sup>	>10 <sup>c</sup>	>10 <sup>c</sup>	6
PDBS-DTQx	CHCl <sub>3</sub>	19,1 <sup>b</sup>	41,0	2,1	19

Tableau 5 : Paramètres macromoléculaires des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx déterminés par SEC dans le THF<sup>a</sup> ou dans le CHCl<sub>3</sub><sup>b</sup> en utilisant le polystyrène comme étalon. <sup>c</sup>Polymère difficile à solubiliser, des agrégats faussent la mesure.

Les  $M_n$  du polymère PDBS-TQx sont élevées quelle que soit la fraction étudiée, 48,8 kg.mol<sup>-1</sup> pour les fractions cyclohexane et chloroforme et 55,7 kg.mol<sup>-1</sup> pour la fraction toluène. Cependant ces résultats sont légèrement surévalués car le polymère montre des problèmes de solubilité et des agrégats peuvent se former pendant l'analyse, ce qui explique les indices de polydispersité élevés.

Le polymère PDBS-TQxF a été synthétisé deux fois pour étudier l'influence de la  $M_n$  sur ses propriétés. La première polymérisation a été stoppée au bout de 28 heures, alors que la deuxième n'a été stoppée qu'au bout de 48 heures. Les caractérisations montrent que la première fraction présente des bas poids moléculaires (PDBS-TQxF-*b*) avec des  $M_n$  de 18,4 kg.mol<sup>-1</sup> et la deuxième fraction des hauts poids moléculaires (PDBS-TQxF-*h*) avec des  $M_n$  de 34,2 kg.mol<sup>-1</sup> avec des  $DP_n$  de 17 et 32 respectivement. L'augmentation du temps de polymérisation permet bien d'augmenter la  $M_n$  des polymères.<sup>36</sup>

Le polymère PDBS-DTQx présente une masse molaire moyenne en nombre plus faible (19,1 kg.mol<sup>-1</sup>) que son analogue PDBS-TQx, cette différence peut s'expliquer par une plus faible solubilité de l'unité DTQx par rapport à l'unité TQx qui peut entraîner une plus faible solubilité pendant la polymérisation lorsque le degré de polymérisation du polymère PDBS-DTQx augmente.

Enfin, la masse molaire moyenne en nombre du PDBS-TzC5Qx est seulement de 6,2 kg.mol<sup>-1</sup>. La réactivité de la liaison C-H semble plus faible dans le cas du monomère TzC5Qx que dans celui du monomère TzC2Qx, ce qui pourrait expliquer le peu de couplage et donc une polymérisation limitée. De plus lors de l'analyse, des agrégats se forment ce qui explique l'indice de polydispersité élevé et difficilement mesurable de manière fiable.

### b) Caractérisation photo-physique

Pour obtenir des densités de courant élevées en cellules solaires, les polymères à grande largeur de bande doivent posséder une absorption intense dans la gamme entre 300 nm et 650 nm. Les propriétés optiques des polymères ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible et de la spectroscopie de fluorescence. Les spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en solution dans le chloroforme sont représentés figure 20, les spectres d'émission de fluorescence en solution dans le chloroforme sont présentés figure 21, leurs données spectroscopiques sont regroupées dans le tableau 6. Dans cette partie les caractéristiques des polymères PDBS-TQxF-*b* et PDBS-TQxF-*h* étant identiques, elles sont présentées sous le nom PDBS-TQxF.

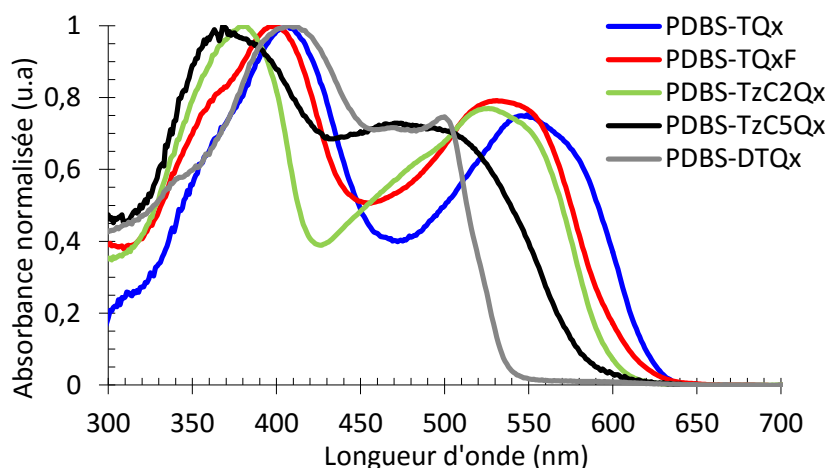


Figure 20 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en solution dans le chloroforme à 0,01 g.L<sup>-1</sup>.

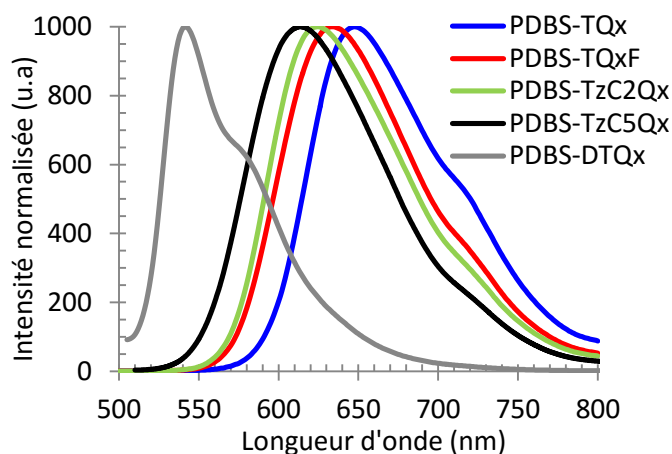


Figure 21 : Spectres d'émission de fluorescence des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en solution dans le chloroforme à 0,01 g.L<sup>-1</sup>.

Les trois polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF et PDBS-TzC2Qx montrent des profils d'absorption similaires en solution dans le chloroforme avec un premier maximum entre 380 nm et 406 nm correspondant aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$  des différents cycles aromatiques, puis un deuxième maximum entre 526 et 546 nm qui correspond au transfert de charge interne entre l'unité riche en électrons dibenzosilole et l'unité pauvre en électrons quinoxaline.<sup>27</sup> Un effet hypsochrome est observé lors de l'ajout des atomes de fluor et lors du remplacement des thiophènes par les thiazoles.

Le polymère PDBS-TzC5Qx polymérisé par C-H activation présente un comportement différent avec un premier maximum à 368 nm et un deuxième maximum plus large autour de 474 nm. L'isomérisie de position du thiazole semble avoir une forte influence sur le spectre d'absorption des polymères, avec un fort effet hypsochrome dans le cas du PDBS-TzC5Qx qui peut être attribué à une plus faible longueur de conjugaison. Cet effet a également été décrit dans la littérature, pour augmenter la longueur de conjugaison du polymère le thiazole doit être orienté de sorte que le carbone riche en électrons (C5) du thiazole soit du côté du groupement donneur et le carbone pauvre en électrons (C2) du côté du groupement accepteur.<sup>24</sup>

Le polymère PDBS-DTQx présente un premier maximum à 411 nm correspondant à la transition  $\pi\text{-}\pi^*$ , ce qui représente un décalage bathochrome de 5 nm par rapport au polymère PDBS-TQx. Mais sa

bande correspondant à l'ICT est beaucoup plus fine et décalée vers les faibles longueurs d'ondes avec un maximum à 507 nm.

Les spectres de fluorescence présentent des maxima d'intensité à des longueurs d'ondes d'émission allant de 540 nm pour le PDBS-DTQx à 648 nm pour le PDBS-TQx.

En dispositif photovoltaïque les polymères sont présents sous forme de couche mince. Pour évaluer la capacité d'absorption des polymères, les analyses par spectroscopie UV-visible ont été réalisées sur des films de polymères déposés sur un substrat de verre à partir de solution à  $10 \text{ g.L}^{-1}$  dans le chlorobenzène. Les spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sous forme de films sont représentés figure 22 et les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

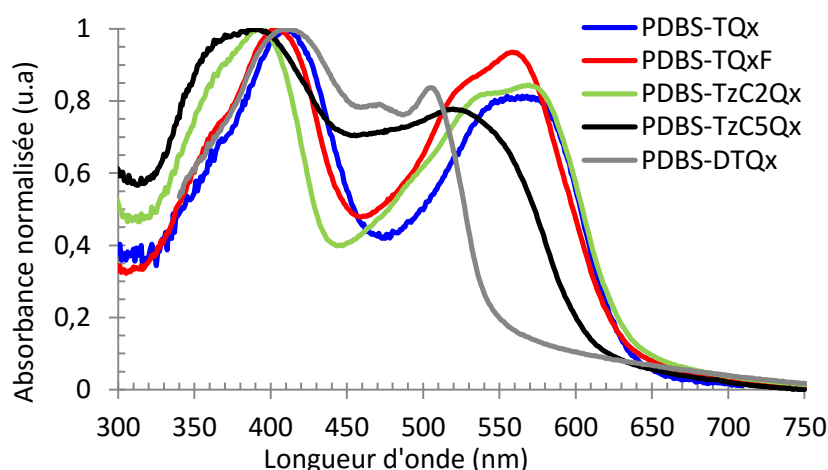


Figure 22 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en film.

A l'état solide, les profils d'absorption de tous les polymères sont décalés vers les plus grandes longueurs d'ondes. Les transitions  $\pi-\pi^*$  sont légèrement décalées de 2 à 22 nm alors que les transitions ICT subissent un effet bathochrome plus important ; 19 nm pour le PDBS-TQx, 27 nm pour le PDBS-TQxF, 43 nm pour le PDBS-TzC2Qx, 48 nm pour le PDBS-TzC5Qx et 6 nm pour le PDBS-DTQx. En plus de cet effet bathochrome, un léger effet hyperchrome est observé sur les transitions ICT. Ces deux effets sont significatifs et témoignent d'une meilleure conjugaison le long de la chaîne et donc d'une meilleure délocalisation des électrons du système  $\pi$ -conjugué. Cette amélioration peut s'expliquer par une augmentation des interactions de  $\pi$ -stacking à l'état solide. Le polymère PDBS-TQxF présente la bande ICT la plus intense, celle-ci pourrait s'expliquer par l'influence des fluors qui vont favoriser les interactions entre les chaînes de polymères, une meilleure planéité de la chaîne et une tendance à l'agrégation.<sup>16-18</sup> A l'inverse, le PDBS-DTQx présente une bande ICT plus fine qui pourrait être due à des problèmes de gêne stérique entre les chaînes de polymères.

Les polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx présentent des pieds de bande entre 615 et 630 nm ce qui correspond à des largeurs de bande interdite d'environ 2 eV. Le PDBS-DTQx possède un pied de bande à 540 nm, il possède donc une largeur de bande interdite plus élevée de 2,27 eV. Tous les polymères peuvent être classés dans la catégorie des matériaux à grande largeur de bande interdite et comme attendu la plus large est obtenue avec la brique fusionnée DTQx.

Polymère	$\lambda_{\max, \text{solution}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{film}}$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{émission}}$ (nm)	$\lambda_{\text{offset}}$ (nm)	$E_{g, \text{optique}}$ (eV)
PDBS-TQx	406 546	410 565	648	630	1,97
PDBS-TQxF	396 531	404 558	633	631	1,96
PDBS-TzC2Qx	381 526	394 569	624	633	1,96
PDBS-TzC5Qx	368 474	390 522	613	615	2,02
PDBS-DTQx	411 501	413 507	540	547	2,27

Tableau 6 : Données spectroscopiques UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en solution dans le chloroforme à 0,01 g.L<sup>-1</sup> et en film.

A l'état solide les polymères peuvent subir des traitements tels que le recuit thermique ou des traitements par solvant. Ces traitements peuvent améliorer la morphologie des films de polymères par l'augmentation des interactions de  $\pi$ -stacking. Tous les films de polymères ont été traités par recuit thermique et par vapeur de solvant, mais seule l'absorption du polymère PDBS-TQxF est modifiée sous l'effet de la température. Le spectre d'absorption du polymère PDBS-TQxF en film et en fonction de la température de recuit est présenté figure 23.

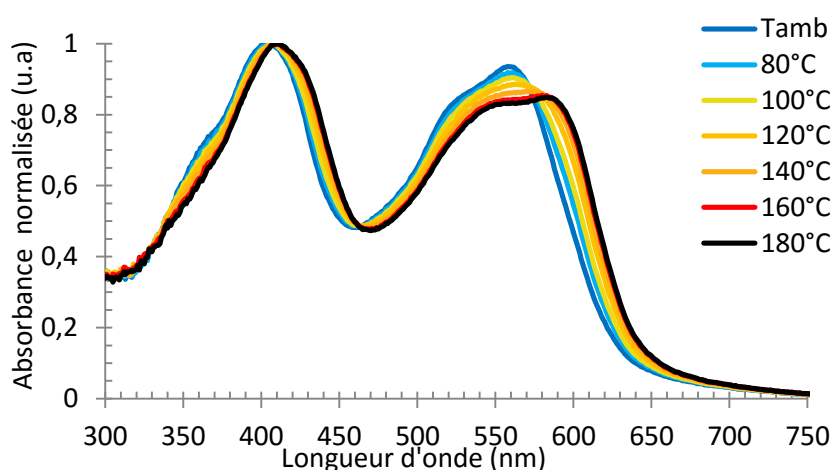


Figure 23 : Spectres d'absorption UV-visible du polymère PDBS-TQxF en film en fonction de la température de recuit.

Lors du recuit, un déplacement bathochrome est observé sur le maximum de la transition ICT du polymère PDBS-TQxF allant de 558 nm à 580 nm. Le déplacement n'est plus observé à partir de 180 °C. Ce déplacement bathochrome peut être significatif de meilleures interactions de type  $\pi$ -stacking entre les chaînes de polymère. Une caractérisation par diffraction de rayons X en fonction de la température pourrait permettre d'approfondir cette étude.

### c) Caractérisation électrochimique

Après avoir déterminé la largeur de bande interdite des polymères synthétisés, il faut déterminer les positions des niveaux énergétiques HOMO et LUMO de chaque polymère. Pour cela une analyse électrochimique par voltampérométrie cyclique a été réalisée. Une goutte de polymère en solution dans le chloroforme a été déposée sur une électrode de platine, après séchage, le film obtenu a été analysé par voltampérométrie cyclique en utilisant une électrode de référence Ag/AgCl (cf. partie expérimentale). A partir de ces courbes il est possible de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction des polymères et d'en déduire les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères.<sup>37</sup> Le couple redox ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) a été utilisé en tant que référence pour le calcul des

niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Le potentiel d'oxydation du couple (Fc/Fc<sup>+</sup>) a été mesuré à 0,42 V. En considérant que le niveau énergétique du Fc est situé à - 4,8 eV en dessous du niveau du vide, les formules suivantes peuvent être déduites :<sup>38</sup>

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{oxydation}} + 4,38) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{réduction}} + 4,38) \text{ eV}$$

Ces formules ont servi pour déterminer les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères. Les courbes de voltampérométrie cyclique d'oxydation et de réduction sont représentées sur la figure 24, les résultats sont regroupés dans le tableau 7.

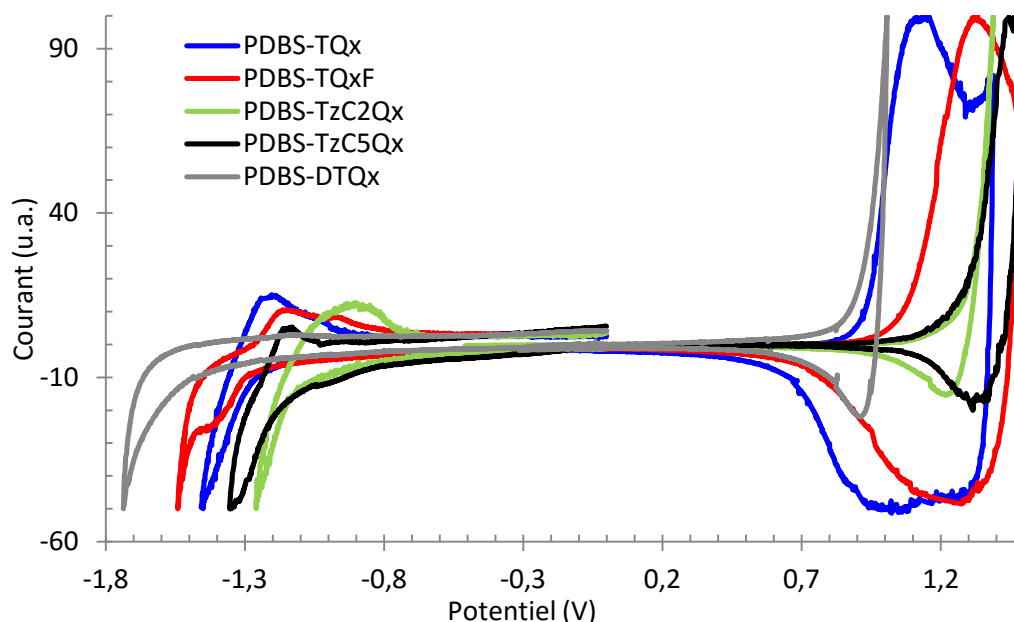


Figure 24 : Voltampérogrammes des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en film mesurés avec une solution de 0,1 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> dans l'acétonitrile à une vitesse de 20 mV.s<sup>-1</sup>.

Polymères	E <sub>oxydation</sub> vs Ag/AgCl (V)	E <sub>réduction</sub> vs (Ag/AgCl) (V)	E <sub>HOMO</sub> (eV)	E <sub>LUMO</sub> (eV)	E <sub>g,électrochimie</sub> (eV)
PDBS-TQx	0,94	-1,27	-5,32	-3,11	2,21
PDBS-TQxF	1,09	-1,28	-5,47	-3,10	2,37
PDBS-TzC2Qx	1,31	-1,11	-5,69	-3,27	2,42
PDBS-TzC5Qx	1,31	-1,15	-5,69	-3,23	2,46
PDBS-DTQx	0,93	-1,62	-5,31	-2,76	2,55
PC <sub>71</sub> BM	1,72	-0,58	-6,10	-3,80	2,30

Tableau 7 : Caractéristiques électrochimiques et niveaux énergétiques des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx.

Le potentiel d'oxydation du polymère PDBS-TQx est de 0,94 V, ce qui correspond à un niveau énergétique HOMO de -5,32 eV, son potentiel de réduction se situe à -1,27 V ce qui situe le niveau énergétique LUMO à -3,11 eV. L'ajout des atomes de fluor permet d'augmenter le potentiel d'oxydation du PDBS-TQxF à 1,09 V sans modifier le potentiel de réduction (-1,28 V). L'ajout des atomes de fluor très électroattracteurs a permis de diminuer le niveau énergétique HOMO du

PDBS-TQxF à -5,47 eV sans modifier celui de la LUMO à -3,10 eV, ce résultat a été fréquemment signalé dans la littérature et cette stratégie est devenue très populaire.<sup>16,39,40</sup>

Le remplacement des espaceurs thiophènes par les thiazoles augmente le potentiel d'oxydation à 1,31 V pour le PDBS-TzC2Qx et le PDBS-TzC5Qx et diminue le potentiel de réduction à -1,11 V pour le PDBS-TzC2Qx et -1,15V pour le PDBS-TzC5Qx. Comme prévu par la littérature,<sup>19</sup> les thiazoles qui sont plus électroattracteurs permettent de diminuer à la fois les niveaux énergétiques HOMO des polymères PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx à -5,69 eV et les niveaux énergétiques LUMO du PDBS-TzC2Qx à -3,27 eV et du PDBS-TzC5Qx à -3,23 eV. L'isomérisation de position de l'espaceur thiazole ne présente donc pas d'effet significatif sur les niveaux énergétiques des orbitales frontières.

Le potentiel d'oxydation du polymère PDBS-DTQx est de 0,93 V, ce qui correspond à un niveau énergétique HOMO de -5,31 eV. Lors du balayage dans les potentiels négatifs, le polymère PDBS-DTQx présente un début de réduction à un potentiel de -1,62 V mais la vague d'oxydation du polymère sous sa forme réduite est très faible et laisse supposer soit une dégradation du polymère soit une constante de vitesse de réoxydation de l'espèce réduite très faible. Le niveau énergétique LUMO se situe à -2,76 eV. En comparant PDBS-TQx et PDBS-DTQx, il est possible de conclure que la fusion des thiophènes n'a pas d'influence significative sur le niveau HOMO du polymère mais elle fait augmenter le niveau d'énergie de la LUMO de -3,11 eV à -2,76 eV. Ceci peut s'expliquer par l'hybridation des orbitales frontières des polymères avec un niveau énergétique HOMO déterminé majoritairement par l'unité riche en électrons dibenzosilole, inchangée dans les deux polymères PDBS-TQx et PDBS-DTQx, et un niveau énergétique LUMO déterminé par l'unité pauvre en électrons quinoxaline ou dithienoquinoxaline. La dithienoquinoxaline ayant un pouvoir électro-accepteur plus faible que la quinoxaline, son potentiel de réduction diminue.

Le diagramme d'énergie des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx est représenté sur la figure 25.

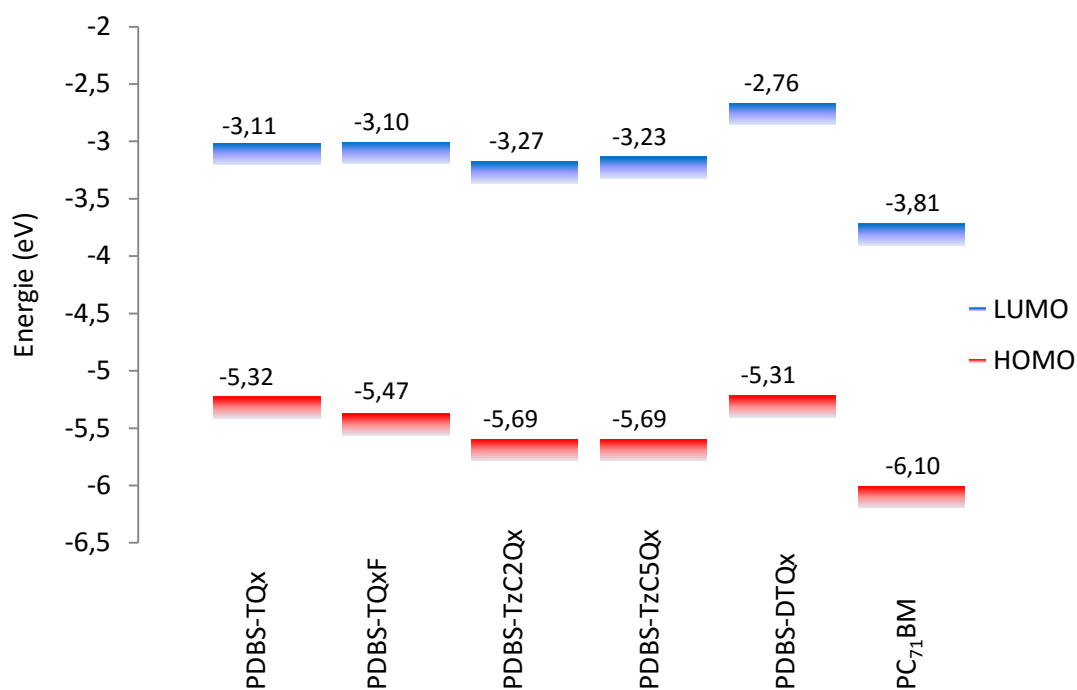


Figure 25 : Diagramme d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx.

Tous les polymères présentent des niveaux énergétiques HOMO inférieure à -5,25 eV ce qui devrait les rendre stables à l'air.<sup>41</sup> Des  $V_{oc}$  plus élevées que le P3HT ( $E_{HOMO} = -4,94$  eV) sont attendues avec une augmentation plus importante pour les polymères PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx.

#### d) Calculs théoriques

Pour comprendre les différences sur les niveaux énergétiques des orbitales frontières engendrées par les modifications chimiques et structurales des polymères, des calculs théoriques ont été réalisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode hybride B3LYP. Pour simplifier les calculs, une seule unité de répétition a été utilisée, de plus, les chaînes alkyles ont été remplacées par des groupements méthyles. Dans un premier temps les géométries des molécules ont été déduites des données de chaque monomère obtenues par la diffraction des rayons-X sur les monocristaux puis les géométries ont été optimisées par DFT. Ensuite, la méthode hybride B3LYP a permis de déterminer la distribution de la densité électronique au sein de chaque molécule puis de déterminer les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales frontières des molécules. La distribution de densité électronique ainsi que les niveaux énergétiques HOMO et LUMO calculés des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sont représentés figure 26. Les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des polymères, calculées par DFT, sont regroupées dans le tableau 8, elles sont comparées aux valeurs trouvées précédemment par voltampérométrie cyclique.



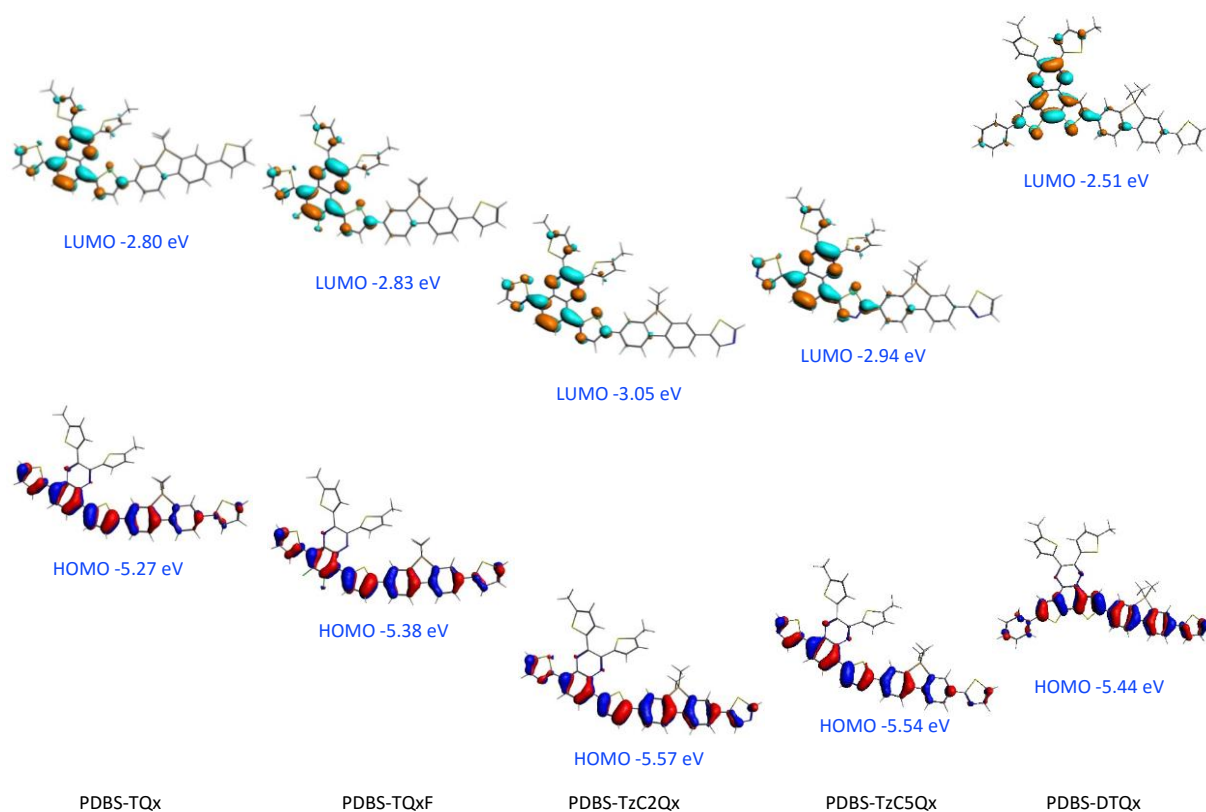


Figure 26 : Distribution des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx.

Polymères	$E_{\text{HOMO CV}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO CV}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO DFT}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO DFT}}$ (eV)
PDBS-TQx	-5,32	-3,11	-5,27	-2,80
PDBS-TQxF	-5,47	-3,10	-5,38	-2,83
PDBS-TzC2Qx	-5,69	-3,27	-5,57	-3,05
PDBS-TzC5Qx	-5,69	-3,23	-5,54	-2,94
PDBS-DTQx	-5,31	-2,76	-5,44	-2,51

Tableau 8 : Niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx calculés par DFT et mesurés par voltampérométrie cyclique.

Les niveaux énergétiques HOMO calculés des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sont de -5,27 eV, -5,38 eV, -5,57 eV, -5,54 eV et -5,44 eV respectivement. Les niveaux énergétiques LUMO calculés des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sont de -2,80 eV, -2,83 eV, -3,05 eV, -2,94 eV et -2,51 eV respectivement. Les valeurs sont cohérentes avec les précédentes valeurs mesurées par voltampérométrie cyclique et les mêmes tendances sont observées.

Comme attendu, la densité électronique de l'orbitale LUMO est localisée sur l'unité pauvre en électrons quinoxaline pour les quatre polymères, avec une très faible délocalisation sur les substituants thiophènes de la pyrazine. Cette faible contribution des thiophènes peut s'expliquer par leur caractère plutôt donneur et par un angle de torsion entre la quinoxaline et les thiophènes pouvant aller de 20° à 50° qui est provoqué par la gêne stérique entre les deux thiophènes, ce qui diminue la conjugaison. La LUMO du polymère PDBS-DTQx est localisée sur la dithienoquinoxaline, cette unité semble donc être bien une unité pauvre en électrons dans ce cas précis bien que son

pouvoir accepteur soit faible, alors que dans la littérature, la dithienoquinoxaline est principalement utilisée en tant qu'unité riche en électrons.<sup>21,22</sup>

Au lieu d'être localisée sur l'unité riche en électrons dibenzosilole, la densité électronique de l'orbitale HOMO est délocalisée sur tous les cycles aromatiques de la chaîne principale. L'ajout des atomes de fluor sur le polymère PDBS-TQxF relocalise légèrement la densité électronique sur l'unité dibenzosilole. L'utilisation de l'espaceur thiazole en position C5 sur le polymère PDBS-TzC5Qx n'a pas d'effet sur la localisation des densités électroniques mais lorsqu'il est utilisé en position C2 sur le PDBS-TzC2Qx, la contribution du dibenzosilole sur le niveau énergétique HOMO augmente légèrement. Le remplacement de la quinoxaline par la dithienoquinoxaline permet également de relocaliser la densité électronique sur l'unité dibenzosilole.

### e) Organisation structurale

Les modélisations obtenues par DFT semblent indiquer une structure relativement planaire pour toutes les unités de répétitions des polymères. De plus, les spectres d'absorption UV-visible ont montré des déplacements bathochromes importants lorsque les polymères sont sous forme de film. Toutes ces caractéristiques pourraient être le signe d'un bon empilement des chaînes de polymères et de fortes interactions de type  $\pi$ -stacking à l'état solide. Pour vérifier ces hypothèses, des mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des films de polymères déposés sur un substrat de silicium. Les diffractogrammes obtenus sur les polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sont représentés figure 27, leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 9.

Polymères	Angle 2 $\theta$ (°)	Distance (Å)
PDBS-TQx	5,94	17,33
	12,20	8,52
	20,14	5,07
	24,47	4,23
PDBS-TQxF	5,42	19,34
	9,54	10,71
	21,44	4,83
PDBS-TzC2Qx	4,97	23,93
	7,77	13,39
	24,94	4,14
PDBS-TzC5Qx	5,29	19,05
	10,67	9,95
	21,36	4,79
	26,83	3,88
PDBS-DTQx	5,38	19,27
	22,62	4,52
	28,97	3,58

Tableau 9 : Positions angulaires des pics de Bragg et distances périodiques correspondantes mesurées pour les polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx par diffraction des rayons X en film sur un substrat de silicium monocristallin.

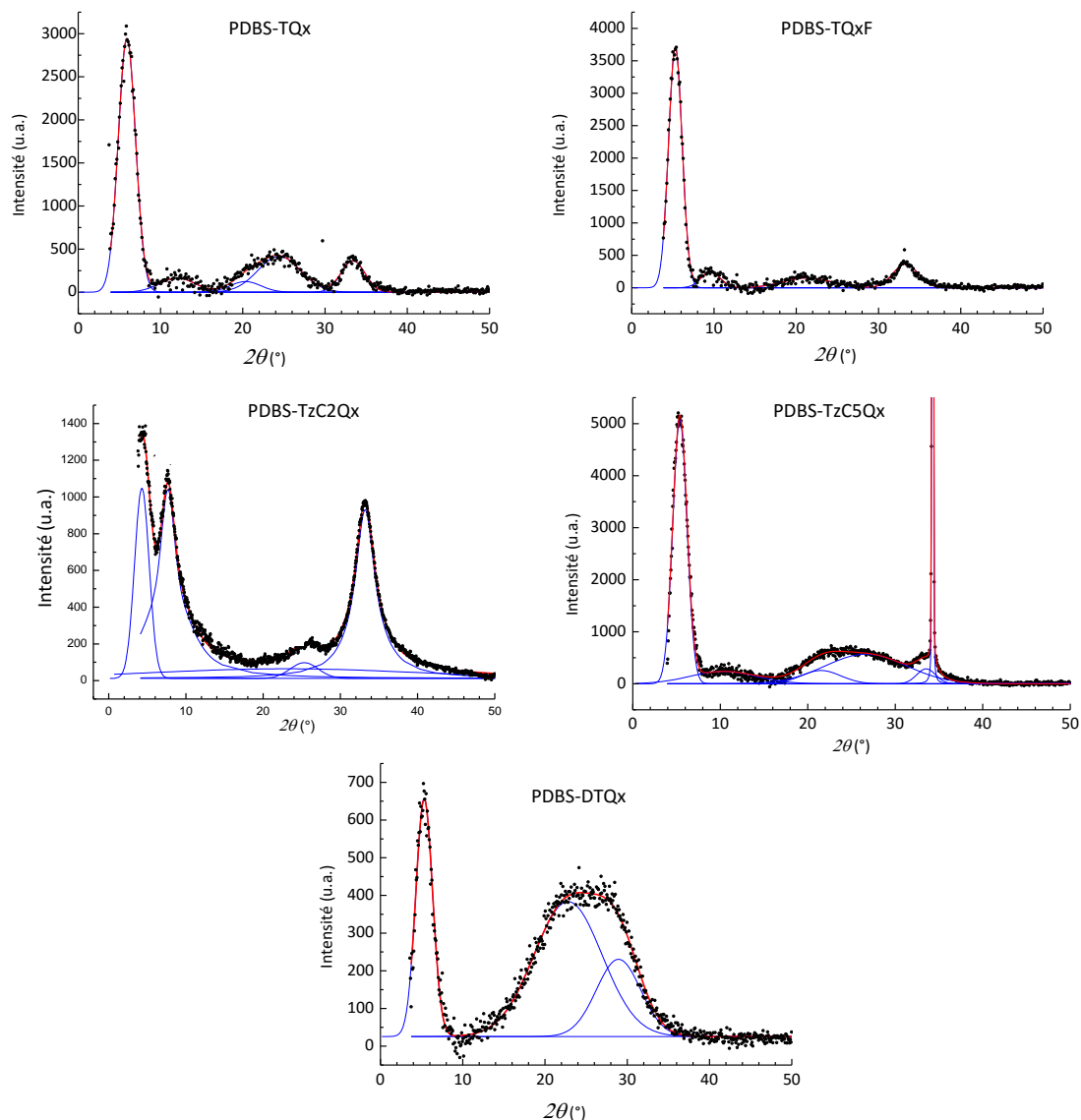


Figure 27 : Spectres de diffraction des rayons X des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx en film sur un substrat de silicium monocristallin.

Les cinq polymères présentent un pic de Bragg centré entre 24 et 17 Å (entre 4 et 6° en  $2\theta$ ), distance typique séparant les chaînes  $\pi$ -conjuguées principales portant des chaînes alkyles latérales.<sup>42,43</sup> Pour le polymère PDBS-TQx, des pics moins intenses sont également observés à 8,52 Å (12°), 5,07 Å (20.3°), il pourrait s'agir des ordres d'une même famille de raies de la distance inter-chaînes trouvée précédemment. Ces ordres sont également visibles sur le polymère PDBS-TQxF et PDBS-TzC5Qx.

Des pics plus larges sont visibles autour de 4,23 Å pour PDBS-TQx, 4,83 Å pour PDBS-TQxF, 4,14 Å pour PDBS-TzC2Qx, 3,88 Å pour PDBS-TzC5Qx et 3,58 Å pour PDBS-DTQx. Ces distances peuvent être considérées comme des distances moyennes séparant les premières molécules voisines dans la direction perpendiculaire à l'axe de la chaîne de polymère.<sup>44</sup>

L'isomérisation de position de l'espaceur thiazole semble avoir un effet sur l'organisation structurale des polymères. En effet, la distance de  $\pi$ -stacking augmente de 3,88 Å pour PDBS-TzC5Qx à 4,14 Å pour le polymère PDBS-TzC2Qx. De plus, pour le polymère PDBS-TzC2Qx, un doublet est observé aux

faibles angles, ce qui est l'indication d'un type d'empilement des chaînes ou d'une orientation des cristallites complexe.<sup>45-47</sup> Pour les polymères, PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx les profils de diffractions sont typiques d'une structuration lamellaire avec plusieurs ordres de pic de Bragg d'une même famille.<sup>48,49</sup> Afin de consolider ce point, il conviendrait de sonder la structure dans le plan de ces films.

Dans le cas du polymère PDBS-DTQx, un pic de Bragg centré à 4,52 Å (22,62°) est observé. Ces distances sont typiques des distances de Van der Waals séparant des chaînes aliphatiques, ce qui suggèrent que dans ce polymère les chaînes alkyles sont empilées de manière assez régulière.

Les pics plus larges visibles autour de 3,10 Å (33°) pour les polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx correspondent au substrat de silicium utilisé lors de la caractérisation.

### f) Propriétés de transport

Les précédentes caractérisations ont montré que les polymères possédaient des niveaux énergétiques HOMO et LUMO adaptés pour obtenir une forte  $V_{OC}$  en dispositif photovoltaïque. Les analyses structurales ont montré une bonne capacité d'organisation et ont mis en évidence la formation d'interactions entre chaînes de polymères. Ces interactions peuvent promouvoir la mobilité des porteurs de charge et donc améliorer la densité de courant de court-circuit du dispositif photovoltaïque, ce qui est le deuxième point important pour obtenir des rendements de conversion photovoltaïque élevés. Pour mesurer la mobilité des porteurs de charge des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx, des transistors organiques à effet de champ ont été fabriqués et les mesures réalisées en collaboration avec le Dr. Patrick Lévêque du laboratoire ICUBE de l'université de Strasbourg. Les valeurs des mobilités des trous dans les polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx sont regroupées dans le tableau 10.

Polymère	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu_{linéaire}$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$\mu_{linéaire}$ recuit 100°C ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$\mu_{saturation}$ ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$\mu_{saturation}$ recuit 100°C ( $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ )	$V_{TH}$ (V)
PDBS-TQx	$8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	38
PDBS-TQxF- <i>b</i>	$1 \times 10^5$	$7,6 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	58
PDBS-TQxF- <i>h</i>	$3 \times 10^4$	$1,4 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$	10
PDBS-TzC2Qx	$2 \times 10^2$	$1,1 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-5}$	$6,8 \times 10^{-5}$	92
PDBS-TzC5Qx	-	-	-	$7,0 \times 10^{-8}$	-	-
PDBS-DTQx	-	Aucun courant	-	-	$1,8 \times 10^{-4}$	-

Tableau 10 : Caractéristiques en transistors organiques à effet de champ des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx, PDBS-TzC5Qx et PDBS-DTQx.

Le polymère PDBS-TQx présente une mobilité des trous de  $3,5 \times 10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  en régime linéaire qui ne s'améliore pas après recuit ( $3,2 \times 10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ). Avant recuit, le polymère PDBS-TQxF-*b* ( $M_n = 18,4 kg.mol^{-1}$ ) présente une mobilité des trous deux fois supérieure ( $7,6 \times 10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ ) à celle de son analogue non fluoré, de plus, après recuit la mobilité des trous augmente d'un ordre de grandeur pour atteindre  $3,3 \times 10^{-3} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ . L'amélioration des mobilités des trous grâce à l'introduction des atomes de fluor est encore plus visible sur le polymère fluoré à haute  $M_n$  ( $34,2 kg.mol^{-1}$ ), PDBS-TQxF-*h*, avec des mobilités de  $1,4 \times 10^{-3} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  en régime linéaire avant recuit et jusqu'à  $4,6 \times 10^{-3} cm^2.V^{-1}.s^{-1}$  après recuit. Une étude plus approfondie sur l'évolution de la mobilité en fonction de la température de recuit a été réalisée sur le polymère PDBS-TQxF-*h*, elle est

présentée sur la figure 28. Les mobilités des trous augmentent jusqu'à 140°C pour atteindre un maximum de  $5,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en régime linéaire et  $9,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  en régime saturé. Au-delà de 200 °C les mobilités s'effondrent.

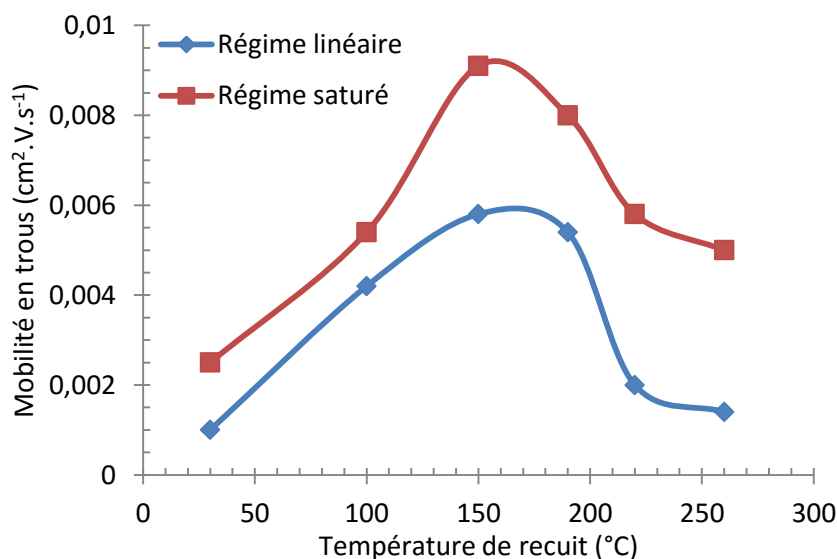


Figure 28 : Mobilité des trous dans le polymère PDBS-TQxF-h en fonction de la température de recuit en régime linéaire (bleu) et saturé (rouge). Les lignes servent uniquement de guide.

La meilleure mobilité des trous dans le polymère fluoré PDBS-TQxF après recuit pourrait être attribuée à une meilleure organisation lamellaire du polymère grâce à de plus fortes interactions de  $\pi$ -stacking notamment améliorées par les interactions de type C - F et F - F.<sup>50</sup> Cette amélioration de structuration après recuit a déjà été observée lors de l'analyse UV-visible (Figure 23). De plus, les spectres de diffractions de rayons X ont montré un empilement des chaînes perpendiculaires au substrat et donc une direction de  $\pi$ -stacking parallèle au substrat. Cet arrangement des chaînes perpendiculairement par rapport à la surface est connu pour favoriser la mobilité des charges.<sup>51</sup>

Le remplacement des espaceurs thiophènes par des espaceurs thiazoles diminuent sensiblement les mobilités des trous. En régime saturé la mobilité des trous passe de  $9,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le PDBS-TQx à  $5,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le PDBS-TzC2Qx et chute à  $7,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour le PDBS-TzC5Qx. Une première explication pourrait être les plus faibles  $M_n$  des polymères à base de thiazole qui diminuent la longueur des chaînes de polymères et réduisent la taille des réseaux interconnectés.<sup>51-53</sup> La deuxième hypothèse concernant le polymère PDBS-TzC5Qx pourrait être la présence de ruptures de conjugaison au sein de la chaîne principale du polymère qui piègeraient les porteurs de charges, ces ruptures pourraient expliquer le décalage hypsochrome du spectre d'absorption UV-visible présent sur la figure 22.

Avant recuit, le polymère PDBS-DTQx ne présente pas de courant en transistor à effet de champ, après recuit un courant est obtenu mais les mobilités des trous calculées sont trois fois plus faibles que celles de son analogue non fusionné PDBS-TQx,  $1,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  contre  $5,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Cette diminution pourrait être due à la plus faible  $M_n$  du polymère PDBS-DTQx ( $19,1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

## 4. Caractérisation en dispositifs photovoltaïques

### a) Propriétés photovoltaïques

Les polymères synthétisés possèdent des niveaux énergétiques HOMO et des largeurs de bande optique appropriées pour pouvoir être utilisés en tant que polymères à grande largeur de bande interdite dans les cellules organiques tandem. Avant de les tester en dispositifs tandem, les polymères ont été testés en cellules organiques simple jonction avec une architecture standard verre / ITO / PEDOT : PSS / Couche active / Calcium / Aluminium représentée figure 29. Sauf dans les cas mentionnés, toutes les cellules réalisées ont une surface active de 0,28 cm<sup>2</sup>.

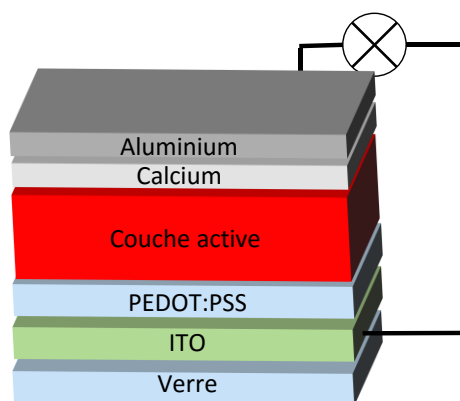


Figure 29 : Architecture standard simple jonction utilisée dans ce travail.

Les polymères ont été testés en combinaison avec le PC<sub>71</sub>BM qui présente l'avantage d'absorber dans le visible. Les épaisseurs des couches actives ont été mesurées par AFM en mode topographie en faisant une rayure sur la couche active.

- Cellules solaires à base de PDBS-TQx

Les premiers tests en cellules solaires du polymère PDBS-TQx ont été réalisés en collaboration avec le laboratoire INES. Le premier facteur étudié a été le choix du solvant pour effectuer les dépôts de la couche active par enduction par centrifugation. Les solvants utilisés ont été le chlorobenzène (CB) et l'ortho-dichlorobenzène (o-DCB) qui offrent une meilleure solubilité aux polymères, les résultats sont présentés dans le tableau 11. En s'inspirant de la littérature et après analyses par AFM des morphologies des composites (présentées plus loin dans cette partie), le 1,8-diiodooctane a été sélectionné comme additif pour améliorer la morphologie de la couche active.<sup>54,55</sup> Avec l'o-DCB les performances photovoltaïques sont faibles un rendement de conversion de 0,50 % est obtenu avec une valeur de  $J_{SC}$  de 6,84 mA.cm<sup>-2</sup> un FF de 0,31 et une  $V_{OC}$  de 0,23 V. L'utilisation du CB permet d'améliorer sensiblement les performances photovoltaïques avec un rendement de conversion de 2,27 %, une  $J_{SC}$  plus faible de 4,73 mA.cm<sup>-2</sup>, mais une  $V_{OC}$  plus élevée de 0,83 V et un FF de 0,58. Ces deux dispositifs présentaient des épaisseurs de couche active autour de 160 nm obtenues grâce à des concentrations en polymère PDBS-TQx de 10 g.L<sup>-1</sup>. Cependant à de telles concentrations le polymère révèle quelques problèmes de solubilité et des agrégats sont observés sur certains dépôts. Des dépôts ont donc été réalisés en diminuant la concentration du polymère ce qui diminue donc l'épaisseur de la couche active. Cette étude a été réalisée par Noëlla Lemaitre à l'INES, les résultats sont regroupés dans le tableau 11 et présentés sur la figure 30. En diminuant l'épaisseur de la couche

active de 155 nm à 70 nm la valeur de  $J_{sc}$  du dispositif augmente de  $4,73 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à  $8,04 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  ce qui permet au rendement de conversion photovoltaïque d'atteindre 3,08 %.

A partir de ces résultats préliminaires, d'autres cellules solaires ont été réalisées cette fois-ci sur la plateforme HybridEn de l'INAC au CEA de Grenoble mise en service fin 2014. Dans un premier temps, l'épaisseur de la couche active a été optimisée sur la fraction chloroforme et cyclohexane, une augmentation d'épaisseur de la couche active doit permettre d'augmenter l'absorption des dispositifs photovoltaïques et donc d'augmenter le nombre de charges créées. Pour obtenir une étude complète sur les performances photovoltaïques en fonction de la masse molaire moyenne en nombre des polymères, la fraction toluène a également été testée. Dans un deuxième temps la morphologie des mélanges PDBS-TQx:PC<sub>71</sub>BM a été étudiée en faisant varier le ratio donneur/accepteur et les additifs. En effet, une meilleure morphologie peut permettre d'augmenter l'extraction des charges de la couche active et donc d'obtenir des plus fortes densités de courant.

La diminution de l'épaisseur de la couche active à 50 nm a permis d'améliorer la densité de courant de court-circuit jusqu'à  $9,72 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  tout en gardant une  $V_{oc}$  élevée à 0,85 V. Le rendement maximal de conversion photovoltaïque obtenu avec cette épaisseur est de 5,14 % avec une moyenne sur cinq dispositifs de 4,93 %. Des dispositifs avec une épaisseur de couche active de l'ordre de 40 nm ont également été réalisés, cependant toutes les cellules étaient court-circuitées, ce qui pourrait s'expliquer par des paramètres de dépôt non adaptés pour la conception de couches actives aussi fines.

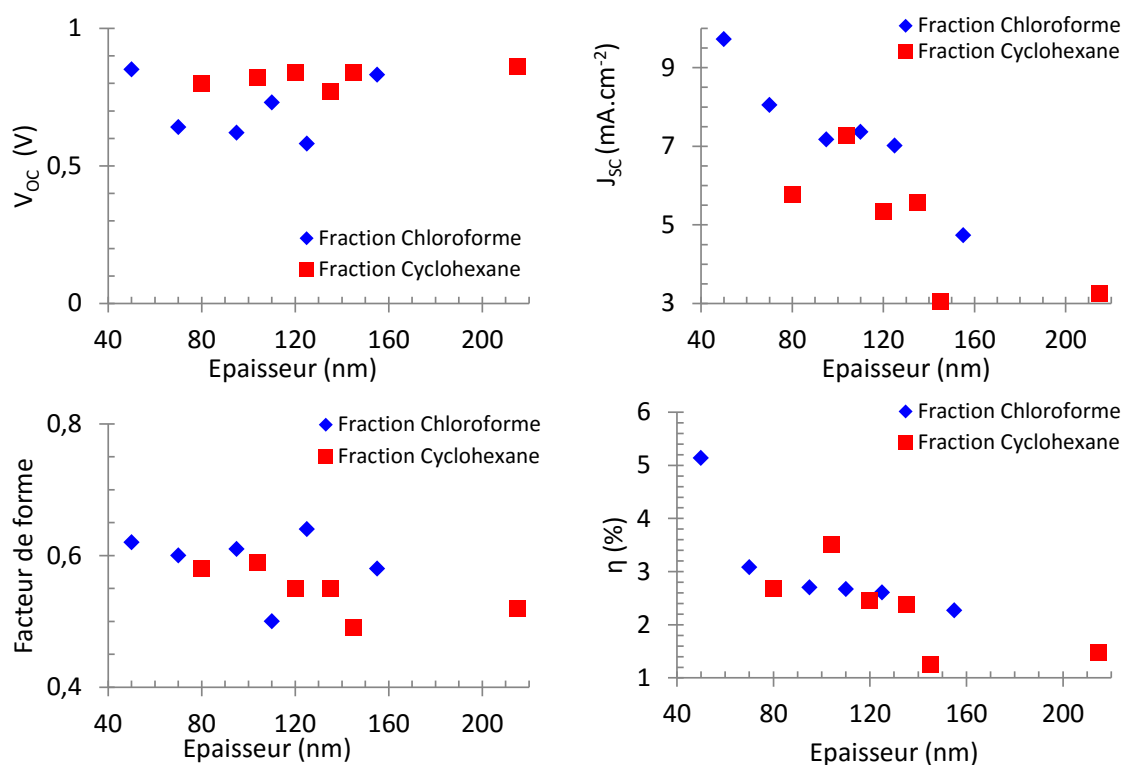


Figure 30 : Caractéristiques photovoltaïques des fractions Cyclohexane et Chloroforme du polymère PDBS-TQx en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	o-DCB	3 % DIO	160	0,23	6,84	0,31	<sup>a</sup> 0,50
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	155	0,83	4,73	0,58	<sup>a</sup> 2,27
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	125	0,58	7,01	0,64	<sup>a</sup> 2,61
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	110	0,73	7,36	0,50	<sup>a</sup> 2,67
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	95	0,62	7,17	0,61	<sup>a</sup> 2,70
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	70	0,64	8,04	0,60	<sup>a</sup> 3,08
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	50	0,85	9,72	0,62	5,14 ( <sup>b</sup> 4,93)

Tableau 11 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec la fraction chloroforme du polymère PDBS-TQx. <sup>a</sup>Cellules réalisées à INES. <sup>b</sup>Moyenne réalisée sur cinq dispositifs.

L'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur les propriétés photovoltaïques a également été réalisée sur la fraction cyclohexane du polymère PDBS-TQx, les résultats sont présentés sur la figure 30 et les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 12.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	80	0,80	5,78	0,58	2,67
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	105	0,82	7,26	0,59	3,50
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	120	0,84	5,34	0,55	<sup>a</sup> 2,45
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	135	0,77	5,57	0,55	<sup>a</sup> 2,37
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	145	0,84	3,05	0,49	<sup>a</sup> 1,25
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	215	0,86	3,26	0,52	<sup>a</sup> 1,48

Tableau 12 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec la fraction cyclohexane du polymère PDBS-TQx. <sup>a</sup>Surface active de 0,32 cm<sup>2</sup>.

Les V<sub>oc</sub> des dispositifs obtenues avec la fraction cyclohexane sont similaires à celles de la fraction chloroforme avec des maximums autour de 0,85 V. La même tendance est observée sur la valeur de J<sub>sc</sub>, elle diminue lorsque l'épaisseur de la couche active augmente. Comme attendu, les valeurs de J<sub>sc</sub> sont plus faibles avec la fraction cyclohexane, que celles obtenues avec la fraction chloroforme, avec un maximum à 7,26 mA.cm<sup>-2</sup>, les rendements de conversion sont aussi plus faibles avec un maximum de 3,50 %. Cette augmentation de densité de courant en court-circuit avec la masse molaire des polymères peut s'expliquer par une augmentation de la taille des réseaux interconnectés et donc une meilleure mobilité des porteurs de charges.<sup>56,57</sup> Ces phénomènes sont connus dans la littérature lorsque la masse molaire des polymères augmente, les performances photovoltaïques des polymères augmentent.<sup>58,59</sup> Le maximum de rendement de conversion photovoltaïque observé se situe pour une épaisseur de 105 nm, ce qui est deux fois plus épais que celui obtenu avec la fraction chloroforme.

Enfin, pour terminer cette étude sur l'influence de la masse molaire des polymères sur les propriétés photovoltaïques, la fraction toluène du polymère PDBS-TQx a été testée. Les caractéristiques J-V des meilleures cellules solaires de chaque fraction (cyclohexane, chloroforme, toluène) sont regroupées sur la figure 31, leurs performances sont indiquées dans le tableau 13.



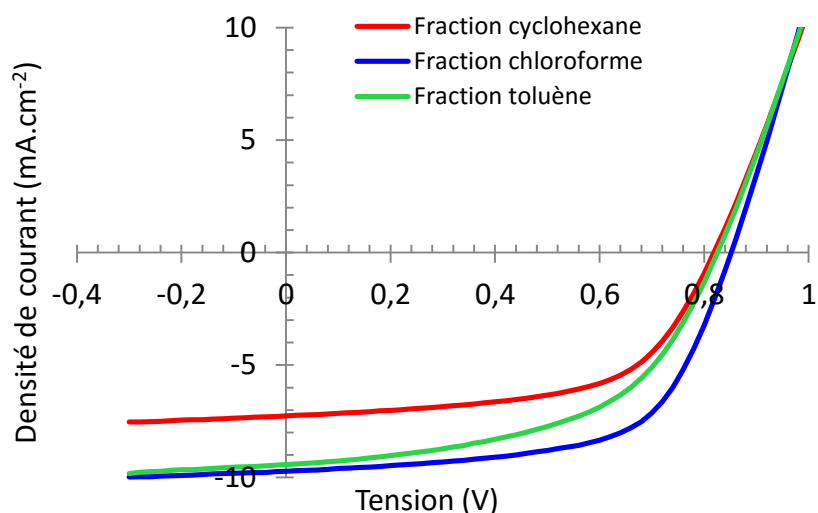


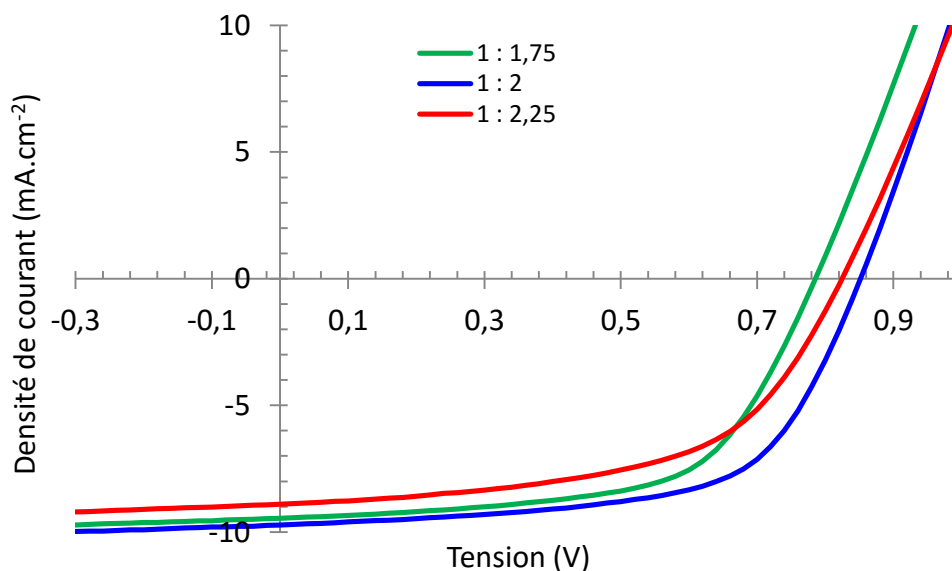
Figure 31 : Caractéristiques J-V des différentes fractions du polymère PDBS-TQx.

Couche active	Fraction	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	FF	$\eta$ (%)
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	Cyclohexane	CB	3 % DIO	105	0,82	7,26	0,59	3,50
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	Chloroforme	CB	3 % DIO	50	0,85	9,72	0,62	5,14
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	Toluène	CB	3 % DIO	60	0,83	9,42	0,53	4,12

Tableau 13 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques de différentes fractions du polymère PDBS-TQx.

La fraction toluène du polymère PDBS-TQx a été testée en utilisant une épaisseur de 60 nm. Elle conduit à un rendement de conversion photovoltaïque de 4,12 % ce qui est plus faible que le rendement obtenu avec la fraction chloroforme mais supérieure à celui obtenu avec la fraction cyclohexane. La  $J_{sc}$  du dispositif est de  $9,42 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , la  $V_{oc}$  de 0,83 V et son FF de 0,53. Il semblerait que la fraction toluène ait une trop grande masse molaire ce qui diminue la solubilité des chaînes de polymères et les empêche de bien s'organiser entre elles au moment du dépôt et de favoriser les interactions de  $\pi$ -stacking, cependant des études plus approfondies sur cette fraction sont nécessaires pour valider cette hypothèse.<sup>59</sup>

Le deuxième paramètre étudié a été le ratio PDBS-TQx : PC<sub>71</sub>BM, le ratio a un impact sur la morphologie de la couche active et donc sur les réseaux de percolation. Les courbes J-V sont présentées sur la figure 32, les efficacités des cellules solaires sont regroupées dans le tableau 14. Trois ratio ont été testés (1 : 1,75, 1 : 2, 1 : 2,25) en utilisant les mêmes paramètres de dépôts et une concentration identique en polymère PDBS-TQx de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les épaisseurs obtenues varient légèrement entre 50 et 85 nm en raison notamment de la variation en concentration en PC<sub>71</sub>BM. En s'écartant du ratio 1 : 2 la  $J_{sc}$  des dispositifs diminuent légèrement ce qui diminue les rendements de conversion à 4,53 % pour le ratio 1 : 1,75 et 4,10 % pour le ratio 1 : 2,25.


 Figure 32 : Caractéristiques J-V des différentes pour différents ratio PDBS-TQx : PC<sub>71</sub>BM.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 1,75	CB	3 % DIO	60	0,79	9,46	0,61	4,53
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	50	0,85	9,72	0,62	5,14
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2,25	CB	3 % DIO	85	0,83	8,91	0,56	4,10

 Tableau 14 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues pour différents ratio PDBS-TQx : PC<sub>71</sub>BM.

Enfin, dans le but de limiter l'utilisation de produits halogénés, toxiques pour la santé, les quantités de DIO ont été réduites à seulement 1 % puis le DIO a été remplacé par l'anisole. L'utilisation d'anisole pour remplacer les additifs halogénés a déjà été rapportée avec succès dans la littérature.<sup>60</sup> Les courbes J-V sont présentées sur la figure 33, les efficacités des cellules solaires sont regroupées dans le tableau 15. L'utilisation de seulement 1 % de DIO fait chuter considérablement les performances photovoltaïques du polymère PDBS-TQx avec seulement une efficacité de 1,04 %, 0,49 V de V<sub>oc</sub>, 7,43 mA.cm<sup>-2</sup> de J<sub>sc</sub> et 0,28 de FF. Le remplacement du DIO par l'anisole permet de conserver une V<sub>oc</sub> élevée (0,83 V) mais divise par deux la J<sub>sc</sub> (4,55 mA.cm<sup>-2</sup>), le rendement de conversion photovoltaïque est aussi plus faible avec 1,60 %. La combinaison de 3 % de DIO avec 10 % d'anisole permet de retrouver une J<sub>sc</sub> autour de 8,14 mA.cm<sup>-2</sup> mais reste plus faible que lors de l'utilisation de 3 % de DIO. La J<sub>sc</sub> est le paramètre le plus affecté par les additifs, il semblerait que les additifs jouent un rôle important lors de la formation du réseau donneur/accepteur et influence la structuration et la longueur de percolation des réseaux donneur/accepteur. Pour mieux comprendre l'impact des additifs sur les performances photovoltaïques, la morphologie de la couche active a été étudiée et est présentée dans la partie b.

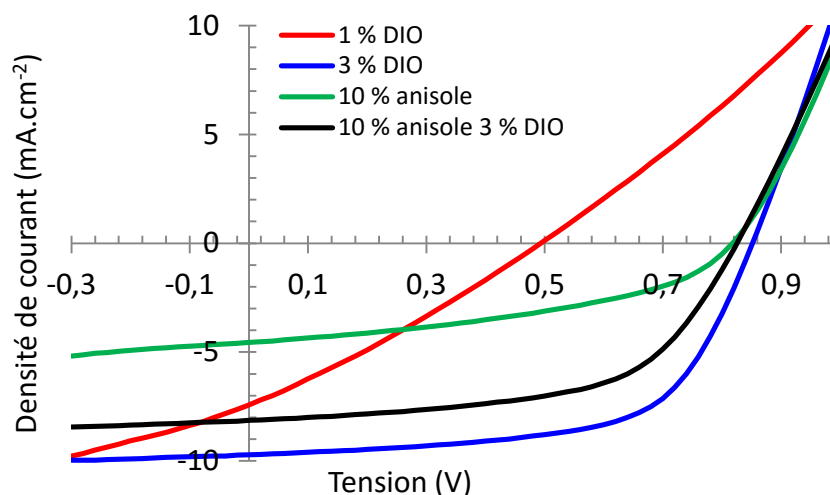


Figure 33 : Caractéristiques J-V du polymère PDBS-TQx avec différents additifs.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	1 % DIO	50	0,49	7,43	0,28	1,04
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	50	0,85	9,72	0,62	5,14
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	10 % Anisole	50	0,82	4,55	0,43	1,60
PDBS-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	10 % Anisole 3% DIO	50	0,83	8,14	0,58	3,87

Tableau 15 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TQx avec différents additifs.

- Cellules solaires à base de PDBS-TQxF

Le polymère fluoré PDBS-TQxF a été optimisé suivant les mêmes critères que son analogue non fluoré PDBS-TQx. Les épaisseurs de la couche active, le ratio donneur/accepteur ainsi que l'influence de la  $M_n$  ont été optimisés en dispositifs photovoltaïques. De plus, le polymère PDBS-TQxF ayant présenté une structuration sous l'effet du recuit en spectroscopie UV-visible, ce paramètre a également été étudié ici.

La première fraction du polymère présentant une masse molaire moyenne en nombre de  $18,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ , PDBS-TQxF-*b*, a été testée en collaboration avec l'INES. Les caractéristiques des dispositifs photovoltaïques du PDBS-TQxF-*b* suivant l'épaisseur de la couche active sont présentées dans le tableau 16. La diminution de l'épaisseur de la couche active permet d'augmenter la  $J_{sc}$  du dispositif de  $3,22 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une épaisseur de  $115 \text{ nm}$  à  $5,61 \text{ mA.cm}^{-2}$  pour une épaisseur de  $55 \text{ nm}$ . Ce qui se remarque directement sur le rendement de conversion photovoltaïque avec une augmentation de  $0,83 \%$  à  $1,65 \%$ . Après recuit à  $120^\circ\text{C}$  cette efficacité augmente même jusqu'à  $1,86 \%$ . Globalement les  $V_{oc}$  restent faibles en dessous de  $0,80 \text{ V}$  avec un maximum à  $0,85 \text{ V}$ .

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	55	0,68	5,61	0,43	1,65
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	55	0,76	5,00	0,49	<sup>a</sup> 1,86
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	95	0,85	3,04	0,41	1,05
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	115	0,70	3,22	0,37	0,83

Tableau 16 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TQx**F-b** en fonction de l'épaisseur de la couche active. <sup>a</sup>Avec recuit à 120 °C.

Trois ratios polymère : PC<sub>71</sub>BM ont été étudiés (1 : 1, 1 : 2, 1 : 3), les caractéristiques sont présentées dans le tableau 17. Dans les trois cas les meilleures performances ont été obtenues après recuit à 120°C pendant 10 minutes. L'augmentation de la quantité de PC<sub>71</sub>BM (d'un ratio 1 : 1 à 1 : 3) diminue légèrement la J<sub>sc</sub> du dispositif photovoltaïque de 5,15 mA.cm<sup>-2</sup> à 4,26 mA.cm<sup>-2</sup>. Cependant la meilleure V<sub>oc</sub> est obtenue pour le ratio 1 : 2 avec 0,76 V, ce ratio permet également d'obtenir la meilleure efficacité photovoltaïque avec 1,86 %. Néanmoins, il est difficile d'affirmer que le ratio 1 : 2 est optimal pour ce polymère, car il a une épaisseur de couche active plus fine que celle des deux autres ratios (55 nm contre 80 nm et 90 nm). Or la précédente étude a montré une meilleure efficacité lorsque l'épaisseur de la couche active diminuait.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 1	CB	3 % DIO	80	0,66	5,15	0,49	<sup>a</sup> 1,68
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	55	0,76	5,00	0,49	<sup>a</sup> 1,86
PDBS-TQx <b>F-b</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	90	0,73	4,26	0,51	<sup>a</sup> 1,58

Tableau 17 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TQx**F-b** en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM. <sup>a</sup>Avec recuit à 120 °C.

La fraction à plus haute M<sub>n</sub> (34,2 kg.mol<sup>-1</sup>), PDBS-TQx**F-h**, a été testée sur la plateforme HybridEn. L'incorporation des atomes de fluor permet d'améliorer la solubilité du polymère, par conséquent l'utilisation du *p*-xylène comme solvant de dépôt de la couche active a été possible. Le *p*-xylène présente un intérêt pour une utilisation industrielle car il est moins toxique que le chlorobenzène. Les caractéristiques des cellules solaires réalisées à partir de solution dans le *p*-xylène sont présentées dans le tableau 18.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TQx <b>F-h</b> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	<i>p</i> -xylene	3 % DIO	60	0,77	2,36	0,47	0,85

Tableau 18 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TQx**F-h**.

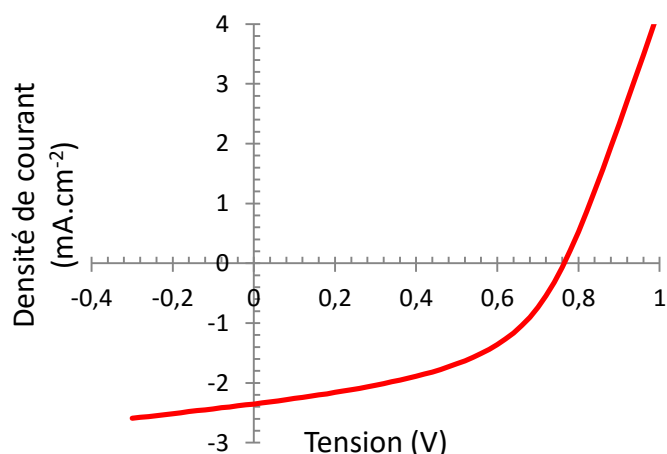


Figure 34 : Caractéristiques J-V du polymère PDBS-TQx-F-h déposé avec du *p*-xylène.

Avec le *p*-xylène la meilleure performance s'élève à 0,85 % avec une  $V_{OC}$  de 0,77 V, une  $J_{SC}$  de 2,36 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,47. La  $J_{SC}$  obtenue est plus faible que celles obtenues avec la fraction de plus basse masse molaire moyenne en nombre, or comme il a été vu précédemment, l'allongement des chaînes de polymères permet d'améliorer les mobilités des porteurs de charges et donc les densités de courant. Un traitement par recuit thermique de 50°C à 250°C a été réalisé pour essayer d'améliorer la structuration de la couche active. Les résultats sont présentés sur la figure 34. Sous l'effet de la température de recuit la  $V_{OC}$  diminue de 0,77 V jusqu'à 0,55 V à 190 °C puis augmente légèrement ensuite. En même temps, la densité de courant de court-circuit augmente jusqu'à 3,6 mA.cm<sup>-2</sup> à 190°C puis chute brutalement ensuite. Ce résultat est cohérent avec l'augmentation de la mobilité observée en OFET précédemment. Le FF reste à peu près constant sur l'intervalle 25°C - 250°C entre 0,45 et 0,5. Le rendement de conversion atteint un maximum de 1,00 % pour un recuit autour de 90°C.

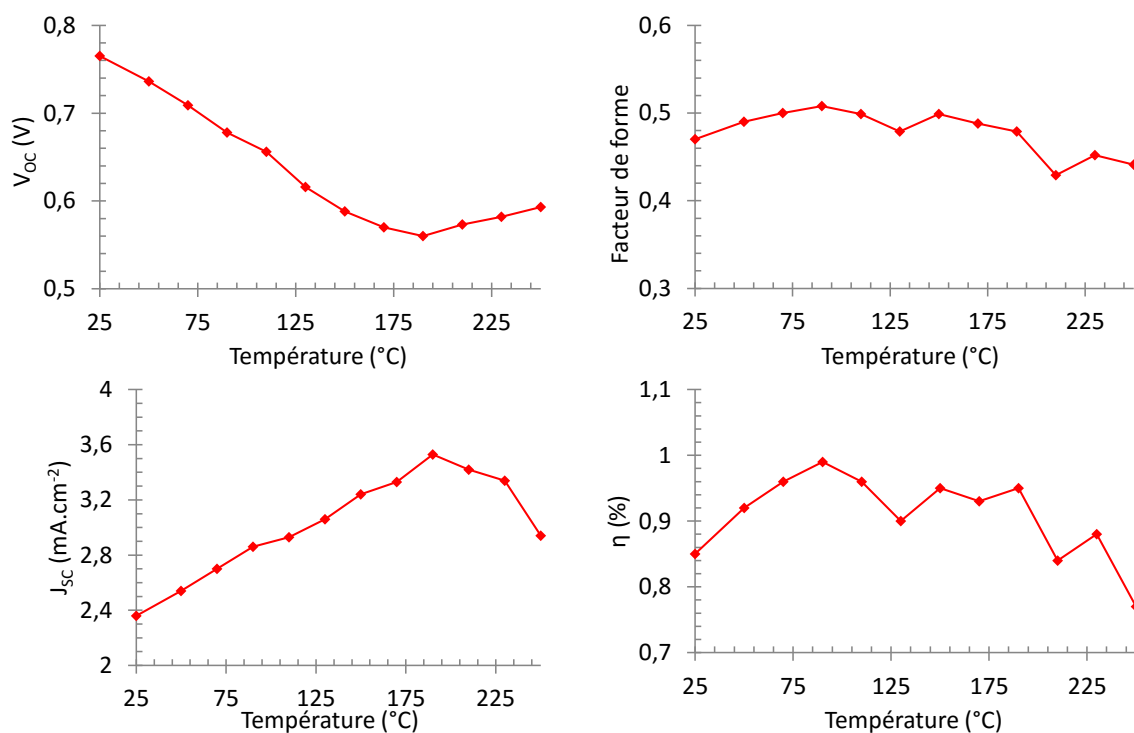


Figure 35 : Caractéristiques photovoltaïques du polymère PDBS-TQx-h en fonction de la température de recuit.

Les performances avec le *p*-xylène restent limitées, pour cela le polymère PDBS-TQx*F-h* a été testé avec le chlorobenzène. L'effet du recuit thermique sur plusieurs épaisseurs a été testé. Les courbes *J-V* sont présentées sur la figure 36, les caractéristiques photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 19.

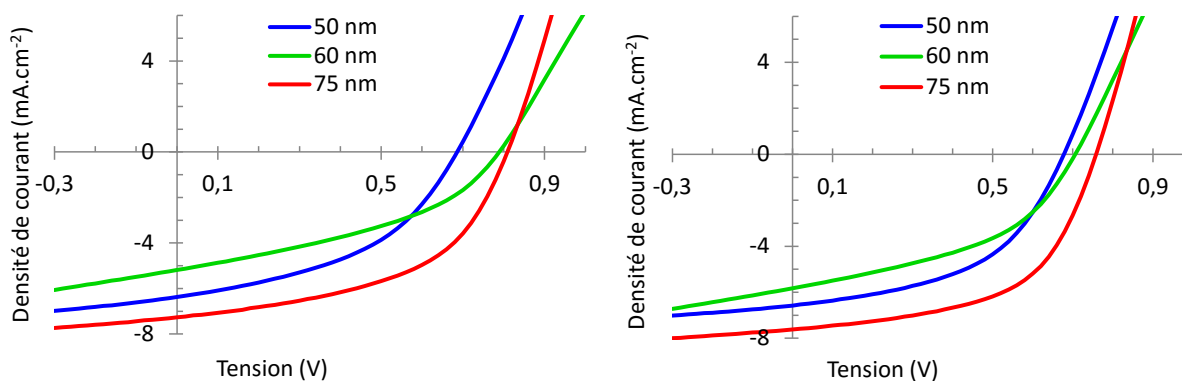


Figure 36 : Courbes *J-V* du polymère PDBS-TQx*F-h* en fonction de l'épaisseur de la couche active. Avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite).

Couche active	Solvant	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
PDBS-TQx <i>F-h</i> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	-	50	0,69	6,38	0,45	1,96
PDBS-TQx <i>F-h</i> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	120	50	0,68	6,58	0,49	2,20
PDBS-TQx <i>F-h</i> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	-	60	0,79	5,20	0,40	1,64
PDBS-TQx <i>F-h</i> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	120	60	0,71	5,83	0,44	1,83
PDBS-TQx <i>F-h</i> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	-	75	0,81	7,27	0,51	2,98
PDBS-TQx <i>F-h</i> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	120	75	0,76	7,61	0,55	3,19

Tableau 19 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TQx*F-h* en fonction de l'épaisseur de la couche active et du recuit. <sup>a</sup>Moyenne sur cinq dispositifs.

La  $V_{oc}$  des dispositifs augmente avec l'épaisseur de la couche active, 0,69 V, 0,79 V et 0,81 V pour 50 nm, 60 nm et 70 nm respectivement avant recuit. La meilleure  $J_{sc}$  est obtenue pour l'épaisseur de 75 nm avec 7,27 mA.cm<sup>-2</sup> ce qui est 1 mA.cm<sup>-2</sup> plus élevé qu'avec une épaisseur de 50 nm, ce qui permet à ce dispositif d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 2,98 %. Après recuit à 120°C pendant 5 minutes, les  $J_{sc}$  des dispositifs augmentent, jusqu'à 7,61 mA.cm<sup>-2</sup> pour la meilleure, ce qui augmente les efficacités jusqu'à 3,19 %. Cette amélioration de la  $J_{sc}$  après recuit peut être reliée à l'amélioration de la mobilité des trous (vu précédemment en OFET) grâce à une meilleure structuration du réseau polymère (vu en spectroscopie UV-visible).

- Cellules solaires à base de PDBS-TzC2Qx

Les caractéristiques *J-V* du meilleur dispositif à base du polymère PDBS-TzC2Qx dans le noir et sous illumination sont présentées sur la figure 37, leurs performances sont indiquées dans le tableau 20. Le polymère PDBS-TzC2Qx a un niveau énergétique HOMO de -5,69 eV et devrait donc conduire à une  $V_{oc}$  supérieure à celle obtenue avec son analogue PDBS-TQx. Cependant les quelques dispositifs photovoltaïques réalisés ont montré des  $V_{oc}$  autour de 0,6 V. Pour le moment aucune explication précise n'a pu être proposée sur cette faible  $V_{oc}$ , seules quelques hypothèses peuvent être formulées : une impureté pourrait être présente dans le polymère ou il pourrait y avoir des

problèmes d'interface entre le thiazole et le PEDOT:PSS ou entre le thiazole et le calcium. De plus, les valeurs de  $J_{SC}$  de ces dispositifs restent relativement faibles (inférieur à  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) ce qui peut s'expliquer par la plus faible mobilité des porteurs de charges étudiée en OFET précédemment. Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque obtenu est de 1,27 % avec une  $V_{OC}$  de 0,63 V, une  $J_{SC}$  de  $4,92 \text{ mA.cm}^{-2}$  et un FF de 0,41 pour un ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 2 et une épaisseur de 50 nm.

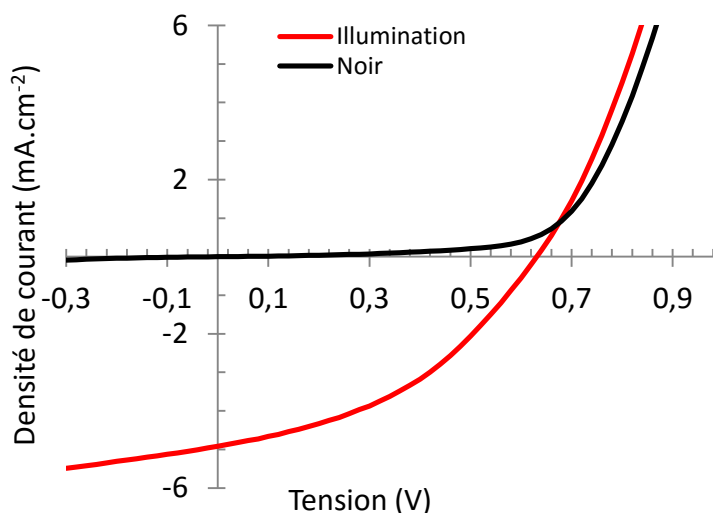


Figure 37 : Caractéristiques J-V obtenues avec le polymère PDBS-TzC2Qx sous illumination et dans le noir.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	$V_{OC}$ (V)	$J_{SC}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )	FF	$\eta$ (%)
PDBS-TzC2Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	50	0,63	4,92	0,41	1,27 ( <sup>a</sup> 1,03)
PDBS-TzC2Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	100	0,54	4,09	0,40	<sup>b</sup> 0,89
PDBS-TzC2Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	85	0,54	2,93	0,43	<sup>b</sup> 0,67

Tableau 20 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec le polymère PDBS-TzC2Qx. <sup>a</sup>Moyenne sur cinq dispositifs. <sup>b</sup>Résultats INES.

- Cellules solaires à base de PDBS-TzC5Qx

Les caractéristiques J-V des dispositifs à base du polymère PDBS-TzC5Qx avec différents ratios polymère : PC<sub>71</sub>BM sont présentées sur la figure 38, leurs performances sont indiquées dans le tableau 21. Similairement au PDBS-TzC2Qx, en dispositif photovoltaïque le polymère PDBS-TzC5Qx conduit à des  $V_{OC}$  autour de 0,6 V. Les  $J_{SC}$  sont deux fois plus faibles que celles obtenues avec le PDBS-TzC5Qx, ce qui peut s'expliquer par des mobilités en trous très faibles ( $10^{-8} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ). Les FF sont aussi très faibles, autour de 0,3. La meilleure performance est atteinte pour un ratio de 1 : 1 et une épaisseur de 40 nm avec un rendement de conversion photovoltaïque de 0,48 %, une  $V_{OC}$  de 0,61 V, une  $J_{SC}$  de  $2,61 \text{ mA.cm}^{-2}$  et un FF de 0,31. Le faible facteur de forme provient d'une forme en « S » des courbes. Ce phénomène est généralement lié à un problème d'extraction des porteurs aux interfaces et un mauvais équilibrage des mobilités des trous et des électrons, ce qui est imputable à la faible mobilité des trous dans notre cas.<sup>61</sup> L'augmentation de l'épaisseur de la couche active à 175 nm fait considérablement chuter la densité de courant à  $0,63 \text{ mA.cm}^{-2}$  et le rendement de

conversion à 0,09 %. Au-delà de 200 nm, la couche active devient trop résistive et ne présente plus de caractéristiques photovoltaïques.

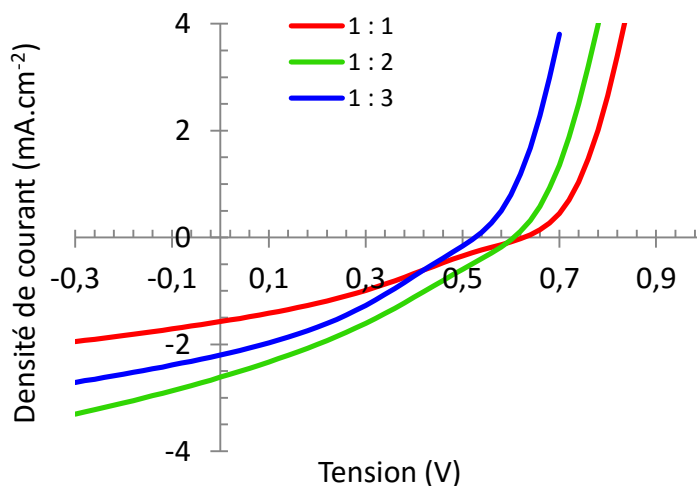


Figure 38 : Caractéristiques J-V du polymère PDBS-TzC5Qx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM.

Couche active	Solvant	Additif	Épaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TzC5Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	60	0,63	1,57	0,30	0,30
PDBS-TzC5Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	175	0,54	0,63	0,27	0,09
PDBS-TzC5Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 1	CB	3 % DIO	35	0,53	2,52	0,31	0,42 ( <sup>a</sup> 0,39)
PDBS-TzC5Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 1	CB	3 % DIO	40	0,61	2,61	0,31	0,48 ( <sup>b</sup> 0,46)
PDBS-TzC5Qx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	55	0,53	2,20	0,33	0,38

Tableau 21 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TzC5Qx. <sup>a</sup>Moyenne sur 4 cellules. <sup>b</sup>Moyenne sur 2 cellules.

- Cellules solaires à base de PDBS-DTQx

Le polymère PDBS-DTQx a été testé en utilisant plusieurs solutions de concentrations différentes allant de 5 à 20 mg.L<sup>-1</sup>, ce qui permet de faire varier l'épaisseur de la couche active de 45 à 145 nm. Les courbes J-V ainsi que les caractéristiques photovoltaïques du polymère PDBS-DTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active sont présentées sur les figures 39 et 40 et regroupées dans le tableau 22. L'épaisseur de la couche active n'a que peu d'influence sur la V<sub>OC</sub> des dispositifs avec des valeurs très proches de 0,7 V. Le facteur de forme est aussi peu affecté avec des valeurs entre 0,50 et 0,56. Le J<sub>SC</sub> est le paramètre qui varie le plus avec un minimum de 3,47 mA.cm<sup>-2</sup> pour une épaisseur de 140 nm et un maximum de 6,25 mA.cm<sup>-2</sup> pour 50 nm. Cette valeur de J<sub>SC</sub> est plus faible que celle observée avec le PDBS-TQx mais elle peut s'expliquer par la faible absorption du polymère PDBS-DTQx qui n'absorbe que jusqu'à 550 nm ce qui correspond à seulement 12 % du flux de photons émis par le soleil. Le rendement de conversion photovoltaïque atteint une efficacité maximale de 2,12 % qui est comparable aux meilleurs résultats de la littérature. En effet, les



polymères qui présentent des largeurs de bande interdite autour de 2,20 eV conduisent actuellement à des rendements de conversion photovoltaïque autour de 2 %.<sup>62,63</sup>

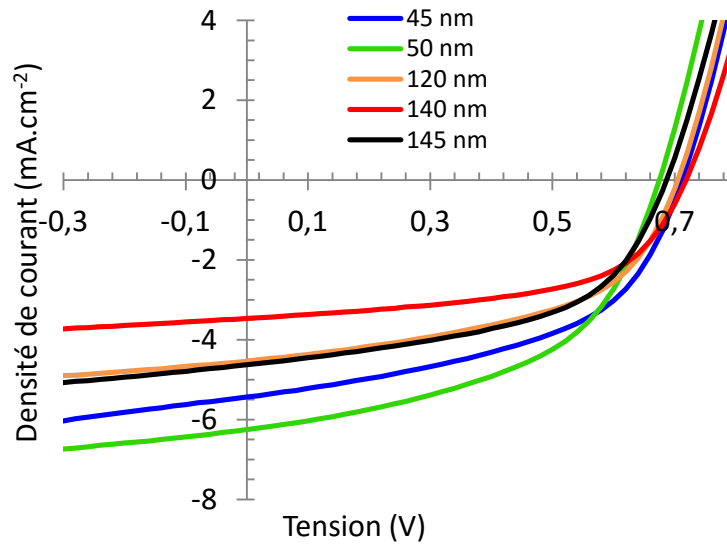


Figure 39 : Caractéristiques J-V du polymère PDBS-DTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active.

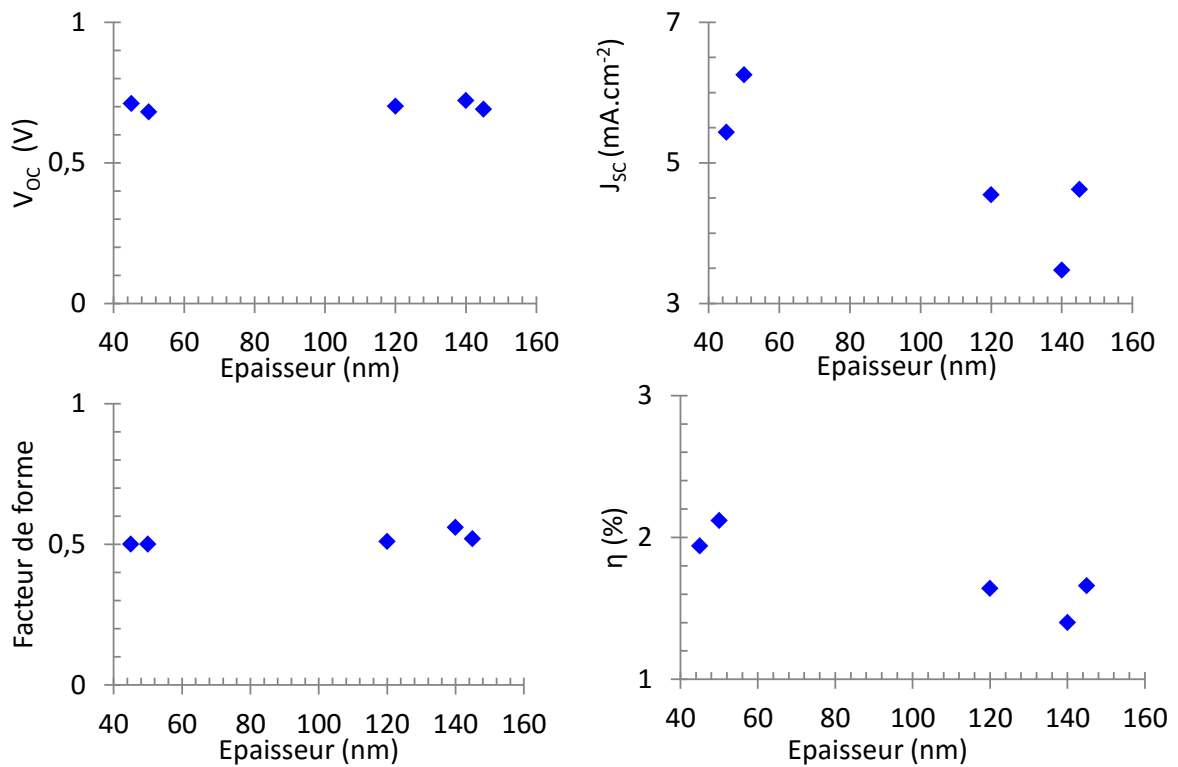


Figure 40 : Caractéristiques photovoltaïques du polymère PDBS-DTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-DTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	45	0,71	5,43	0,50	1,94
PDBS-DTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	50	0,68	6,25	0,50	2,12 ( <sup>a</sup> 1,97)
PDBS-DTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	120	0,70	4,54	0,51	1,64
PDBS-DTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	140	0,72	3,47	0,56	1,40
PDBS-DTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	145	0,69	4,62	0,52	1,66

Tableau 22 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-DTQx. <sup>a</sup>Moyenne sur 3 cellules.

- Etudes de stabilité des cellules solaires

L'efficacité d'une cellule solaire est importante mais pour une application industrielle, sa stabilité dans le temps est un facteur crucial. Pour obtenir une première indication sur la stabilité en dispositifs des polymères synthétisés, les meilleures cellules fabriquées ont été mesurées au court du temps. Entre deux mesures le stockage des cellules (non encapsulées) a été réalisé en boîte à gants à lumière et température ambiantes. Les courbes de stabilité normalisées (rendements de conversion, V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub>, FF) par rapport aux performances initiales en fonction du temps des cellules solaires à base des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx sont représentées figure 41. Les cellules solaires à base de PDBS-DTQx ayant été réalisées peu avant l'écriture de ce manuscrit, la stabilité de tels dispositifs n'a pu être évaluée.

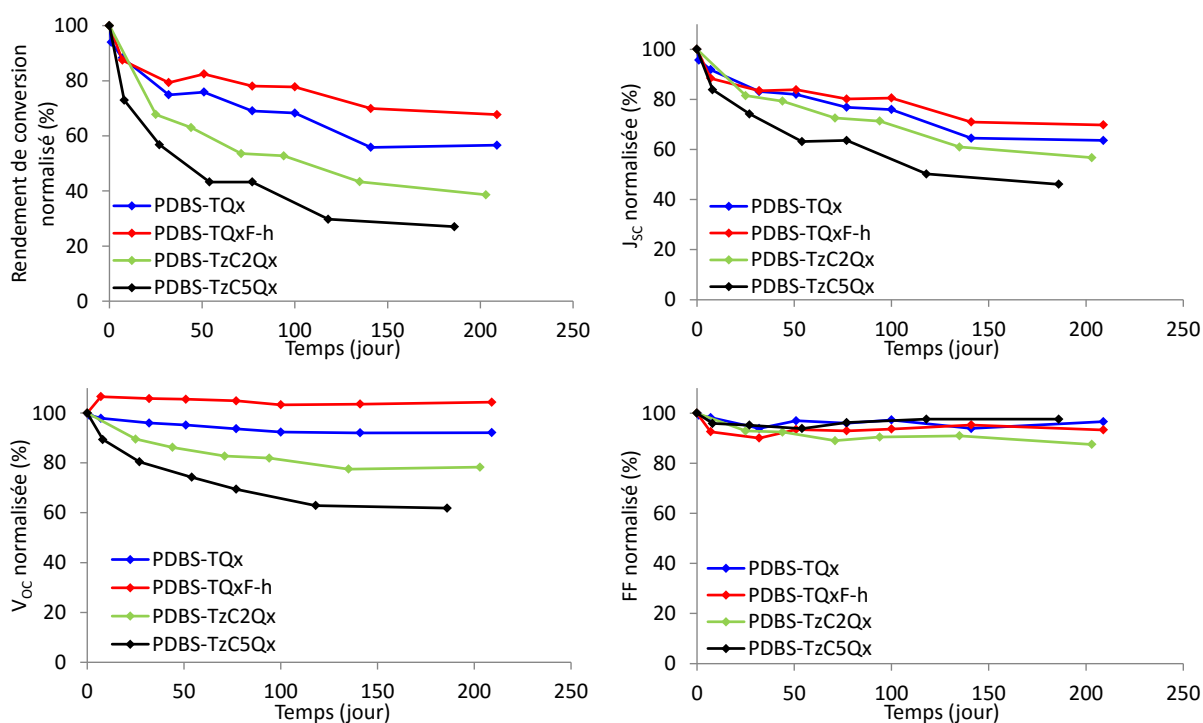


Figure 41 : Courbes de stabilités normalisées (rendements de conversion, V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub>, FF) en fonction du temps des cellules solaires à base des polymères PDBS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx.

La V<sub>oc</sub> du dispositif à base de PDBS-TQxF augmente légèrement après la première mesure puis reste quasiment identique pendant 200 jours. La V<sub>oc</sub> du dispositif à base de PDBS-TQx reste également constante durant 200 jours. Les V<sub>oc</sub> des polymères à base de thiazole (PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx) chutent lentement de 8 à 38 % au bout de 200 jours. Les FF de tous les polymères restent constants sur la durée des mesures.

Les densités de courant de tous les dispositifs chutent rapidement après 5 jours de stockage puis continuent à diminuer lentement par la suite. Le polymère PDBS-TQxF est le moins affecté avec seulement 30 % de perte au bout de 200 jours, alors que la  $J_{sc}$  du polymère PDBS-TzC5Qx chute de 54 % sur 200 jours.

Les rendements de conversion de toutes les cellules solaires diminuent rapidement au début puis plus lentement par la suite. Au bout de 200 jours, les pertes d'efficacité s'élevèrent à 33 % pour le PDBS-TQxF, 61 % pour le PDBS-TzC2Qx et à 73 % pour le PDBS-TzC5Qx. Le PDBS-TQx, qui avait une efficacité de 5,14 % initialement, voit son rendement de conversion diminuer de 44 % après 200 jours. La diminution rapide dans les premiers jours pourrait être expliquée par des réactions photo-induites dans la couche active qui créent des états intermédiaires entre les niveaux énergétiques HOMO et LUMO induisant un désordre énergétique dans la couche active.<sup>64</sup> Les polymères cristallins seraient moins sensibles à ce phénomène<sup>65</sup> ce qui pourrait expliquer la meilleure stabilité du polymère PDBS-TQxF.

### b) Etudes morphologiques

Dans le but de comprendre l'influence des différents paramètres de fabrication (solvant, ratio polymère : PCBM, additif...) sur les efficacités des cellules solaires, la morphologie des couches actives a été étudiée par AFM. Cette analyse permet d'étudier seulement la surface de l'échantillon, elle ne donne pas d'indication en profondeur et ne permet pas de localiser les parties riches en polymères ou riches en accepteur.

En cellules photovoltaïques les performances du PDBS-TQx dépendent énormément de l'additif utilisé. Des rendements de 5,14 % sont atteints en utilisant 3 % de DIO mais de seulement 1,6 % en utilisant 10 % d'anisole. La morphologie de ces dispositifs a été étudiée par AFM, les images de topographies sont présentées sur la figure 42. Sans additif un réseau nanostructuré semble se former avec des dimensions caractéristiques de 400 nm environ, or la taille idéale de telles nanostructures est inférieure à 20 nm (vu au chapitre 1). L'addition de 10 % d'anisole permet de diminuer la taille des domaines autour de 300 nm mais supprime la percolation. L'ajout de DIO permet de diminuer la séparation de phase et d'obtenir une meilleure morphologie, dont la ségrégation de phase est plus fine.

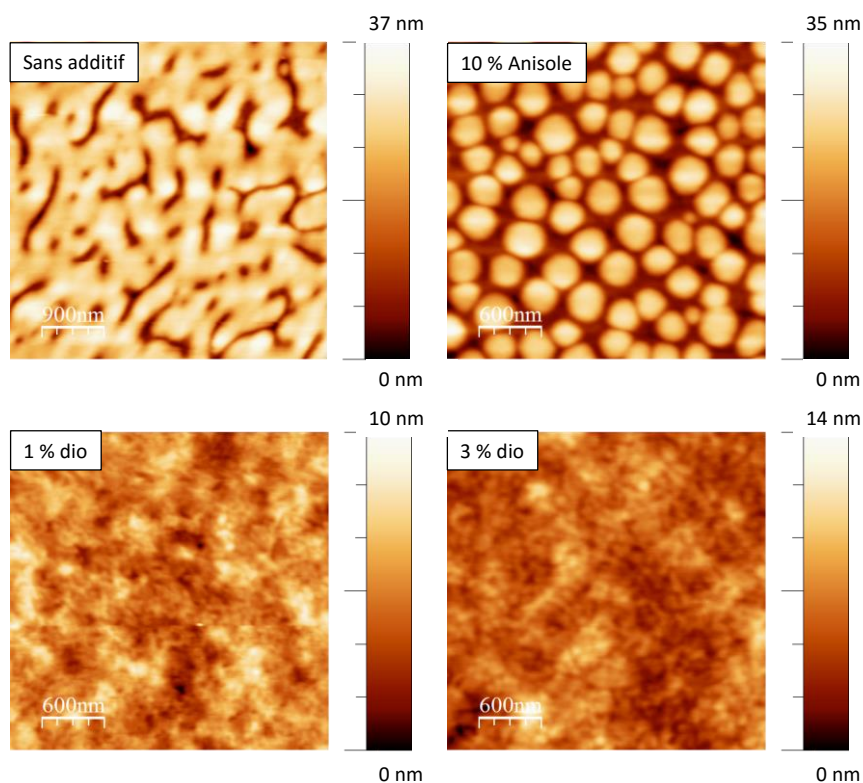


Figure 42 : Images topographiques par AFM du polymère PDBS-TQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2 suivant l'additif utilisé.

Avec 3 % de DIO la fraction toluène du polymère PDBS-TQx présente elle aussi une bonne homogénéité en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM, cependant des agrégats de polymères sont visibles sur la figure 43 (cercle jaune). Ces agrégats sont également visibles à l'œil, ils proviennent de la difficulté à solubiliser la fraction toluène du polymère dans le chlorobenzène, ces agrégats peuvent expliquer les plus faibles performances observées avec cette fraction.

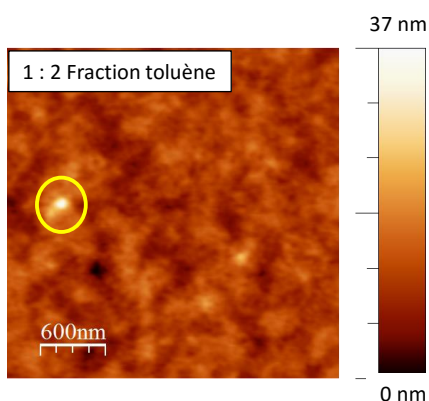


Figure 43 : Image topographique par AFM de la fraction toluène de polymère PDBS-TQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2.

Les images topographiques des polymères PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM sont présentées sur les figures 44, 45 et 46. Les trois polymères montrent un comportement similaire, lorsqu'aucun additif n'est utilisé une séparation de phase a lieu, créant des domaines plus ou moins grands, après ajout de 3 % de DIO une meilleure homogénéité du mélange est cependant observée.

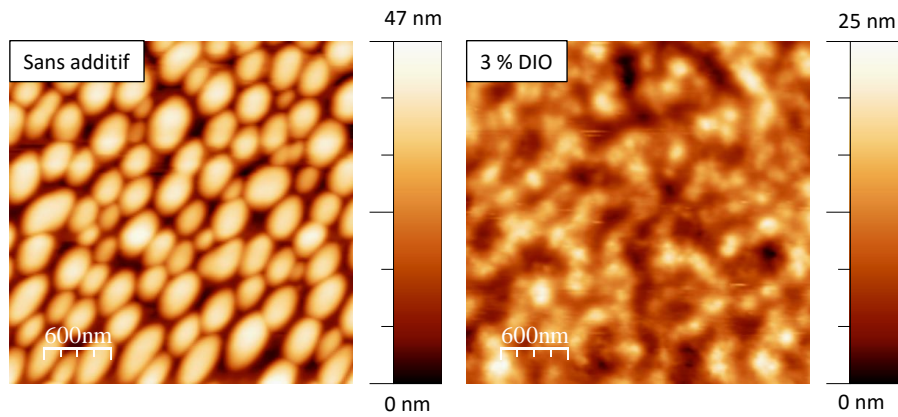


Figure 44 : Images topographiques par AFM du polymère PDBS-TQxF en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2.

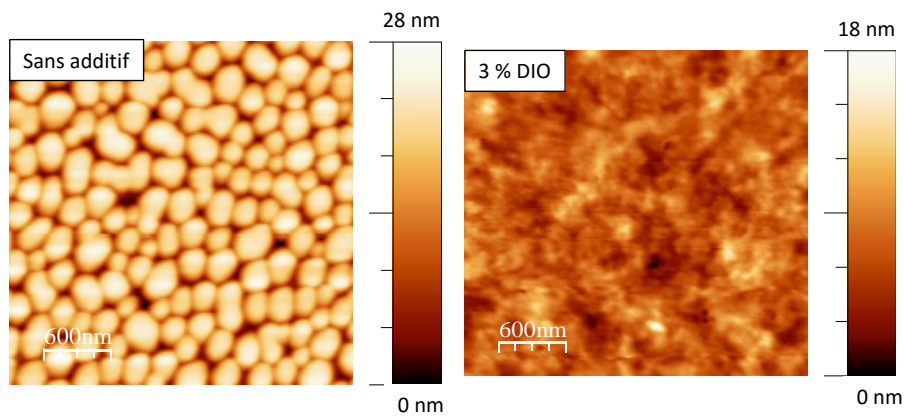


Figure 45 : Images topographiques par AFM du polymère PDBS-TzC2Qx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2.

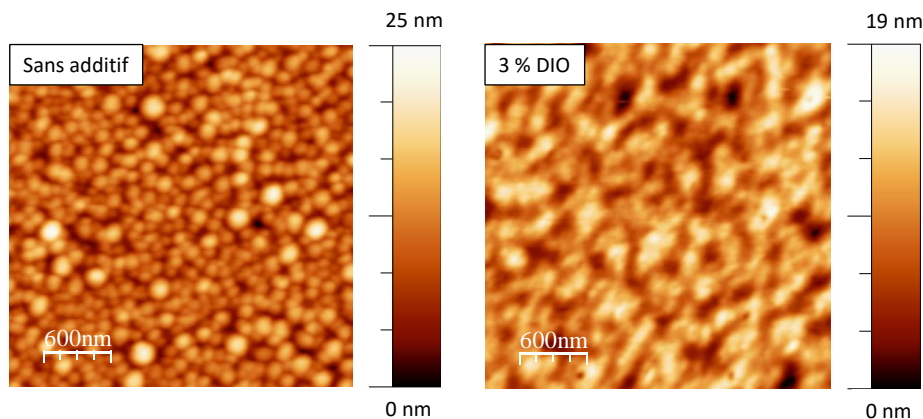


Figure 46 : Images topographiques par AFM du polymère PDBS-TzC5Qx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 1.

Pour cette famille de polymère, le DIO permet d'améliorer la morphologie de la couche active, ce qui permet d'obtenir des meilleures performances en dispositifs photovoltaïques. Sans DIO deux phases sont créées. Plusieurs théories sont évoquées dans la littérature : il pourrait s'agir de deux phases distinctes, l'une pure en polymère et l'autre pure en PC<sub>71</sub>BM. Cependant, un autre modèle s'est développé récemment, celui de phases inter mélangées, avec une phase riche en polymère et une phase riche en PC<sub>71</sub>BM, chacune des phases présentant un mélange plus homogène et une séparation de phase invisible par AFM.<sup>66</sup> Avec DIO le mélange devient plus homogène et la

séparation de phase n'est plus aussi nette. Une étude plus approfondie de ces différents mélanges par microscopie optique en champ proche fait actuellement l'objet de la thèse de Pablo Fernandez Garrillo, encadrée par le Dr. Benjamin Grévin.

### c) Etude des cinétiques de recombinaison

L'analyse de la morphologie des mélanges permet d'obtenir une première information sur les paramètres qui contrôlent l'efficacité des dispositifs photovoltaïques. Ainsi il a été possible de déterminer comment l'ajout de DIO permet d'améliorer la performance d'un dispositif photovoltaïque. Cependant, des morphologies quasiment identiques entre les différents polymères sont obtenues après ajout de DIO, or les performances varient entre 0,4 % et 5 %. Un autre paramètre important dans la performance des cellules solaires est la cinétique de recombinaison des charges qui peut être étudiée grâce à la dépendance des caractéristiques  $J-V$  en fonction de l'intensité lumineuse.<sup>67-69</sup> Ces études ont été réalisées seulement sur les cellules solaires à base de PDBS-TQx et PDBS-TQxF car elles présentent des  $J_{SC}$  élevées ce qui permet d'obtenir des résultats plus significatifs.

Dans le but de comprendre pourquoi le polymère PDBS-TQx donne de meilleures performances photovoltaïques que le polymère PDBS-TQxF, les caractéristiques  $J-V$  ont été mesurées sous différentes illuminations (de 0,09 sun à 1,00 sun) et sont présentées figure 47. Pour le polymère PDBS-TQx la saturation de la densité de courant (pente de la courbe entre -0,2 V et 0,6 V) est rapide et s'effectue à une tension proche de la  $V_{OC}$  alors que pour le polymère PDBS-TQxF la saturation de la densité de courant est plus lente et augmente sous forte illumination. Ceci pourrait signifier une plus forte recombinaison des porteurs de charges dans le cas du polymère PDBS-TQxF.

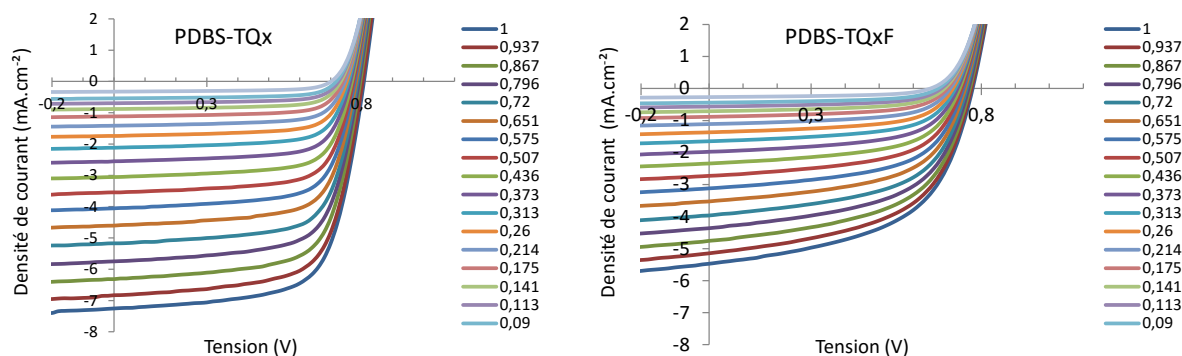


Figure 47 : Caractéristique courant tension des cellules solaires à base de PDBS-TQx et PDBS-TQxF en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2 sous différentes intensités lumineuses.  $J_{SC}$  et  $V_{OC}$  en fonction de l'intensité lumineuse.

Dans les cellules solaires organiques, la dépendance de la  $J_{SC}$  en fonction de l'intensité d'illumination ( $I$ ) peut s'exprimer par une loi de puissance de type  $J_{SC} \propto I^\alpha$  où une valeur de  $\alpha$  proche de l'unité signifie un faible taux de recombinaison bimoléculaire.<sup>70,71</sup> La figure 48 montre les variations de  $J_{SC}$  en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules solaires à base de PDBS-TQx et PDBS-TQxF. Dans les deux cas les valeurs du coefficient  $\alpha$  sont proches de 1, ce qui indique un faible taux de recombinaison bimoléculaire.

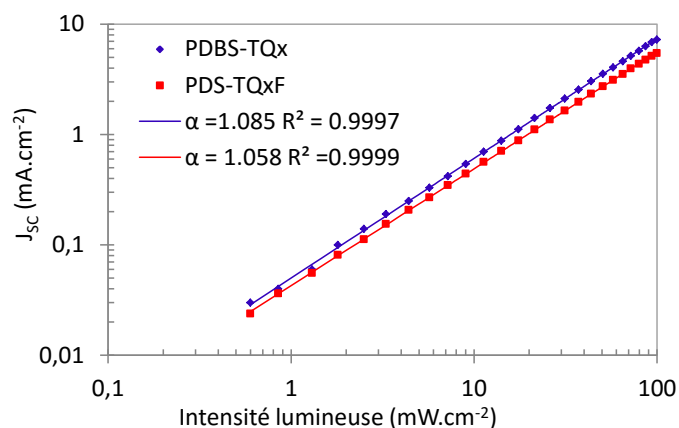


Figure 48 :  $J_{sc}$  en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules solaires à base de PDBS-TQx et PDBS-TQxF en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2.

La nature des recombinaisons (mono moléculaire ou bimoléculaire) des cellules solaires organiques peut se déterminer par la pente de la courbe de la  $V_{oc}$  en fonction de l'intensité lumineuse. Une pente égale à  $2 kT/q$  est le signe de recombinaisons mono moléculaires tandis qu'une pente de  $kT/q$  est celui de recombinaisons bimoléculaires.<sup>70</sup> La figure 49 montre les variations de  $V_{oc}$  en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules solaires à base de PDBS-TQx et PDBS-TQxF.

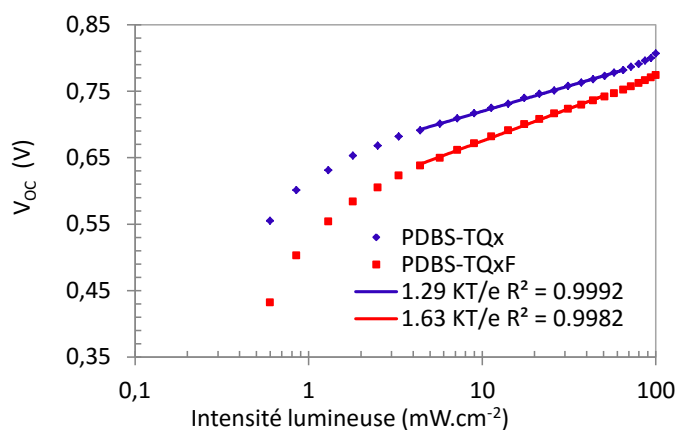


Figure 49 :  $V_{oc}$  en fonction de l'intensité lumineuse pour les cellules solaires à base de PDBS-TQx et PDBS-TQxF en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 2.

La valeur de la pente pour la cellule solaire à base de PDBS-TQx est de  $1,29 kT/q$  et celle pour la cellule solaire à base de PDBS-TQxF est de  $1,63 kT/q$ . Ces valeurs indiquent que moins de recombinaisons mono moléculaires ont lieu dans le cas de la cellule solaire à base de PDBS-TQx.

En conclusion, les cellules solaires à base de polymère PDBS-TQx et PDBS-TQxF possèdent toutes les deux des faibles taux de recombinaisons bimoléculaires. Cependant, la cellule solaire à base de PDBS-TQxF possède un plus fort taux de recombinaisons mono moléculaires ce qui pénalise ses performances photovoltaïques. Les meilleures performances photovoltaïques obtenues pour le polymère PDBS-TQx peuvent donc être attribuées à un plus faible taux de recombinaisons mono moléculaires. L'introduction de fluor semble donc influencer les phénomènes de recombinaisons mais les investigations sur ce point n'ont pas été poussées plus loin.

## 5. Conclusion

Une série de cinq nouveaux polymères a pu être synthétisée à partir des monomères quinoxaline et dibenzosilole. Les méthodes de synthèses par couplage de Suzuki et de purification utilisées ont permis d'obtenir des masses molaires moyennes en nombre élevées. La polymérisation par C-H activation n'a pas permis d'obtenir des masses molaires moyennes en nombre élevées pour le polymère PDBS-TzC5Qx. Les caractérisations optiques ont montré une absorption s'étendant jusqu'à 650 nm pour les polymères PBDS-TQx, PDBS-TQxF, PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx et une absorption allant jusqu'à 550 nm pour le polymère PDBS-DTQx. Les niveaux énergétiques HOMO des polymères sont compris entre -5,3 et -5,7 eV. Les cinq polymères présentent tous des caractéristiques favorables pour être utilisés en tant que matériaux à grande largeur de bande interdite dans les cellules solaires tandem.

L'introduction des atomes de fluor a permis de diminuer le niveau HOMO du polymère et d'obtenir une meilleure structuration lors du recuit thermique. Des mobilités de trous de  $9,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour ce polymère ont été obtenues. Le remplacement des espaceurs thiophènes par des espaceurs thiazoles a permis de diminuer les niveaux énergétiques HOMO de 0,4 eV sans apporter de modifications sur la largeur de bande interdite. Cependant la mobilité des trous dans les polymères à base de thiazoles diminuent d'un ordre de grandeur dans le cas du PDBS-TzC2Qx et de quatre ordres de grandeur dans le cas du PDBS-TzC5Qx.

L'utilisation des thiazoles a permis de diminuer le niveau énergétique HOMO des polymères PDBS-TzC2Qx et PDBS-TzC5Qx mais les  $V_{oc}$  des dispositifs photovoltaïques restent très faibles. Ce phénomène n'est pas encore expliqué mais des hypothèses sont envisagées comme la complexation possible de métaux résiduels entre les atomes de soufre et d'azotes des unités quinoxalines et thiazoles ou bien des problèmes d'interfaces entre les thiazoles et les couches de calcium ou de PEDOT : PSS. Le dosage par ICP-AES des impuretés de ces polymères pourrait apporter des renseignements supplémentaires.

Une nouvelle unité dithienoquinoxaline substituée par des thiophènes a été synthétisée. Les calculs par DFT ont mis en évidence son caractère pauvre en électrons lorsqu'elle est combinée à l'unité dibenzosilole. Les premiers résultats en cellules solaires ont montré des rendements de conversion photovoltaïque atteignant un record de 2,12 % ce qui dépasse la précédente valeur atteinte pour un polymère utilisant la dithienoquinoxaline en tant qu'unité pauvre en électrons.<sup>20</sup>

Le polymère PDBS-TQx a montré de très bonnes performances en dispositifs photovoltaïques avec un rendement de conversion maximal de 5,14 % sur  $0,28 \text{ cm}^2$  avec des  $V_{oc}$  autour de 0,85 V. La meilleure performance du polymère PDBS-TQxF s'élève à 3,19 % grâce à une meilleure structuration du polymère après recuit. Les études des caractéristiques J-V ont montré une plus grande occurrence des phénomènes de recombinaisons mono moléculaires dans le cas du polymère PDBS-TQxF que dans le PDBS-TQx.



## 6. Références

- (1) Delbosc, N.; Yahya, W. Z. N.; Lemaitre, N.; Berson, S.; Fuchs, F.; Grévin, B.; Faure-Vincent, J.; Travers, J.-P.; Demadrille, R. *RSC Adv.* **2014**, *4* (29), 15236.
- (2) Piliego, C.; Holcombe, T. W.; Douglas, J. D.; Woo, C. H.; Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (22), 7595–7597.
- (3) Nguyen, T. L.; Song, S.; Ko, S.-J.; Choi, H.; Jeong, J.-E.; Kim, T.; Hwang, S.; Kim, J. Y.; Woo, H. Y. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (7), 854–862.
- (4) Zhang, S.; Uddin, M. A.; Zhao, W.; Ye, L.; Woo, H. Y.; Liu, D.; Yang, B.; Yao, H.; Cui, Y.; Hou, J. *Polym Chem* **2015**, *6* (14), 2752–2760.
- (5) Liao, S.-H.; Jhuo, H.-J.; Cheng, Y.-S.; Chen, S.-A. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (34), 4766–4771.
- (6) Sun, Y.; Zhang, C.; Dai, B.; Lin, B.; Yang, H.; Zhang, X.; Guo, L.; Liu, Y. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (16), 1915–1926.
- (7) Zhang, J.; Cai, W.; Huang, F.; Wang, E.; Zhong, C.; Liu, S.; Wang, M.; Duan, C.; Yang, T.; Cao, Y. *Macromolecules* **2011**, *44* (4), 894–901.
- (8) Gedefaw, D.; Zhou, Y.; Hellström, S.; Lindgren, L.; Andersson, L. M.; Zhang, F.; Mammo, W.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (30), 5359.
- (9) Tsami, A.; Yang, X.-H.; Farrell, T.; Neher, D.; Holder, E. J. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (23), 7794–7808.
- (10) Tan, H.; Deng, X.; Yu, J.; Chen, J.; Nie, K.; Huang, Y.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhu, M.; Zhu, W. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (5), 1051–1057.
- (11) Zhang, Y.; Zou, J.; Yip, H.-L.; Chen, K.-S.; Zeigler, D. F.; Sun, Y.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (9), 2289–2291.
- (12) Wang, M.; Ma, D.; Shi, K.; Shi, S.; Chen, S.; Huang, C.; Qiao, Z.; Zhang, Z.-G.; Li, Y.; Li, X.; Wang, H. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (6), 2802–2814.
- (13) Jørgensen, M.; Norrman, K.; Gevorgyan, S. A.; Tromholt, T.; Andreasen, B.; Krebs, F. C. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 580–612.
- (14) Tournebize, A.; Bussière, P.-O.; Wong-Wah-Chung, P.; Thérias, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Beaupré, S.; Leclerc, M. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (4), 478–487.
- (15) Rivaton, A.; Tournebize, A.; Gaume, J.; Bussière, P.-O.; Gardette, J.-L.; Therias, S. *Polym. Int.* **2014**, *63* (8), 1335–1345.
- (16) Zhang, Y.; Zou, J.; Cheuh, C.-C.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5427–5435.
- (17) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (13), 2995–2998.
- (18) Leclerc, N.; Chávez, P.; Ibraikulov, O. A.; Heiser, T.; Lévêque, P. *Polymers* **8** (11).
- (19) Zaborova, E.; Chávez, P.; Bechara, R.; Lévêque, P.; Heiser, T.; Méry, S.; Leclerc, N. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (85), 9938.
- (20) Xiao, S.; Zhou, H.; You, W. *Macromolecules* **2008**, *41* (15), 5688–5696.
- (21) Zhou, H.; Yang, L.; Price, S. C.; Knight, K. J.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (43), 7992–7995.
- (22) Zhou, H.; Yang, L.; Liu, S.; You, W. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10390–10396.
- (23) Li, S.; He, Z.; Yu, J.; Chen, S.; Zhong, A.; Wu, H.; Zhong, C.; Qin, J.; Li, Z. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (14), 2819–2828.
- (24) Chávez, P.; Ngov, C.; Frémont, P. de; Lévêque, P.; Leclerc, N. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10179–10188.
- (25) Li, Z.; Lu, J.; Tse, S.-C.; Zhou, J.; Du, X.; Tao, Y.; Ding, J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (9), 3226.
- (26) Xie, Y.; Fujimoto, T.; Dalgleish, S.; Shuku, Y.; Matsushita, M. M.; Awaga, K. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (21), 3467.
- (27) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5868–5923.

- (28) Chan, K. L.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (21), 7662–7663.
- (29) Mercier, L. G.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46* (7), 1597–1605.
- (30) Sarhan, A. A. O.; Bolm, C. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (9), 2730.
- (31) Leowanawat, P.; Zhang, N.; Resmerita, A.-M.; Rosen, B. M.; Percec, V. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (24), 9946–9955.
- (32) Khalid, H.; Yu, H.; Wang, L.; Amer, W. A.; Akram, M.; Abbasi, N. M.; ul-Abdin, Z.; Saleem, M. *Polym Chem* **2014**, *5* (24), 6879–6892.
- (33) Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (11), 1461–1473.
- (34) Hendriks, K. H.; Li, W.; Heintges, G. H. L.; van Pruissen, G. W. P.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (31), 11128–11133.
- (35) Kim, Y.; Cook, S.; Kirkpatrick, J.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; Heeney, M.; Hamilton, R.; McCulloch, I. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (23), 8137–8141.
- (36) Querner, C.; Benedetto, A.; Demadrille, R.; Rannou, P.; Reiss, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (20), 4817–4826.
- (37) Gadisa, A.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84* (9), 1609.
- (38) Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaensens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, N. S. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41* (7), 1034–1045.
- (39) Qiao, Z.; Wang, M.; Zhao, M.; Zhang, Z.; Li, Y.; Li, X.; Wang, H. *Polym Chem* **2015**.
- (40) Dang, D.; Chen, W.; Yang, R.; Zhu, W.; Mammo, W.; Wang, E. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (81), 9335.
- (41) Leeuw, D. M. de; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1996**, *87*, 53–59.
- (42) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32* (18), 5810–5817.
- (43) Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (20), 10067–10072.
- (44) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3312–3319.
- (45) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (7), 860–863.
- (46) Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Pron, A.; Travers, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (11), 881–884.
- (47) Brinkmann, M.; Rannou, P. *Macromolecules* **2009**, *42* (4), 1125–1130.
- (48) Facchetti, A. *Chem. Mater.* **23**, 733–758.
- (49) Kim, J.-H.; Shin, S. A.; Park, J. B.; Song, C. E.; Shin, W. S.; Yang, H.; Li, Y.; Hwang, D.-H. *Macromolecules* **2014**, *47* (5), 1613–1622.
- (50) Liu, P.; Zhang, K.; Liu, F.; Jin, Y.; Liu, S.; Russell, T. P.; Yip, H.-L.; Huang, F.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (9), 3009–3017.
- (51) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. *Synth. Met.* **2006**, *156* (11-13), 815–823.
- (52) Salleo, A. *Mater. Today* **2007**, *10* (3), 38–45.
- (53) Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (11), 1038–1044.
- (54) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (7), 497–500.
- (55) Schmidt, K.; Tassone, C. J.; Niskala, J. R.; Yiu, A. T.; Lee, O. P.; Weiss, T. M.; Wang, C.; Fréchet, J. M. J.; Beaujuge, P. M.; Toney, M. F. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (2), 300–305.
- (56) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M.; Toney, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38* (8), 3312–3319.
- (57) Ballantyne, A. M.; Chen, L.; Dane, J.; Hammant, T.; Braun, F. M.; Heeney, M.; Duffy, W.; McCulloch, I.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (16), 2373–2380.
- (58) Hao, M.; Li, X.; Shi, K.; Xie, D.; Zeng, X.; Fang, J.; Yu, G.; Yang, C. *Polym Chem* **2015**, *6* (33), 6050–6057.

- (59) Katsouras, A.; Gasparini, N.; Koulogiannis, C.; Spanos, M.; Ameri, T.; Brabec, C. J.; Chochos, C. L.; Avgeropoulos, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (20), 1778–1797.
- (60) Sprau, C.; Buss, F.; Wagner, M.; Landerer, D.; Koppitz, M.; Schulz, A.; Bahro, D.; Schabel, W.; Scharfer, P.; Colsmann, A. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (9), 2744–2752.
- (61) Wagenpfahl, A.; Rauh, D.; Binder, M.; Deibel, C.; Dyakonov, V. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (11).
- (62) Grova, I. R.; Coutinho, D. J.; Faria, R. M.; Akcelrud, L. J. *Polym. Res.* **2013**, *20* (4).
- (63) Hou, Q.; Liu, J.; Jia, T.; Luo, S.; Shi, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (5), 3276–3281.
- (64) Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Mateker, W. R.; Heumueller, T.; Rivnay, J.; Noriega, R.; Bailey, Z. M.; Hoke, E. T.; Salleo, A.; McGehee, M. D. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 663–668.
- (65) Heumueller, T.; Burke, T. M.; Mateker, W. R.; Sachs-Quintana, I. T.; Vandewal, K.; Brabec, C. J.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (14), n/a – n/a.
- (66) Westacott, P.; Tumbleston, J. R.; Shoaee, S.; Fearn, S.; Bannock, J. H.; Gilchrist, J. B.; Heutz, S.; deMello, J.; Heeney, M.; Ade, H.; Durrant, J.; McPhail, D. S.; Stingelin, N. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (9), 2756.
- (67) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (24).
- (68) Koster, L. J. A.; Mihailetchi, V. D.; Ramaker, R.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (12), 123509.
- (69) Deng, Y.; Li, W.; Liu, L.; Tian, H.; Xie, Z.; Geng, Y.; Wang, F. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (2), 585–591.
- (70) Kyaw, A. K. K.; Wang, D. H.; Wynands, D.; Zhang, J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3796–3801.
- (71) Koster, L. J. A.; Kemerink, M.; Wienk, M. M.; Maturová, K.; Janssen, R. A. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (14), 1670–1674.

## Chapitre 3

# Influence de la substitution du cycle pyrazine sur les polymères à base de quinoxaline et de dibenzosilole

## 1. Introduction

Les polymères à base de quinoxaline et de dibenzosilole présentés dans le chapitre 2 possèdent toutes les caractéristiques nécessaires pour être utilisés en tant que polymères à grande largeur de bande interdite dans les cellules tandem. Ils possèdent des niveaux énergétiques HOMO en dessous de -5,0 eV et des largeurs de bande interdite supérieure à 1,9 eV. Le polymère PDBS-TQx a montré de bonnes caractéristiques en cellules solaires simple jonction avec un rendement photovoltaïque de conversion de 5,14 %, une  $V_{oc}$  de 0,85 V et une  $J_{sc}$  de 9,72 mA.cm<sup>-2</sup>. Le principal facteur limitant les performances des polymères à grande largeur de bande interdite est leur faible absorption dans le domaine d'émission du soleil. Avec une limite d'absorption volontairement fixée à 650 nm le polymère absorbe seulement au maximum 23 % du flux de photons, ce qui pénalise la création des porteurs de charges dans la couche active et donc la densité de courant des dispositifs photovoltaïques. Afin d'optimiser les performances, il est donc primordial de maximiser l'efficacité de collecte des photons dans cette gamme de longueur d'onde. Le polymère PDBS-TQx a montré une très bonne absorption jusqu'à 650 nm mais il présente une plus faible capacité d'absorption entre 420 nm et 510 nm avec un creux assez prononcé. L'objectif de ce chapitre est de combler ce manque d'absorption sans modifier significativement les niveaux énergétiques HOMO et LUMO du polymère.

La première option envisagée a été d'étendre le domaine  $\pi$ -conjugué de la quinoxaline en remplaçant le cycle benzène par un cycle naphthalène pour créer l'unité pauvre en électron naphto-bis-quinoxaline. Cette unité, jamais décrite auparavant, a été modélisée par DFT pour déterminer la localisation de distribution électronique de ses niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Les résultats des calculs sont représentés figure 1 et sont comparés avec le polymère PDBS-TQx.

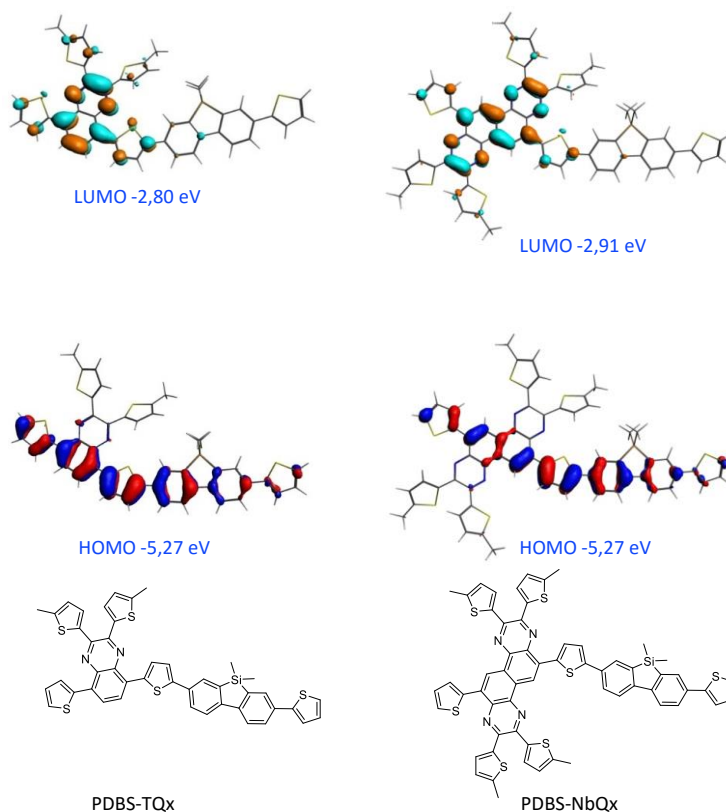


Figure 1 : Distribution des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-NbQx.

La densité électronique de l'orbitale LUMO du polymère PDBS-NbQx est délocalisée sur toute la partie pauvre en électrons naphtho-bis-quinoxaline. La densité électronique de l'orbitale HOMO est délocalisée sur toute la chaîne principale  $\pi$ -conjuguée. Le niveau énergétique de l'orbitale HOMO reste inchangé par rapport au polymère PDBS-TQx à -5,27eV et celui de l'orbitale LUMO diminue légèrement à -2,91 eV. Cette nouvelle unité NbQx présente des niveaux énergétiques HOMO et LUMO adaptés pour un polymère à grande largeur de bande interdite, de plus, elle offre la possibilité d'introduire quatre groupements thiophènes, au lieu de deux pour la quinoxaline, ce qui augmente son absorption. La voie de synthèse envisagée s'appuie sur le protocole décrit par Mataka *et al.*<sup>1</sup> pour la synthèse du naphthobisthiadiazole présenté figure 2.

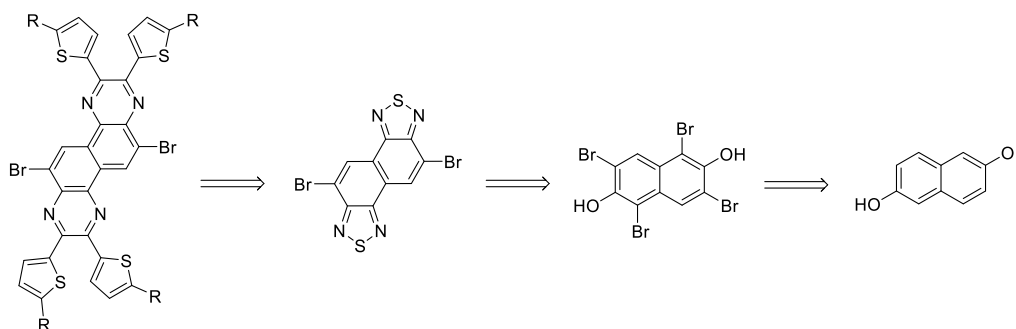


Figure 2 : Voie de synthèse de l'unité NbQx

La synthèse pour former le dibromo-naphtho[1,2-c:5,6-c']bis[1,2,5]thiadiazole a été réalisée en collaboration avec Cyril Aumaitre durant son stage de Master 2. Cependant, les intermédiaires sont difficiles à purifier et seulement des mélanges ont été obtenus. De plus cette voie de synthèse utilise des réactifs dangereux et instables comme le tétranitride de tétrasoufre ( $N_4S_4$ ) qui est explosif sous l'effet de la chaleur ou par friction. Pour toutes ces raisons cette unité n'a pas été étudiée plus en détail dans ce travail.

La deuxième solution envisagée a été de modifier la substitution de l'unité quinoxaline pour augmenter son absorption. Dans le chapitre 2 des modifications ont été réalisées sur le cycle benzène de la quinoxaline pour diminuer les niveaux énergétiques des orbitales frontières. La quinoxaline possède l'avantage de pouvoir être également substituée sur sa partie pyrazine. Ces substituants ne sont pas directement reliés à la chaîne conjuguée principale du polymère ce qui aura pour conséquence un impact plus léger sur les niveaux énergétiques des orbitales frontières. Des précédentes études dans la littérature ont montré que l'augmentation du nombre d'unités thiophènes conjuguées perpendiculairement à la chaîne principale du polymère permettait d'accroître l'intensité d'absorption de la transition  $\pi$ - $\pi^*$  et par conséquent d'améliorer les valeurs des densités de courant obtenues avec ces dispositifs photovoltaïques.<sup>2</sup> Les meilleures performances ont été obtenues avec des chaînes comportant trois unités thiophènes. De plus, les architectures branchées permettent de modifier les propriétés électroniques (absorption, niveaux énergétiques) et améliorent la solubilité des polymères.<sup>3</sup> En s'inspirant de ces travaux, une nouvelle étude jamais effectuée auparavant a été réalisée en modifiant l'unité quinoxaline du polymère PDBS-TQx qui a été substituée par des groupements bithiophènes ou terthiophènes et copolymérisée avec le dibenzosilole pour donner deux nouveaux polymères présentés figure 3.

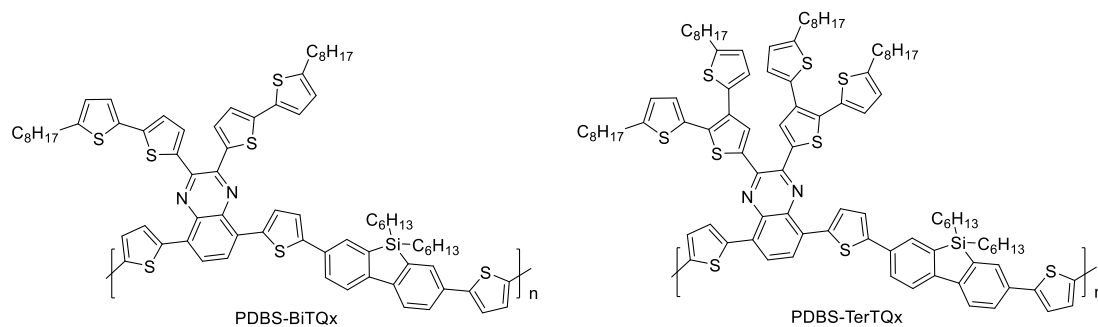


Figure 3 : Polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx

## 2. Préparation et études des monomères BiTQx, TerTQx

### a) Synthèses des monomères BiTQx, TerTQx

Les voies de synthèse des monomères BiTQx et TerTQx sont décrites figures 4 et 5. Comme précédemment la première étape consiste à préparer des  $\alpha$ -dicétones possédant les groupes aromatiques bithiophènes ou terthiophènes en position latérale.

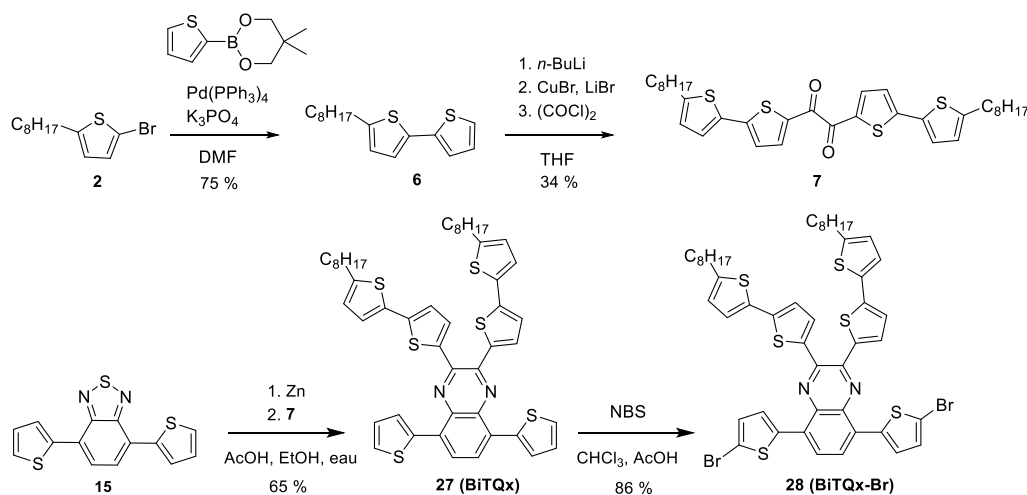


Figure 4 : Voie de synthèse de l'unité BiTQx-Br.

Le couplage de Suzuki du 5,5-diméthyl-2-(thien-2-yl)[1,3,2]dioxoborinane sur le 2-bromo-5-octylthiophène (**2**) permet d'obtenir le 5-octyl-2,2'-bithiophène (**6**). La formation d'un organocuprate sur le composé **6**, puis son addition sur le chlorure d'oxalyle permet d'obtenir la 1,2-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)éthane-1,2-dione (**7**).<sup>4</sup> Le groupement thiadiazole du composé **15** est ensuite réduit en diamine par de la poudre de zinc puis condensé sur l' $\alpha$ -dione **7** pour obtenir la 2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)-5,8-dihydroquinoxaline (**BiTQx**). La bromation de l'unité **BiTQx** par le N-bromosuccinimide (NBS) donne le monomère 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)quinoxaline (**BiTQx-Br**).

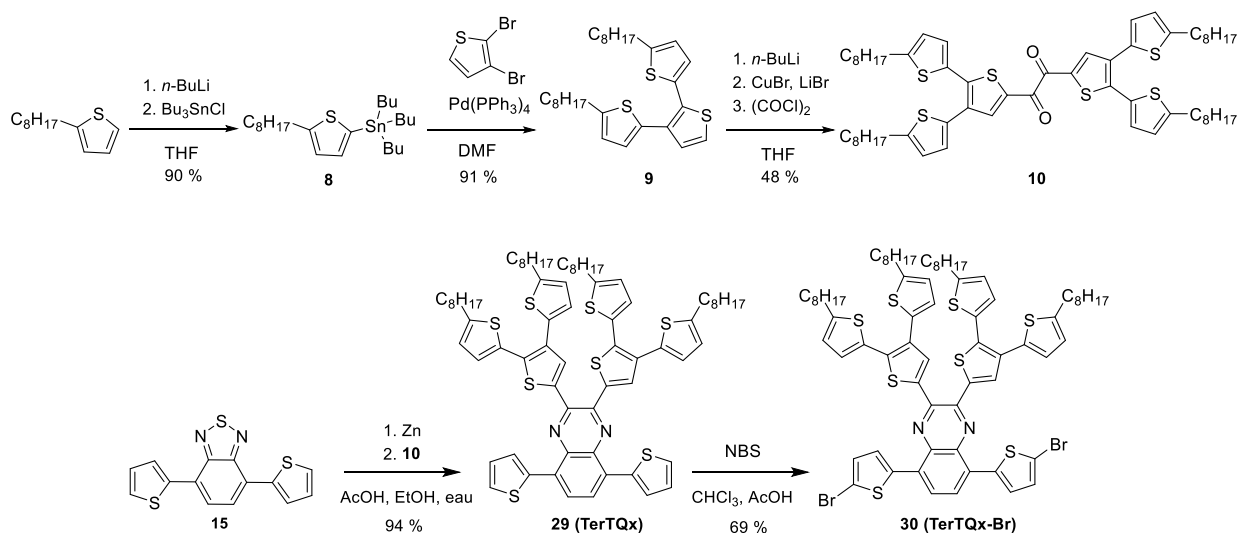


Figure 5 : Voie de synthèse de l'unité TerTQx-Br.

Le tributyltin-5-octylthiophène (**8**) est obtenu par lithiation du 2-octylthiophène puis addition du chlorure de tributyletain. Après dosage par RMN  $^1\text{H}$ , le composé **8** est additionné sur le 2,3 dibromothiophène pour obtenir le 5,5''-dioctyl-2,2':3',2''-terthiophène (**9**) par couplage de Stille.<sup>3,5</sup> La formation d'un organocuprate sur le composé **9**, puis son addition sur le chlorure d'oxalyle permet d'obtenir la 1,2-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)ethane-1,2-dione (**10**). De la même manière que précédemment, le groupement thiadiazole du composé **15** est réduit en diamine en présence de zinc puis condensé sur l' $\alpha$ -dione **10** pour donner la 2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (**TerTQx**). L'unité **TerTQx** est ensuite bromée par du NBS pour aboutir au monomère 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)quinoxaline (**TerTQx-Br**).

### b) Caractérisation par diffraction des rayons X

La structure cristallographique de l'unité BiTQx-Br a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Par contre, l'unité TerTQx n'a pas pu être analysée par cette méthode car la présence de quatre chaînes alkyles rend l'unité très soluble. Elle ne cristallise pas dans les solvants classiques mais a tendance à former un gel. Les angles de torsion de l'unité BiTQx-Br sont comparés à ceux de l'unité TQx précédemment analysée dans le chapitre 2. La figure 6 représente les structures chimiques à l'état solide des unités TQx et BiTQx-Br déterminées par diffraction des rayons X sur un monocristal.

L'unité BiTQx-Br cristallise dans une maille triclinique de groupe d'espace  $P-1$ . L'unité BiTQx-Br présente des angles de torsions entre les thiophènes et le cycle benzène de la quinoxaline de  $8,11^\circ$  et  $16,27^\circ$  ce qui est plus élevé que dans le cas de l'unité TQx. L'angle de torsion entre les deux thiophènes du cycle pyrazine de l'unité TQx s'élève à  $12,65^\circ$ . L'angle de torsion entre les deux unités bithiophènes de l'unité BiTQx-Br est de  $22,10^\circ$ . Cette augmentation peut s'expliquer par une plus grande gêne stérique entre les groupements bithiophènes. Le remplacement des thiophènes par des bithiophènes sur l'unité pyrazine de la quinoxaline induit un empilement avec des distances caractéristiques de l'ordre de  $4,88 \text{ \AA}$ . Cet empilement n'apparaît pas quand un seul thiophène est porté par la pyrazine.



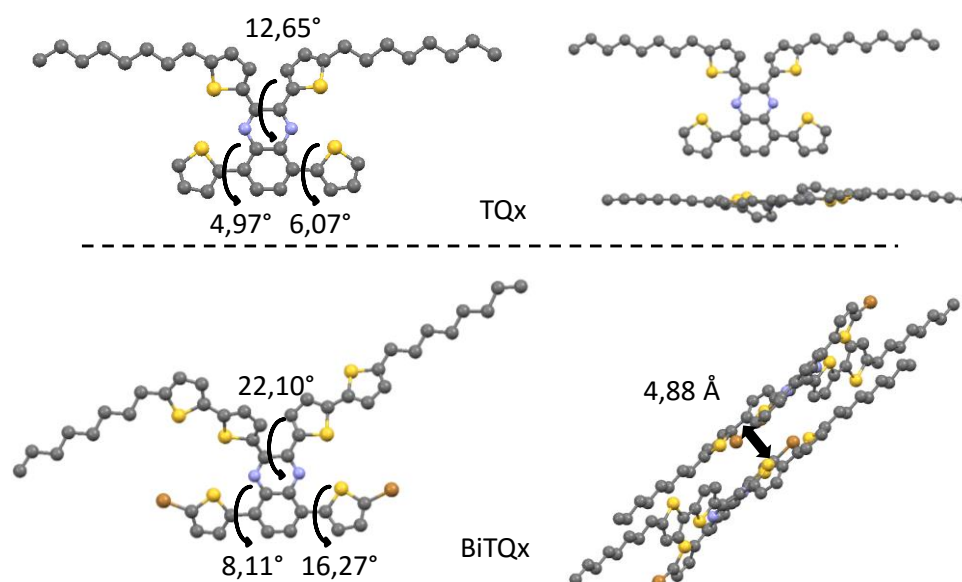


Figure 6 : Structures chimiques, conformations et types d'empilement à l'état solide des unités TQx et BiTQx-Br déterminées par diffraction des rayons X sur un monocristal.

### c) Caractérisation optiques des monomères BiTQx, TerTQx

La spectroscopie UV-visible permet d'obtenir des informations importantes sur l'effet de la modification des substituants du cycle pyrazine sur les propriétés optiques des monomères. Les unités non bromées BiTQx et TerTQx ont été analysées puis les résultats ont été comparés à ceux de l'unité TQx décrits dans le chapitre 2. Les spectres d'absorption des unités TQx, BiTQx et TerTQx en solution dans le chloroforme sont présentés figure 7, leurs données spectroscopiques UV-visible sont regroupées dans le tableau 1.

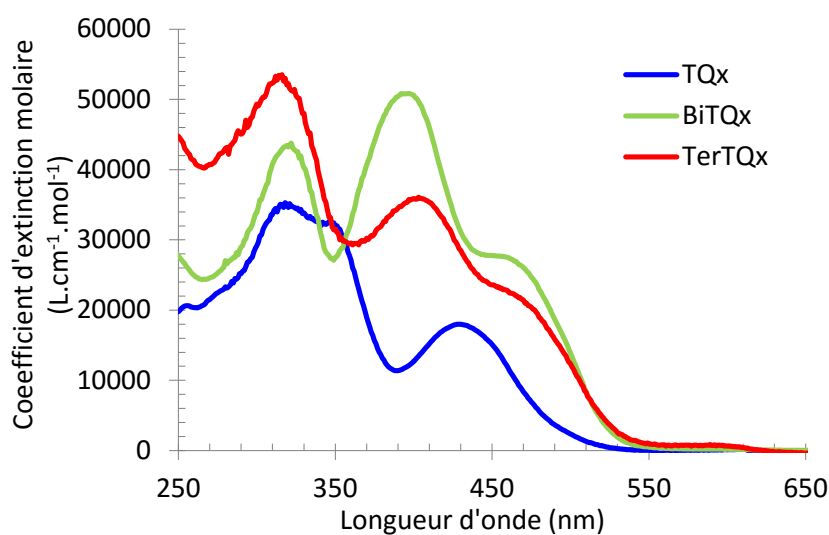


Figure 7 : Spectres d'absorptions UV-Visible des unités TQx, BiTQx et TerTQx en solution dans le chloroforme à  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Unité	Absorption en solution		
	$\lambda_{\max}$ (nm), $\epsilon_{\max}$ (L.cm <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )		
TQx	319 (35090)	347 (32450)	429 (18010)
BiTQx	321 (43550)	396 (50820)	458 (27580)
TerTQx	316 (53460)	403 (36080)	460 (21800)

Tableau 1 : Données spectroscopiques UV-visible des unités TQx, BiTQx et TerTQx en solution dans le chloroforme.

Le spectre d'absorption UV-visible de l'unité BiTQx en solution dans le chloroforme montre trois maxima d'absorption. Les deux premiers à 321 et 396 nm avec des coefficients d'extinction molaire ( $\epsilon$ ) respectivement de 43550 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> et de 50820 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> correspondent aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des cycles aromatiques quinoxaline, thiophènes et bithiophènes. L'augmentation des coefficients d'extinction molaire de ces deux pics par rapport à ceux de l'unité TQx peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de thiophènes de l'unité BiTQx (six au lieu de quatre). L'effet bathochrome de 49 nm, par rapport à celui de l'unité TQx, observé sur le pic à 396 nm de l'unité BiTQx pourrait être dû à la conjugaison des deux groupements bithiophènes avec la pyrazine. Le troisième maximum à 458 nm avec un  $\epsilon$  de 27580 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> correspond au transfert de charge interne (ICT) entre les groupements thiophènes et bithiophènes et la quinoxaline.<sup>6</sup> Là aussi, le plus grand coefficient d'extinction molaire de la bande à transfert de charge peut s'expliquer par la plus grande longueur de conjugaison induite par les groupements bithiophènes.

Le remplacement des bithiophènes par des groupements terthiophènes ne provoque pas de décalage significatif des maxima d'absorption. Le coefficient d'extinction molaire du pic à 316 nm augmente légèrement de 43550 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> à 53460 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du nombre de thiophènes par rapport à l'unité BiTQx (huit au lieu de six). Le deuxième maximum à 403 nm possède un coefficient d'extinction molaire inférieure à celui de l'unité BiTQx, 36080 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> au lieu de 50820 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. L'intensité d'absorption du maximum correspondant à l'ICT diminue légèrement de 27580 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> à 21800 L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>, ceci pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique plus important des groupements terthiophènes augmentant ainsi les angles de torsion entre les thiophènes et entraînant donc des longueurs de conjugaison plus réduites. Ceci a déjà été observé dans une série de dérivés à base de fluorénone.<sup>5</sup>

Comme attendu, l'incorporation des bithiophènes et terthiophènes permettant de renforcer les propriétés d'absorption entre 370 nm et 410 nm comparativement à l'unité TQx a été démontrée. Ces monomères sont donc utilisés dans la partie suivante pour préparer les polymères avec le dibenzosilole.

### 3. Etudes des polymères TQx, BiTQx, TerTQx

#### a) Synthèse et purification

Les unités BiTQx-Br et TerTQx-Br ont été copolymérisées avec l'unité 5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 2.<sup>7</sup> Pour les mêmes raisons que dans le chapitre 2, les polymérisations des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx ont été réalisées par couplage de Suzuki. Les voies de synthèses des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont présentées figure 8.

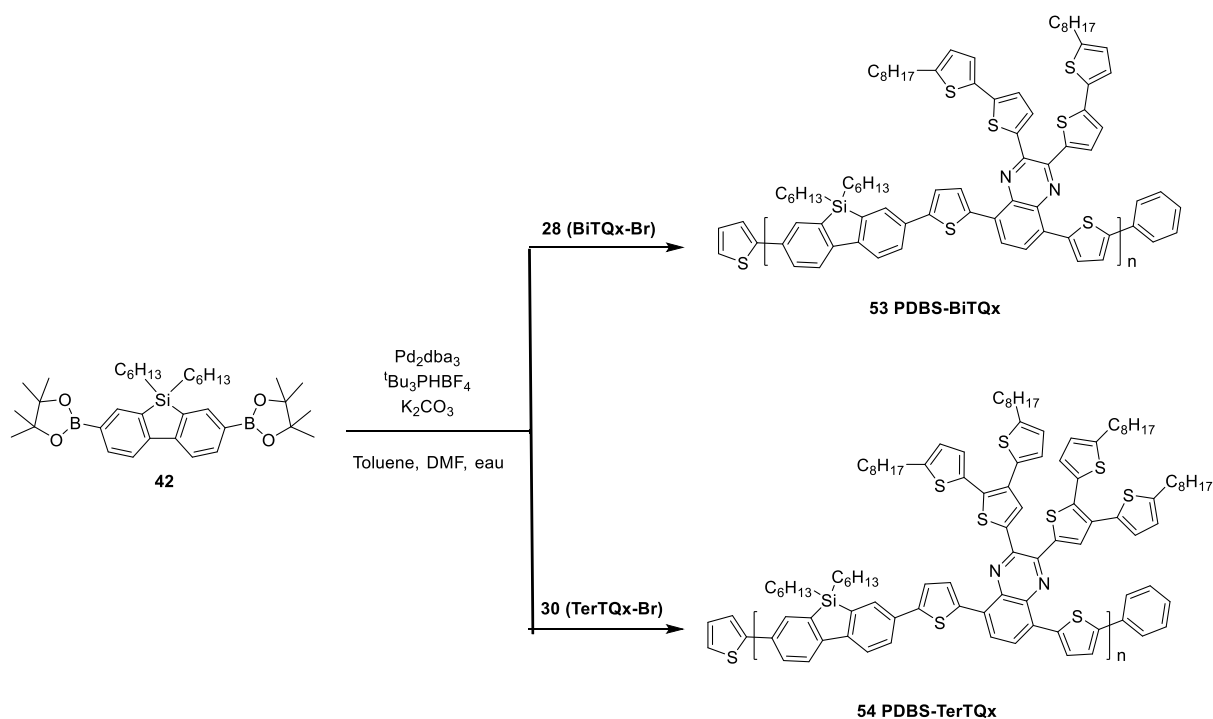


Figure 8 : Voie de synthèse des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

Les polymérisations sont réalisées dans un mélange toluène/DMF pour atteindre de plus hauts poids moléculaires. La durée de polymérisation des trois polymères a été fixée à 28 heures, ensuite elles sont stoppées par ajouts successifs d'acide phénylboronique et de 2-bromothiophène. La même purification que celle décrite en détail dans le chapitre 2 a été réalisée. Après chélation, les polymères sont fractionnés par Soxhlet en utilisant la séquence suivante : cyclohexane, chloroforme, toluène. Les différentes fractions sont précipitées dans le méthanol, filtrées puis séchées sous vide. Les paramètres macromoléculaires (masses molaires moyenne en nombre ( $M_n$ ), masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ), indice de polydispersité ( $I_p$ ), degré de polymérisation ( $DP_n$ )) des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont regroupés dans le tableau 2.

Polymère	Fraction	$M_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> eq. PS)	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> eq. PS)	$I_p$	$DP_n$
PDBS-TQx	CHCl <sub>3</sub>	48,8 <sup>a</sup>	163,9	3,3	47
PDBS-BiTQx	CHCl <sub>3</sub>	11,9 <sup>b</sup>	>10 <sup>c</sup>	>10 <sup>c</sup>	10
PDBS-TerTQx	Cyclohexane	11,4 <sup>b</sup>	67,7	6,0	7

Tableau 2 : Paramètres macromoléculaires des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx déterminés par SEC dans le THF<sup>a</sup> ou dans le CHCl<sub>3</sub><sup>b</sup> en utilisant le polystyrène comme étalon. <sup>c</sup>Polymère difficile à solubiliser, des agrégats faussent la mesure.

Le polymère PDBS-BiTQx présente une  $M_n$  de 11,9 kg.mol<sup>-1</sup>, ce qui est plus faible que son analogue avec les thiophènes, PDBS-TQx. La fraction chloroforme du polymère PDBS-BiTQx a présenté des problèmes de solubilité lors de l'analyse, ce qui explique sa  $M_w$  et son  $I_p$  très élevés. Le degré de polymérisation du PDBS-BiTQx est de seulement 10 ce qui représente toutefois une centaine de cycles aromatiques par molécule.

Le polymère PDBS-TerTQx possède quatre chaînes alkyles sur la quinoxaline ce qui augmente sa solubilité, ainsi lors de l'extraction par Soxhlet, le polymère s'est entièrement solubilisé dans le

cyclohexane et aucune fraction chloroforme n'a été obtenue. La  $M_n$  de la fraction cyclohexane est de  $11,4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ce qui est similaire à celle du polymère PDBS-BiTQx, mais cela représente un degré de polymérisation de seulement 7 avec 80 cycles aromatiques par molécule. De manière générale, plus le nombre de thiophènes sur la quinoxaline augmente et plus le  $DP_n$  est faible, cela pourrait s'expliquer par un problème d'encombrement stérique lors de la polymérisation.

### b) Caractérisation photo-physique

En solution dans le chloroforme, les monomères BiTQx et TerTQx ont permis de renforcer l'absorption de l'unité TQx. Dans le but d'observer si cet effet est conservé après polymérisation, les propriétés optiques des polymères ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible et de la spectroscopie de fluorescence. Les spectres d'absorption UV-Visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en solution dans le chloroforme sont représentés sur la figure 9, les spectres d'émission de fluorescence en solution dans le chloroforme sont présentés sur la figure 10, leurs données spectroscopiques sont regroupées dans le tableau 3.

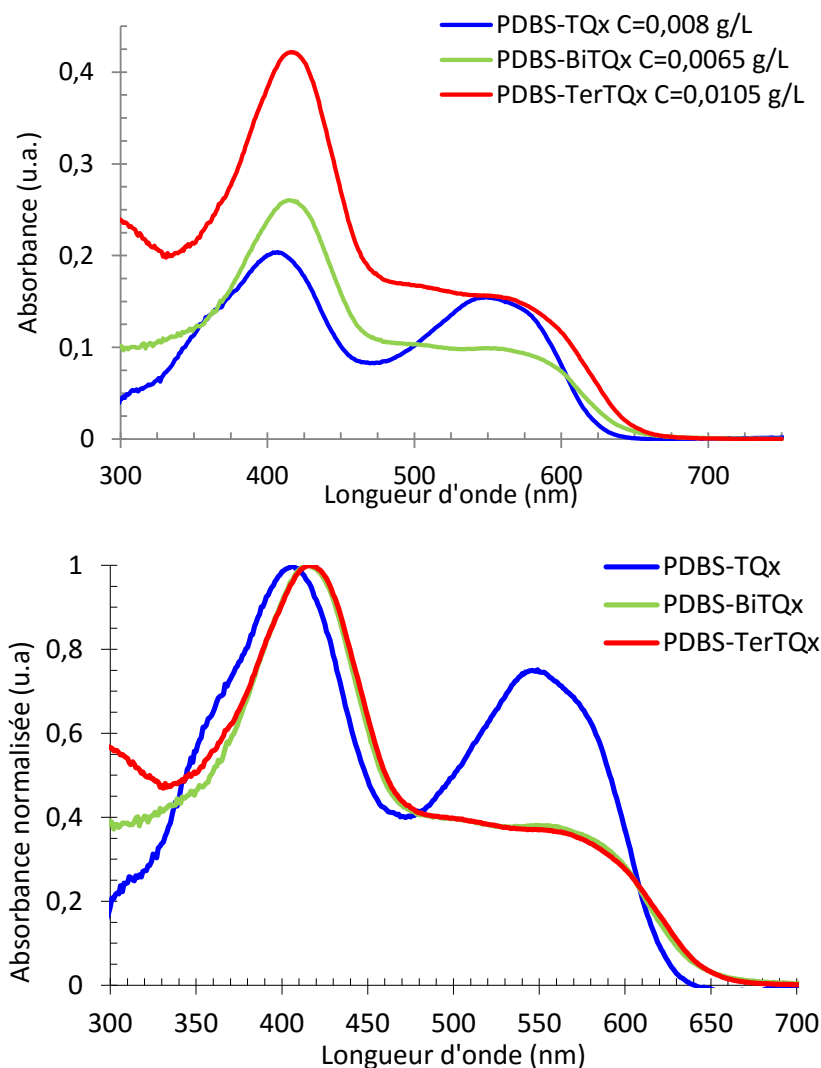


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en solution dans le chloroforme.

Les spectres d'absorption UV-visible non normalisés des trois polymères doivent être étudiés avec prudence car les concentrations des solutions étudiées sont différentes en raison de la difficulté de peser une quantité exactement identique pour chaque polymère. L'augmentation de l'absorbance peut alors être due à l'augmentation de la concentration en polymère de la solution. Il est néanmoins possible d'observer que l'augmentation du nombre de thiophènes sur la partie pyrazine de la quinoxaline permet d'augmenter l'absorption de la transition  $\pi-\pi^*$  autour de 410 nm. De plus, l'ajout des groupements bithiophènes et terthiophènes permet d'augmenter l'absorption des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx entre 440 nm et 530 nm avec un léger épaulement observé vers 510 nm et qui pourrait correspondre à un transfert de charge entre la quinoxaline et ses substituants bithiophènes ou terthiophènes. Au contraire, la bande à transfert de charge interne entre la quinoxaline et le dibenzosilole est clairement plus faible dans le cas des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

Après normalisation, les deux polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx présentent les mêmes profils d'absorption en solution dans le chloroforme. Le premier maximum à 418 nm correspond aux transitions  $\pi-\pi^*$  des différents cycles aromatiques, il est décalé de 12 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes par rapport à leur analogue PDBS-TQx. Le deuxième maximum vers 558 nm correspond au transfert de charge interne entre l'unité riche en électrons dibenzosilole et l'unité pauvre en électrons quinoxaline.<sup>6</sup> Ce maximum subit un effet bathochrome de 12 nm par rapport au PDBS-TQx mais son absorbance normalisée est divisée par deux. L'augmentation de la conjugaison des chaînes latérales de la quinoxaline semble diminuer le caractère électro-accepteur de la quinoxaline et défavorise le transfert de charge entre le dibenzosilole et la quinoxaline.<sup>8</sup>

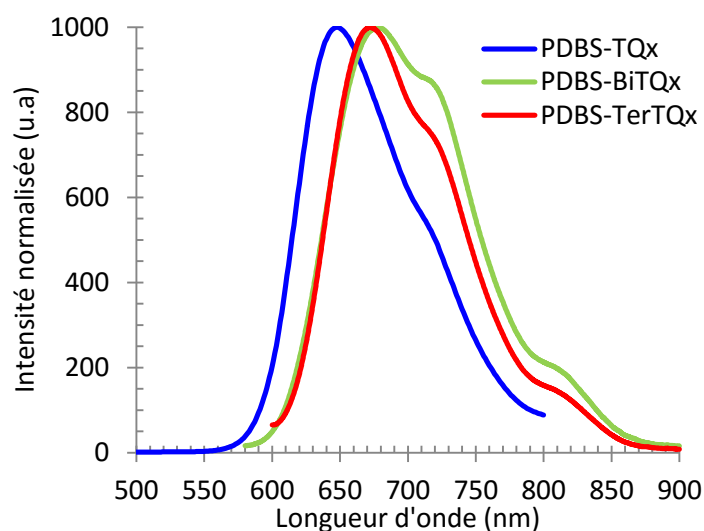


Figure 10 : Spectres d'émission de fluorescence des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en solution dans le chloroforme.

Les spectres de fluorescence des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx présentent des maxima d'intensité à des longueurs d'ondes d'émission de 669 nm et de 676 nm respectivement. Les épaulements à 715 nm et 810 nm sont des artefacts de mesures dus à l'appareil utilisé.

Polymère	$\lambda_{\max, \text{solution}}$ (nm)		$\lambda_{\max, \text{film}}$ (nm)		$\lambda_{\max, \text{émission}}$ (nm)	$\lambda_{\text{offset}}$ (nm)	$E_{g, \text{optique}}$ (eV)
PDBS-TQx	406	546	410	565	648	630	1,97
PDBS-BiTQx	418	558	421	569	669	661	1,88
PDBS-TerTQx	418	558	426	586	676	664	1,87

Tableau 3 : Données spectroscopiques UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en solution dans le chloroforme à 0,01 g.L<sup>-1</sup> et en film.

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont été réalisées sur des films de polymères déposés sur un substrat de verre à partir de solution à 10 g.L<sup>-1</sup> dans le chlorobenzène. Les spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sous forme de film sont représentés figure 11 et les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

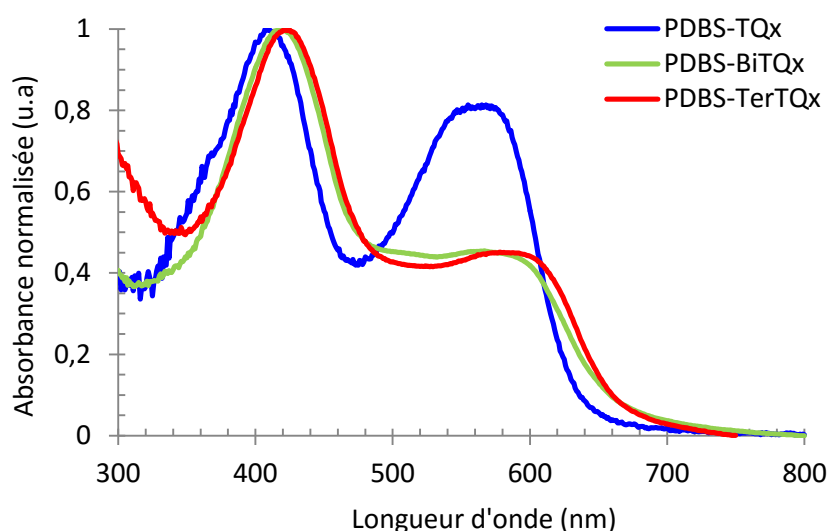


Figure 11 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en film.

A l'état solide les profils d'absorption des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont quasiment similaires à ceux obtenus en solution cependant quelques différences peuvent être constatées car les spectres ne sont plus superposables. Les transitions  $\pi$ - $\pi^*$  sont décalées de 3 nm et 8 nm pour le PDBS-BiTQx et le PDBS-TerTQx respectivement. Les transitions ICT sont décalées de 11 nm pour le PDBS-BiTQx et de 28 nm pour le PDBS-TerTQx. De plus, une légère augmentation de l'absorption de l'ICT est observée sur les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx, ce qui peut être le signe d'une augmentation des interactions de type  $\pi$ -stacking ou d'une réduction des angles de torsion du système conjugué à l'état solide.<sup>9</sup>

Les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx ont des pieds de bande situés à 661 nm et à 664 nm ce qui correspond à des largeurs de bande interdite de 1,88 eV et de 1,87 eV. L'ajout des groupements bithiophènes et terthiophènes sur la quinoxaline a permis de décaler le spectre d'absorption vers les plus grandes longueurs d'ondes et de combler légèrement l'absorption entre 450 nm et 480 nm, de plus le décalage de la transition ICT permet d'augmenter l'absorption entre 650 nm et 675 nm. Cependant l'augmentation d'intensité d'absorption dans cette zone n'est pas aussi importante qu'espéré.

### c) Caractérisation électrochimique

Les positions des niveaux énergétiques HOMO et LUMO de chaque polymère ont été déterminées par voltampérométrie cyclique en film en utilisant une électrode de référence Ag/AgCl. Plus de détails sont donnés dans le chapitre 2 et dans la partie expérimentale. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères ont été calculés en utilisant les formules suivantes:<sup>10</sup>

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{oxydation}} + 4,38) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{réduction}} + 4,38) \text{ eV}$$

Les courbes de voltampérométrie cyclique d'oxydation et de réduction des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont représentées sur la figure 12, les résultats sont regroupés dans le tableau 4.

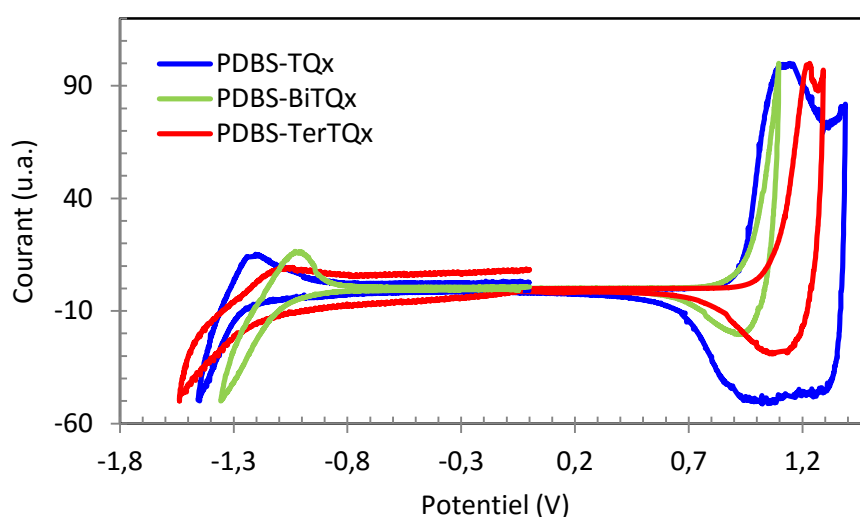


Figure 12 : Voltampérogrammes des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en film mesurés avec une solution de 0,1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  dans l'acétonitrile à une vitesse de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Polymères	$E_{\text{oxydation}}$ vs Ag/AgCl (V)	$E_{\text{réduction}}$ vs (Ag/AgCl) (V)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{\text{g,électrochimie}}$ (eV)
PDBS-TQx	0,94	-1,27	-5,32	-3,11	2,21
PDBS-BiTQx	0,98	-1,08	-5,36	-3,30	2,06
PDBS-TerTQx	1,08	-1,21	-5,46	-3,17	2,29

Tableau 4 : Caractéristiques électrochimiques et niveaux énergétiques des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

De manière générale la modification de la substitution de la pyrazine induit une augmentation significative du potentiel d'ionisation. Le polymère PDBS-TQx a un potentiel d'oxydation de 0,94 V. Le remplacement des substituants thiophènes par des substituants bithiophènes augmente le potentiel d'oxydation à 0,98 V. Celui-ci croit jusqu'à 1,08 V lorsque des substituants terthiophènes sont utilisés. Les niveaux énergétiques HOMO des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx se situent respectivement à -5,36 eV et à -5,46 eV. Cette diminution des niveaux énergétiques peut s'expliquer par l'augmentation de la gêne stérique induite par les groupements bithiophènes et terthiophènes qui augmentent la distance entre les chaînes de polymères, ce qui diminue les interactions de type  $\pi$ -stacking, et en conséquence les potentiels d'oxydation augmentent.<sup>11</sup> Le potentiel de réduction du

polymère PDBS-TQx est de -1,21 V ce qui correspond à un niveau énergétique LUMO de -3,11 eV. Le remplacement des substituants thiophènes par des bithiophènes permet d'augmenter le potentiel de réduction du polymère PDBS-BiTQx à -1,08 V et donc d'abaisser le niveau énergétique LUMO à -3,30 eV. Le polymère PDBS-TerTQx a un potentiel de réduction de -1,21 V qui est quasiment identique à celui de son analogue thiophène PDBS-TQx. Son niveau énergétique LUMO est de -3,17 eV. Cependant, la vague de réduction du PDBS-TerTQx est la moins marquée des trois polymères et la vague d'oxydation du polymère sous sa forme réduite est très faible comparée à ses deux analogues. Ceci pourrait s'expliquer par une plus faible quantité de polymère PDBS-TerTQx déposée lors de la mesure. La valeur du potentiel de réduction estimée comporte une plus grande incertitude dans ce cas.

Le diagramme d'énergie des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx est représenté figure 13.

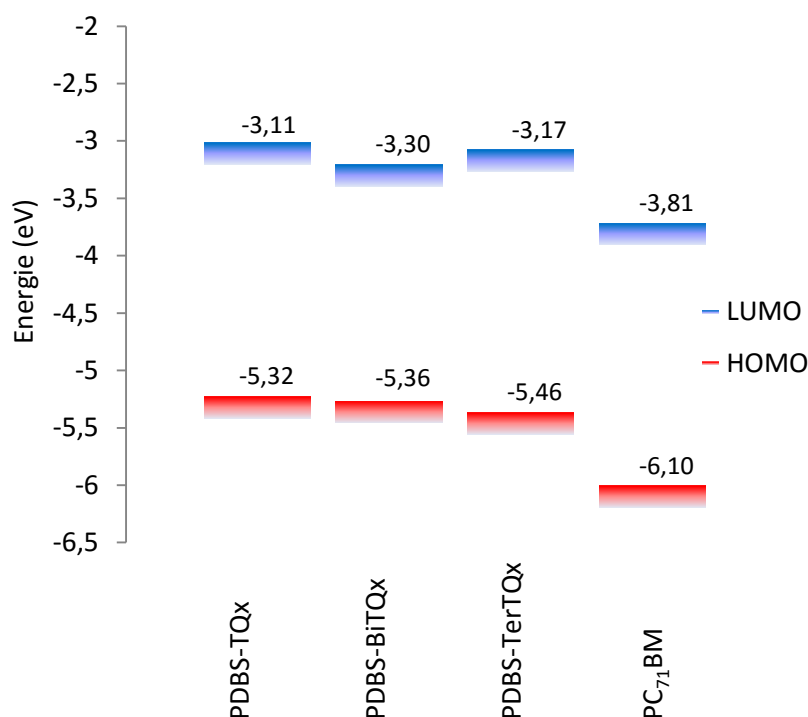


Figure 13 : Diagramme d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

Tous les polymères présentent des niveaux énergétiques HOMO inférieurs à -5,0 eV ce qui devrait les rendre stables à l'air.<sup>12</sup> De plus, les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx possèdent des niveaux énergétiques HOMO plus bas que celui du polymère PDBS-TQx, des  $V_{oc}$  supérieures sont donc attendues avec ces deux polymères en cellules photovoltaïques.<sup>13,14</sup>

#### d) Calculs théoriques

Pour comprendre l'influence des substituants sur la pyrazine de l'unité quinoxaline, des calculs théoriques ont été réalisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode hybride B3LYP. Les chaînes alkyles ont été remplacées par des groupements méthyles et une seule unité de répétition a été utilisée pour simplifier les calculs. La géométrie de l'unité PDBS-BiTQx a été déduite des données du monomère BiTQx obtenues par diffraction des rayons-X sur les monocristaux, puis optimisée par DFT. La géométrie optimale de l'unité PDBS-TerTQx a été



calculée par DFT. Ensuite, la méthode hybride B3LYP a permis de déterminer la distribution de densité électronique au sein de chaque molécule puis de déterminer les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales frontières des molécules. Les distributions de densité électronique des niveaux énergétiques HOMO et LUMO calculées des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont représentées figure 14. Les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des polymères, calculées par DFT, sont regroupées dans le tableau 5, elles sont comparées aux valeurs estimées précédemment par voltampérométrie cyclique.

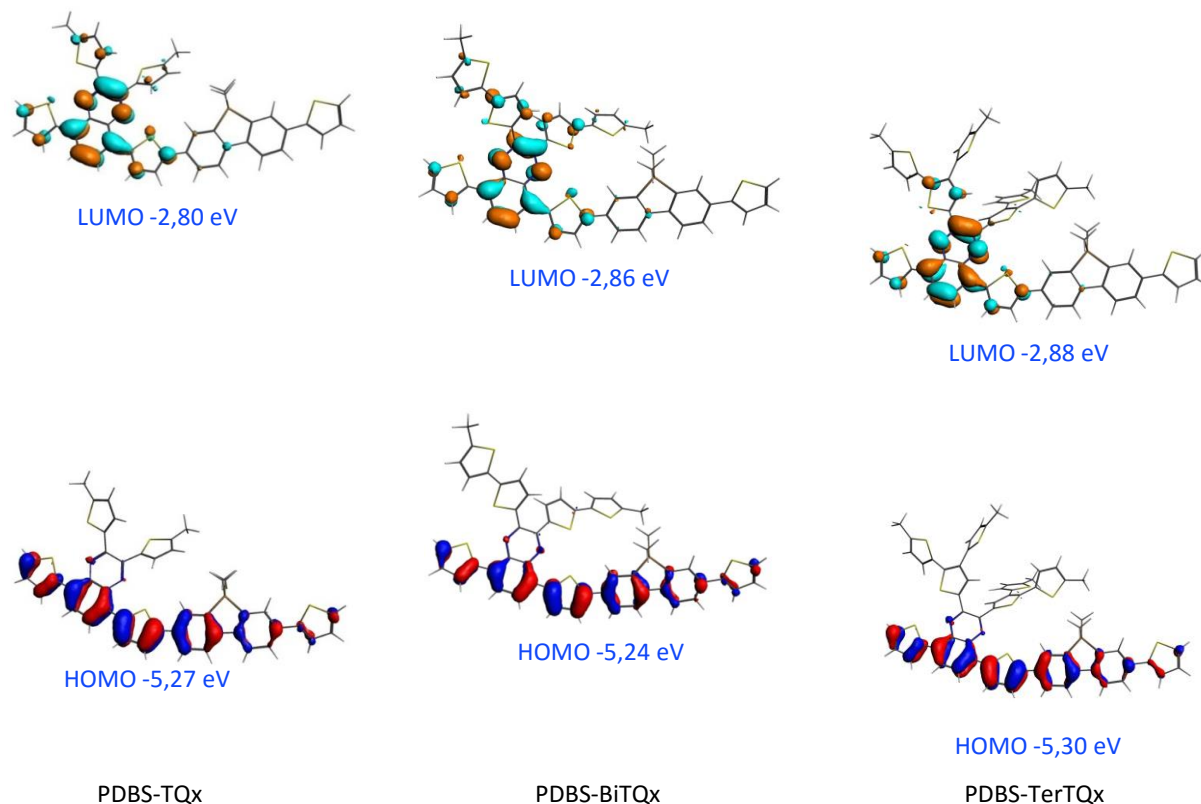


Figure 14 : Distribution des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

Polymères	$E_{\text{HOMO CV}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO CV}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO DFT}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO DFT}}$ (eV)
PDBS-TQx	-5,32	-3,11	-5,27	-2,80
PDBS-BiTQx	-5,36	-3,30	-5,24	-2,86
PDBS-TerTQx	-5,46	-3,17	-5,30	-2,88

Tableau 5 : Niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx calculés par DFT et mesurés par voltampérométrie cyclique.

Les niveaux énergétiques HOMO des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont de -5,24 eV et de -5,30 eV respectivement. Les valeurs sont cohérentes avec celles précédemment trouvées en voltampérométrie cyclique, le polymère PDBS-TerTQx possède un niveau énergétique HOMO légèrement inférieur à ceux du PDBS-TQx et du PDBS-BiTQx.

Les niveaux énergétiques LUMO, calculés par DFT, sont presque identiques pour les deux polymères avec -2,86 eV pour le PDBS-BiTQx et -2,88 eV pour le PDBS-TerTQx alors qu'une différence de 0,13 eV avait été obtenue par voltampérométrie cyclique. Cependant, ces résultats restent cohérents si

l'incertitude de mesure de la méthode électrochimique et l'incertitude due aux approximations faites pour les calculs de DFT sont prises en compte.

La densité électronique de l'orbitale HOMO des trois polymères est délocalisée sur tous les cycles aromatiques de la chaîne principale. Au contraire de la substitution du cycle benzène de la quinoxaline vue dans le chapitre 2, la substitution de la partie pyrazine de la quinoxaline influence peu la localisation des densités électroniques de l'orbitale HOMO. Ce phénomène peut s'expliquer par l'éloignement des substituants thiophènes, bithiophènes et terthiophènes de la chaîne principale  $\pi$ -conjuguée.

La densité électronique de l'orbitale LUMO est localisée sur la partie pauvre en électrons quinoxaline. Le remplacement des thiophènes par des groupements bithiophènes sur le polymère PDBS-BiTQx permet de délocaliser légèrement la densité électronique de l'orbitale LUMO sur les substituants bithiophènes. Cette délocalisation est possible grâce à la bonne planéité des substituants bithiophènes avec l'unité quinoxaline. Au contraire, les groupements terthiophènes du polymère PDBS-TerTQx sont très désorganisés à cause de la gêne stérique élevée. Dans ce cas, la longueur de conjugaison est plus faible et seule une faible délocalisation de l'orbitale LUMO est observée sur un seul des thiophènes, l'angle de torsion avec le second étant trop important ( $48^\circ$ ).

#### e) Organisation structurale

Les modélisations obtenues par DFT semblent indiquer une structure plane pour l'unité de répétition du polymère PDBS-BiTQx alors que les substituants terthiophènes semblent être perpendiculaires au plan de la chaîne  $\pi$ -conjuguée principale du polymère PDBS-TerTQx. Les distances de  $\pi$ -stacking devraient donc être plus grandes pour le polymère PDBS-TerTQx que pour le polymère PDBS-BiTQx. De plus, la cristallinité est un facteur important pour les polymères pour le photovoltaïque. En effet, un polymère cristallin permet généralement d'obtenir des performances photovoltaïques plus élevées et une meilleure stabilité.<sup>15,16</sup>

Pour vérifier ces hypothèses, des mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des films de polymères déposés sur un substrat de silicium. Les diffractogrammes obtenus sur les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont représentés sur la figure 15, leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 6.

Le spectre du polymère PDBS-BiTQx présente un premier pic de Bragg centré à  $8,10^\circ$  qui correspond à une distance de  $12,45 \text{ \AA}$  entre les chaînes  $\pi$ -conjuguées principales séparées par les chaînes alkyles.<sup>17,18</sup> Cette distance pour le polymère PDBS-BiTQx est inférieure à celle trouvée pour le polymère PDBS-TQx alors que les chaînes substituant du polymère PDBS-BiTQx sont plus longues que celles du polymère PDBS-TQx. Cette diminution pourrait s'expliquer par une interdigitation des chaînes latérales favorisée par la présence d'interactions de type  $\pi$ -stacking entre les groupements bithiophènes du polymère PDBS-BiTQx, ce qui favoriserait le rapprochement des chaînes de polymères. Le spectre du polymère PDBS-BiTQx présente également un deuxième pic plus large à  $13,58^\circ$  ( $7,73 \text{ \AA}$ ) qui peut être attribué une distance moyenne séparant les premières molécules voisines dans la direction perpendiculaire à l'axe de la chaîne de polymère. La faible intensité de ce pic peut signifier que pour le polymère PDBS-BiTQx, le dépôt en film s'apparente plus à une poudre polycristalline sans orientation privilégiée des cristallites.<sup>19-21</sup> Afin de consolider ce point, il conviendrait de sonder la structure dans le plan de ces films.

Le pic plus large visible autour de 3,10 Å (33°) pour le polymère PDBS-BiTQx correspond au substrat de silicium utilisé lors de la caractérisation.

Polymères	Angle 2θ (°)	Distance (Å)
PDBS-TQx	5,94	17,33
	12,20	8,52
	20,14	5,07
	24,47	4,23
PDBS-BiTQx	8,10	12,45
	13,58	7,73
PDBS-TerTQx	2,30	44,11
	3,31	30,94
	3,50	29,35
	4,51	22,55
	6,91	14,76
	12,24	8,35
	22,30	4,61
	23,97	4,28

Tableau 6 : Positions angulaires des pics de Bragg et distances périodiques correspondantes mesurées pour les polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx obtenues par diffraction des rayons X en film sur un substrat de silicium.

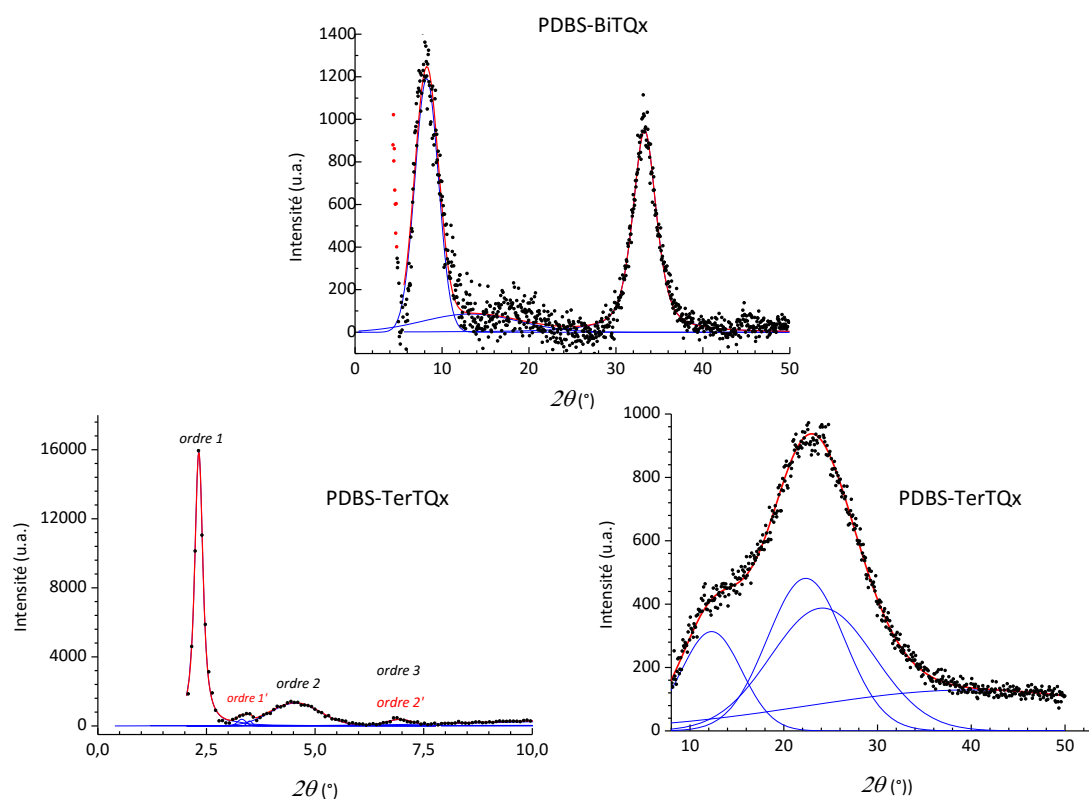


Figure 15 : Spectres de diffraction des rayons X des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx en film sur un substrat de silicium.

Les agrandissements de l'échelle du diffractogramme sur les parties 0-10° et 10-50° du polymère PDBS-TerTQx montrent sept pics pouvant correspondre à des distances interchaînes. Aux petits angles, les pics correspondant à des distances de 44,11 Å, 22,55 Å et 14,76 Å pourraient correspondre à l'ordre 1, 2 et 3 respectivement d'une famille de plans. Une deuxième famille de

plans serait très légèrement visible associée à des distances de 30,94 Å et 14,76 Å correspondant aux ordres 1' et 2'. Ces cinq pics présentent de faibles largeurs ce qui correspond à une grande taille de cristallites et donc une plus grande organisation du polymère PDBS-TerTQx par rapport à tous les autres polymères étudiés précédemment. Aux grands angles, des pics plus larges sont observés correspondant à des distances entre 4,28 Å et 8,35 Å mais aucun ne semble indiquer la présence d'interactions de type  $\pi$ -stacking. Les plus grandes tailles de cristallites peuvent s'expliquer par le plus faible degré de polymérisation, seulement de 7, du polymère PDBS-TerTQx. En effet, une chaîne de polymère plus courte aura plus de facilité à s'organiser qu'une chaîne longue. La géométrie obtenue par calcul DFT du polymère PDBS-TerTQx avait mis en évidence la perpendicularité des groupements terthiophènes par rapport à la chaîne  $\pi$ -conjuguée principale. En conséquence, la première famille de plans observée par diffraction des rayons X pourrait provenir des distances séparant les chaînes  $\pi$ -conjuguées principales et la seconde famille de plans aux distances entre les groupements terthiophènes.

#### f) Propriétés de transport

Les analyses structurales ont montré une bonne capacité d'organisation et de formation d'interactions de type  $\pi$ -stacking pour le polymère PDBS-TQx. Au contraire, les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx ne semble pas présenter d'interactions évidentes à travers ce type d'interactions. Ces interactions sont pourtant nécessaires à la bonne mobilité des porteurs de charges dans les dispositifs photovoltaïques. Pour mesurer la mobilité des porteurs de charges des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx des transistors organiques à effet de champ ont été réalisés en collaboration avec le Dr. Patrick Lévêque du laboratoire ICUBE de l'université de Strasbourg. Les mobilités des trous des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont regroupées dans le tableau 7 et comparées à celles obtenues pour le polymère PDBS-TQx.

Polymère	$I_{ON}/I_{OFF}$	$\mu_{linéaire}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$\mu_{linéaire}$ recuit 100°C ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$\mu_{saturation}$ ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$\mu_{saturation}$ recuit 100°C ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )	$V_{TH}$ (V)
PDBS-TQx	$7,6 \times 10^4$	$3,5 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-4}$	$5,3 \times 10^{-4}$	38
PDBS-BiTQx	34	$4,7 \times 10^{-6}$	$6,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	60
PDBS-TerTQx	-	-	-	-	$6,0 \times 10^{-5}$	-

Tableau 7 : Caractéristiques en transistor organique à effet de champ des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

Le polymère PDBS-BiTQx présente une mobilité des trous de  $4,7 \times 10^{-6} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  en régime linéaire. La mobilité des trous s'améliore après recuit pour atteindre  $6,1 \times 10^{-5} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ . En régime de saturation la mobilité des trous dans le PDBS-BiTQx est de  $1,2 \times 10^{-5} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$  et après recuit elle augmente jusqu'à  $1,0 \times 10^{-4} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ . Avant recuit, la mobilité des trous dans le PDBS-BiTQx est de deux ordres de grandeur inférieure à celle mesurée dans le polymère PDBS-TQx en régime linéaire et d'un ordre de grandeur inférieure en régime de saturation. Après recuit les mobilités des trous sont multipliées par 10 et ne sont plus que cinq fois inférieures à celles du PDBS-TQx. Les moins bonnes mobilités des trous dans le polymère PDBS-BiTQx peuvent s'expliquer par la plus faible masse molaire moyenne en nombre du polymère, et donc une plus faible longueur de chaînes réduisant ainsi la longueur des chaînes de polymères et la taille des réseaux interconnectés.<sup>22-24</sup> De plus, le caractère polycristallin du polymère PDBS-BiTQx observé en diffractions des rayons X augmente les joints de grains et semble défavorable à la mobilité des porteurs de charges.

Aucun courant n'est mesurable dans les transistors à effet de champ avec le polymère PDBS-TerTQx avant recuit. Seules les mobilités des trous en régime de saturation après recuit ont pu être extraites. La mobilité des trous dans le polymère PDBS-TerTQx est deux fois plus faible que celle mesurée dans le polymère PDBS-BiTQx avec  $6,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  contre  $1,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement. Cette plus faible mobilité des trous peut s'expliquer d'une part par la plus faible longueur de chaînes du polymère PDBS-TerTQx et, d'autre part, par l'absence d'interactions favorables au transport entre les chaînes conformément à l'hypothèse déduite des investigations par diffraction des rayons X.

## 4. Caractérisations en dispositifs photovoltaïques

### a) Propriétés photovoltaïques

Les polymères synthétisés possèdent des niveaux énergétiques HOMO et des largeurs de bande optique appropriées pour pouvoir être utilisés en tant que polymères à grande largeur de bande interdite dans les cellules organiques tandem. Avant de les tester en dispositifs tandem, les polymères ont été testés en cellules organiques simple jonction avec une architecture standard verre / ITO / PEDOT : PSS / Couche active / (Calcium) / Aluminium représentée figure 16. Sauf mention contraire, toutes les cellules réalisées ont une surface active de  $0,28 \text{ cm}^2$ .

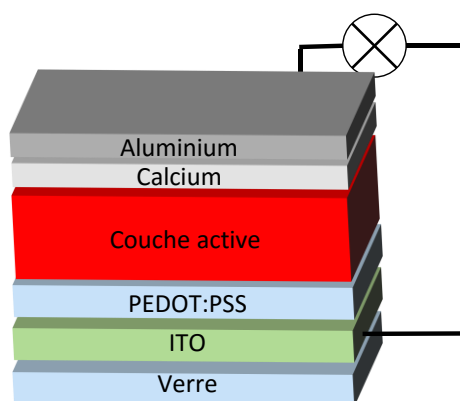


Figure 16 : Architecture standard simple jonction utilisée dans ce travail.

Les polymères ont été testés en combinaison avec le  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  qui présente l'avantage d'absorber dans le visible, quelques tests ont été réalisés avec l'ICBA qui possède un niveau énergétique LUMO supérieur à celui du  $\text{PC}_{71}\text{BM}$  et qui pourrait donc améliorer les  $V_{oc}$  des dispositifs photovoltaïques. Les épaisseurs des couches actives ont été mesurées en faisant une rayure sur la couche active puis par AFM.

Dans le chapitre 2 les meilleures performances en dispositif photovoltaïque du polymère PDBS-TQx ont été atteintes grâce à l'utilisation du chlorobenzène en tant que solvant et avec 3 % de 1,8-diiodooctane (DIO) en tant qu'additif.<sup>25-27</sup> Ces conditions de dépôts ont servi pour déposer les couches actives à base de PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

- Cellules solaires à base de PDBS-BiTQx

Les premières cellules à base de PDBS-BiTQx ont été réalisées dès l'ouverture de la plateforme Hybriden. Or la mise au point des méthodes de dépôt de la couche de calcium n'a été réalisée que cinq mois plus tard. Pour cette raison les cellules solaires présentées ici ne possèdent pas de couche de calcium entre l'électrode d'aluminium et la couche active.

Le premier paramètre de fabrication étudié a été celui du ratio PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM. Les caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-BiTQx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM sont présentées figure 17, les résultats sont regroupés dans le tableau 8. En augmentant le taux de PC<sub>71</sub>BM de 1 : 2 à 1 : 4 dans la couche active, la V<sub>oc</sub> du dispositif photovoltaïque augmente de 0,80 V à 0,90 V, les facteurs de forme augmentent eux aussi de 0,44 à 0,58. La densité de courant ne présente pas de tendance générale, elle augmente à 4,95 mA.cm<sup>-2</sup> pour un ratio 1 : 3 et diminue à 2,95 mA.cm<sup>-2</sup> pour un ratio 1 : 4. La variation de J<sub>sc</sub> étant la plus importante, le rendement de conversion photovoltaïque atteint un maximum de 1,72 % pour un ratio 1 : 3 puis diminue à 1,53 % pour un ratio 1 : 4.

Le ratio 1 : 2 a été étudié avec deux épaisseurs différentes : 45 nm et 155 nm. L'accroissement de l'épaisseur de la couche active diminue la J<sub>sc</sub> de 4,80 mA.cm<sup>-2</sup> à 3,09 mA.cm<sup>-2</sup>, mais augmente la V<sub>oc</sub> de 0,57 V à 0,80 V et le FF de 0,28 à 0,38. Le rendement de conversion photovoltaïque augmente légèrement de 0,76 % à 0,95 %.

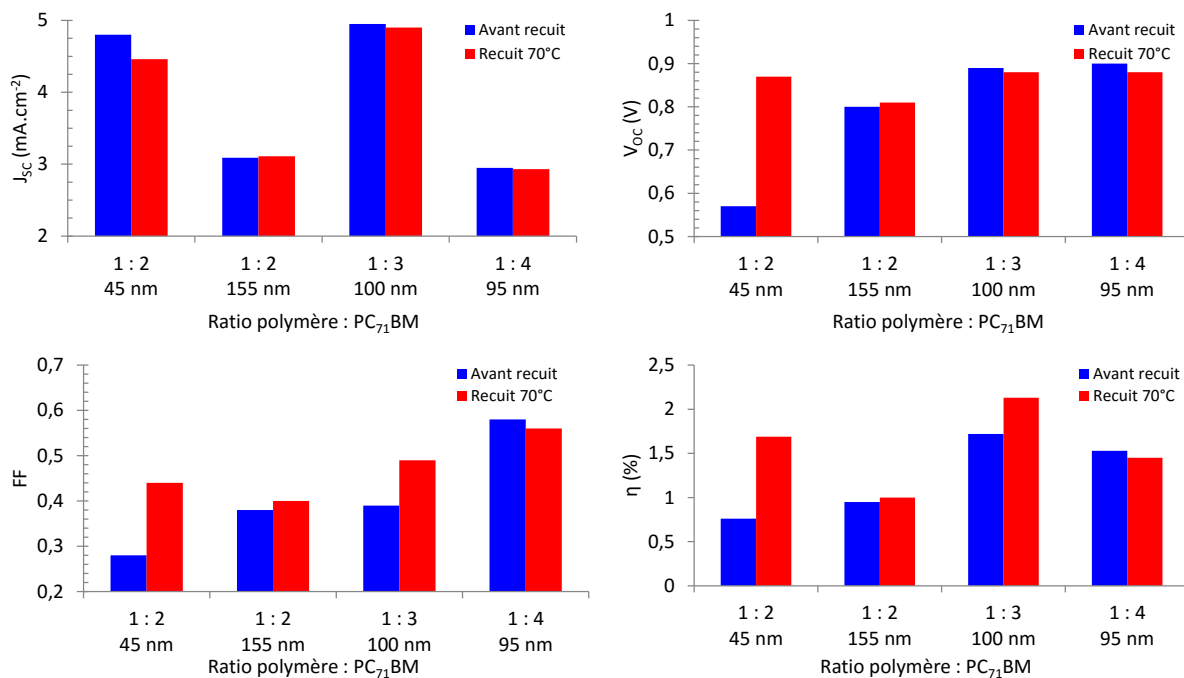


Figure 17 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-BiTQx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM.

Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	45	0,57	4,80	0,28	0,76
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	70	45	0,87	4,46	0,44	1,69
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	155	0,80	3,09	0,38	0,95
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	70	155	0,81	3,11	0,40	1,00
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	-	100	0,89	4,95	0,39	1,72
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	70	100	0,88	4,90	0,49	2,13
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 4	CB	3 % DIO	-	95	0,90	2,95	0,58	1,53
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 4	CB	3 % DIO	70	95	0,88	2,93	0,56	1,45

Tableau 8 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec le polymère PDBS-BiTQx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM.

Les cellules solaires ont ensuite été recuites pour étudier l'influence de la température sur les performances photovoltaïques. En effet, les mobilités des trous mesurées en configuration OFET sont multipliées par 10 après recuit du polymère, il est donc attendu d'observer une augmentation des densités de courant après recuit. Les résultats sont présentés figure 17 et dans le tableau 8. Seulement deux dispositifs présentent une amélioration significative des rendements de conversion photovoltaïque.

Après recuit à 70°C, les caractéristiques du dispositif de ratio 1 : 2 de 155 nm d'épaisseur ne changent pratiquement pas alors que le rendement de conversion photovoltaïque des dispositifs d'épaisseur 45 nm augmente jusqu'à 1,69 %, ce qui est dû à une augmentation de la V<sub>oc</sub> de 0,57 V à 0,87 V et du FF de 0,28 à 0,44.

Les performances photovoltaïques de la cellule solaire à base de PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM 1 : 3 sont aussi améliorées significativement, la figure 18 montre les caractéristiques J-V de cette cellule solaire avant et après recuit. La V<sub>oc</sub> et la J<sub>sc</sub> ne sont pas influencées par le recuit. Par contre pour le ratio 1 : 3 le FF augmente de 0,39 à 0,49 après recuit ce qui permet d'obtenir un rendement de conversion photovoltaïque de 2,13 %. Cette augmentation du facteur de forme pourrait s'expliquer par la meilleure mobilité des trous après recuit, ce qui faciliterait l'extraction des charges et donc diminuerait les recombinaisons.

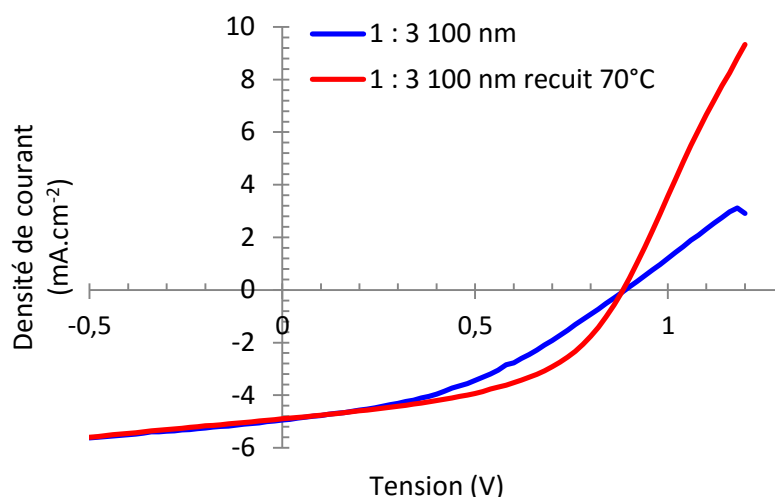


Figure 18 : Caractéristiques J-V d'une cellule solaire à base de PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM 1 : 3 avant et après recuit.

Pour le ratio 1 : 4 les caractéristiques photovoltaïques ne sont pas influencées par le recuit, il semblerait que les deux réseaux interpénétrés aient déjà adopté une bonne morphologie avant recuit.

Pour étudier l'influence du recuit sur les caractéristiques photovoltaïques, une cellule solaire à base de PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM avec un ratio 1 : 3 et une épaisseur de 65 nm a été fabriquée sans recuit puis mesurée après plusieurs recuits dans une gamme allant de 70°C à 140°C. Les résultats sont présentés figure 19 et les caractéristiques photovoltaïques sont regroupées dans le tableau 9.

Au cours du recuit, la  $V_{oc}$  du dispositif photovoltaïque à base de PDBS-BiTQx diminue de 0,9 V à 0,79 V, la valeur de la  $J_{sc}$  augmente quant à elle de 4,89 mA.cm<sup>-2</sup> jusqu'à atteindre un maximum de 5,38 mA.cm<sup>-2</sup> à 120 °C. Cette augmentation de la densité de courant peut s'expliquer par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges comme il a été vu dans la partie précédente. Le facteur de forme augmente légèrement jusqu'à 110°C pour atteindre 0,53 puis diminue ensuite. Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque est obtenu après un recuit à 110°C avec 2,25 %. Cette augmentation reste relativement faible car seulement une hausse de 0,1 % est observée après recuit. Cependant, cela reste un avantage car dans le cadre d'un procédé de production industrielle, des étapes de séchage allant jusqu'à 140 °C peuvent avoir lieu, il est donc primordial d'avoir un dispositif photovoltaïque stable.

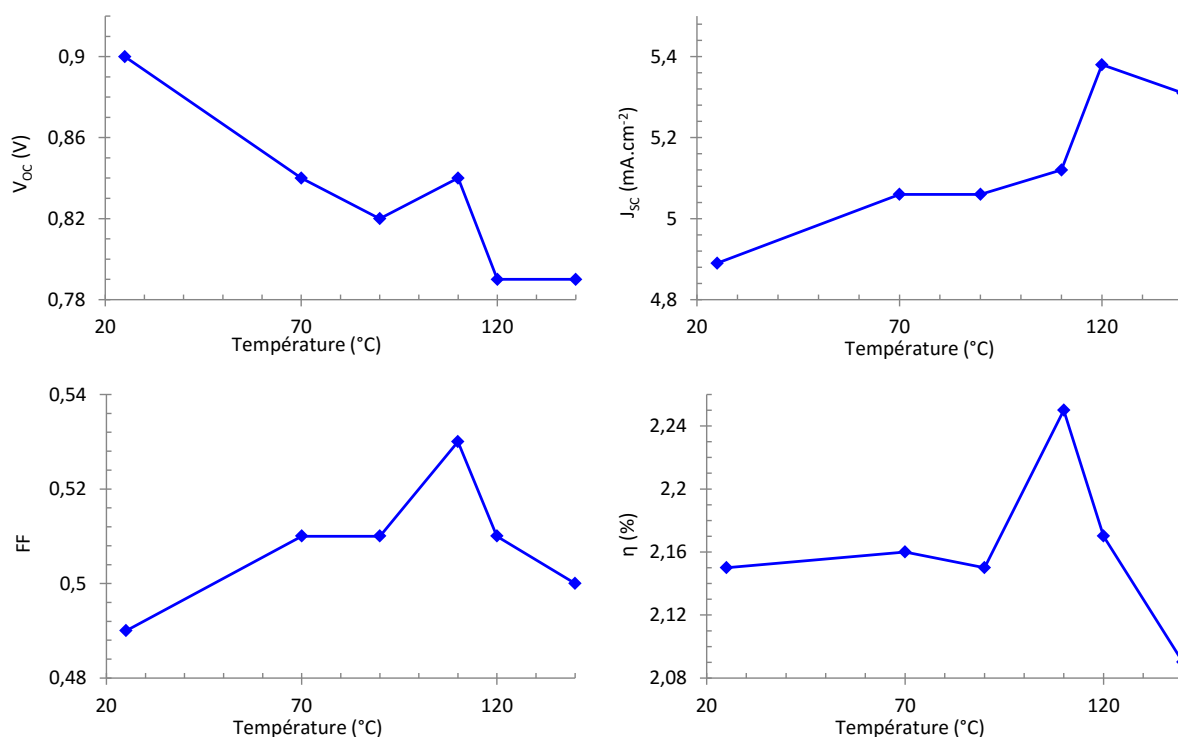


Figure 19 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec un mélange polymère PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM 1 : 3 en fonction de la température de recuit.



Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Épaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	-	65	0,90	4,89	0,49	2,15
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	70	65	0,84	5,06	0,51	2,16
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	90	65	0,82	5,06	0,51	2,15
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	110	65	0,84	5,12	0,53	2,25
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	120	65	0,79	5,38	0,51	2,17
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	140	65	0,79	5,31	0,50	2,09

Tableau 9 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec le polymère PDBS-BiTQx en fonction de la température de recuit.

Les précédentes mesures sur un ratio PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 2 ont montré une efficacité de 1,69 % pour une épaisseur de 45 nm mais seulement 1,00 % pour une épaisseur de 155 nm (tableau 8). Pour étudier l'influence de l'épaisseur sur les performances photovoltaïques, plusieurs cellules solaires avec des épaisseurs de couche active allant de 60 nm à 205 nm ont été réalisées, leurs performances photovoltaïques sont présentées figure 20 et regroupées dans le tableau 10.

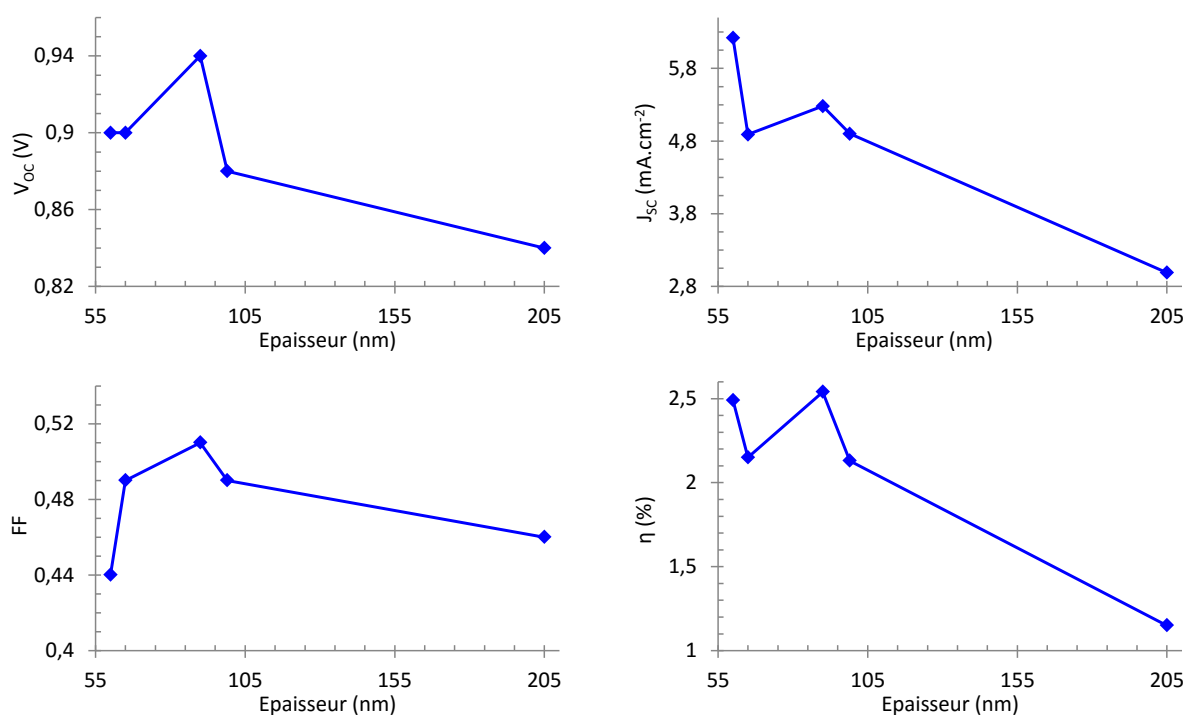


Figure 20 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-BiTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active (ratio PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM 1 : 3).

Couche active	Solvant	Additif	Épaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	60	0,90	6,22	0,44	<sup>a</sup> 2,49
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	65	0,90	4,89	0,49	2,15
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	90	0,94	5,28	0,51	<sup>a</sup> 2,54 ( <sup>b</sup> 2,27)
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	100	0,88	4,90	0,49	<sup>c</sup> 2,13
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	205	0,84	2,99	0,46	<sup>c</sup> 1,15

Tableau 10 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec le polymère PDBS-BiTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active. <sup>a</sup>Cellules avec électrode de calcium. <sup>b</sup>Moyenne réalisée sur 8 dispositifs. <sup>c</sup>Cellules recuites à 80°C.

Les cellules solaires d'épaisseur 60 nm et 90 nm ont été réalisées et cette fois-ci une couche d'interface de calcium a été introduite ce qui peut expliquer les plus fortes  $V_{OC}$  obtenues avec ce polymère de 0,90 V et 0,94 V respectivement et les plus fortes  $J_{SC}$  de  $6,22 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $5,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . L'interface de calcium est connue pour améliorer l'extraction des charges.<sup>28,29</sup> De plus pour ces dispositifs les performances photovoltaïques diminuent après recuit. L'amélioration des propriétés photovoltaïques avec la température de recuit présentée sur la figure 19 pourrait être due à une amélioration de l'interface couche active/aluminium, l'interface couche active/calcium serait déjà optimale avant recuit.

La diminution de l'épaisseur de la couche active améliore la  $J_{SC}$  et la  $V_{OC}$  des dispositifs photovoltaïques. Des efficacités au-dessus de 2 % sont obtenues pour des épaisseurs de couche active entre 60 nm et 100 nm. Au-delà, les performances diminuent à 1,15 % pour une épaisseur de 205 nm, ce qui est attribué à une baisse de la  $V_{OC}$  à 0,84 V et de la  $J_{SC}$  à  $2,99 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . La meilleure performance est obtenue pour une épaisseur de 90 nm avec 2,54 % de rendement de conversion,  $5,28 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  de  $J_{SC}$ , 0,94 V de  $V_{OC}$  et un FF de 0,51. L'efficacité moyenne sur 8 dispositifs s'élève à 2,27 %. Des exemples de caractéristiques courant-tension de ce type de dispositif dans le noir et sous illumination sont représentées sur la figure 21.

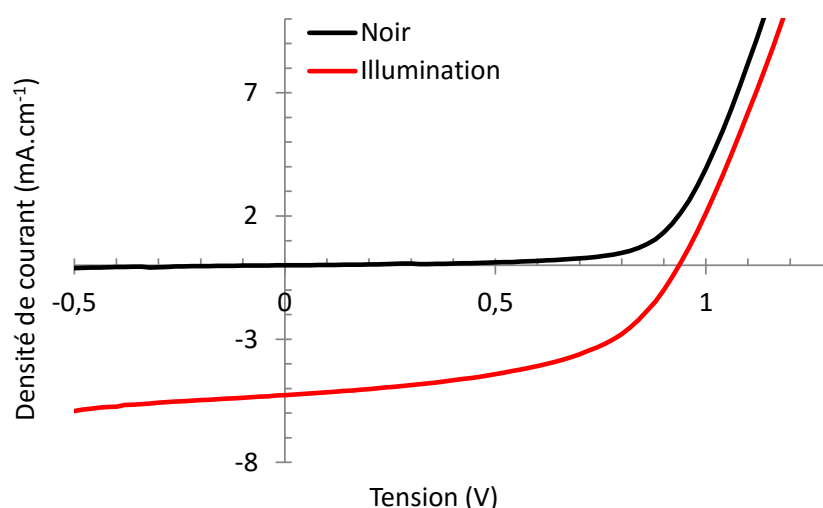


Figure 21 : Caractéristiques J-V de la cellule solaire à base de PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>CM 1 : 3 et d'épaisseur 90 nm dans le noir et sous illumination.

Les performances des dispositifs photovoltaïques à base de PDBS-BiTQx sont deux fois plus faibles que celles obtenues avec le polymère PDBS-TQx ce qui s'explique par une valeur de  $J_{SC}$  deux fois plus faible que l'on peut expliquer d'une part par les plus faibles mobilités des trous dans le polymère PDBS-BiTQx et d'autre part par la plus faible intensité de la bande à transfert de charge du polymère PDBS-BiTQx observée précédemment en spectroscopie UV-visible. Néanmoins, le niveau énergétique HOMO plus bas du polymère PDBS-BiTQx permet d'augmenter la  $V_{OC}$  des dispositifs photovoltaïques avec des valeurs allant jusqu'à 0,94 V contre seulement 0,86 V pour le polymère PDBS-TQx. Dans le but d'augmenter cette tension en circuit ouvert, le matériau donneur PC<sub>71</sub>BM a été remplacé par un autre dérivé fullerène, l'IC<sub>61</sub>BA.<sup>30,31</sup> En effet, l'IC<sub>61</sub>BA possède un niveau énergétique LUMO supérieur à celui du PC<sub>71</sub>BM et permet d'augmenter l'écart entre le niveau HOMO du donneur et le niveau LUMO de l'accepteur, il en résulte des valeurs de  $V_{OC}$  augmentées dans ces dispositifs photovoltaïques, cette stratégie est couramment employée pour améliorer la  $V_{OC}$  des cellules solaires

tandem à base de P3HT.<sup>32,33</sup> De plus, des études ont montré que lorsque l'accepteur ne s'intercale pas entre les chaînes  $\pi$ -conjugués du polymère donneur, l'IC<sub>61</sub>BA permet d'atteindre des performances plus élevées en dispositif photovoltaïque. Dans le cas où l'accepteur s'intercale entre les chaînes  $\pi$ -conjugués, le PC<sub>71</sub>BM permet d'obtenir des meilleures performances en cellules solaires par rapport à l'IC<sub>61</sub>BA.<sup>34</sup>

Les résultats des dispositifs photovoltaïques à base de PDBS-BiTQx et d'IC<sub>61</sub>BA sont présentés dans le tableau 11. Les caractéristiques J-V des cellules PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA avec et sans DIO sont présentées figure 22.

Les premières mesures ont été réalisées avec du DIO en tant qu'additif. Comme attendu, les V<sub>OC</sub> des dispositifs augmentent pour atteindre des valeurs supérieures à 1 V, ce qui se situe au niveau des meilleures performances de la littérature.<sup>35-37</sup> Cependant, les caractéristiques photovoltaïques sont faibles avec des rendements de conversion photovoltaïque inférieurs à 0,4 % dus à une faible J<sub>SC</sub>, moins de 1,1 mA.cm<sup>-2</sup>. La suppression du DIO lors de la phase de dépôt de la couche active permet d'améliorer légèrement la valeur de J<sub>SC</sub> avec un accroissement de 1,04 mA.cm<sup>-2</sup> à 1,54 mA.cm<sup>-2</sup> pour une couche active d'épaisseur 135 nm. En conséquence, le rendement de conversion photovoltaïque augmente de 0,40 % à 0,60 %.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
PDBS-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 3	CB	3 % DIO	90	0,62	0,88	0,34	0,18
PDBS-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 3	CB	3 % DIO	135	1,02	1,04	0,38	<sup>a</sup> 0,40
PDBS-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 3	CB	-	35	0,92	2,09	0,32	<sup>a</sup> 0,62
PDBS-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 3	CB	-	135	1,02	1,54	0,38	<sup>a</sup> 0,60
PDBS-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 3	CB	-	210	1,05	0,91	0,37	<sup>a</sup> 0,35

Tableau 11 : Caractéristiques des dispositifs photovoltaïques à base de PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA. <sup>a</sup>Cellules avec électrode de calcium.

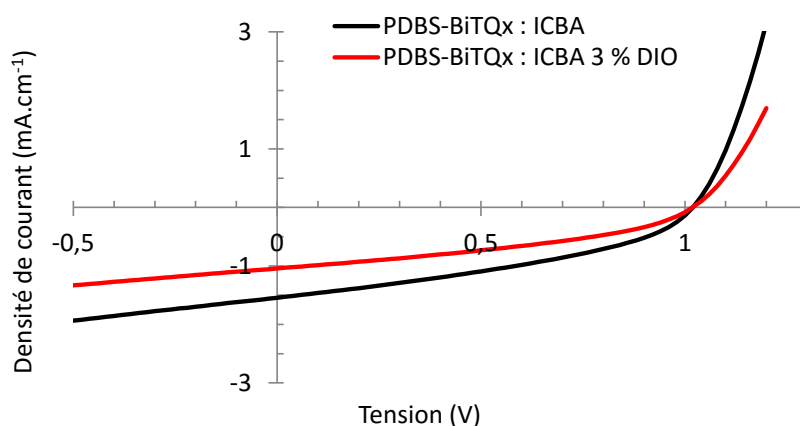


Figure 22 : Caractéristiques J-V de la cellule solaire à base de PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA 1 : 3 et d'épaisseur 135 nm avec et sans DIO.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche active des cellules solaires PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA sans DIO de 35 nm à 210 nm permet d'augmenter la V<sub>OC</sub> jusqu'à 1,05 V mais contribue à diminuer la J<sub>SC</sub> jusqu'à 0,91 mA.cm<sup>-2</sup> pour une épaisseur de 205 nm. Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque obtenu pour le polymère PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA est de seulement 0,62 %. Alors que l'IC<sub>61</sub>BA permet d'atteindre des V<sub>OC</sub> supérieures, jusqu'à 1,05 V, son utilisation engendre une perte considérable de

courant et induit une forte détérioration du facteur de forme. Cet effet a été également observé sur le polymère PBDTTPD et a été expliqué par la trop grande proximité entre le niveau énergétique HOMO du polymère et le niveau énergétique HOMO de l'IC<sub>61</sub>BA qui favorise la recombinaison des excitons.<sup>38</sup> Ce mécanisme proposé s'appuie sur un transfert d'énergie de type Dexter<sup>39</sup> et peut être transposé au polymère PDBS-BiTQx. Il est représenté sur la figure 23.

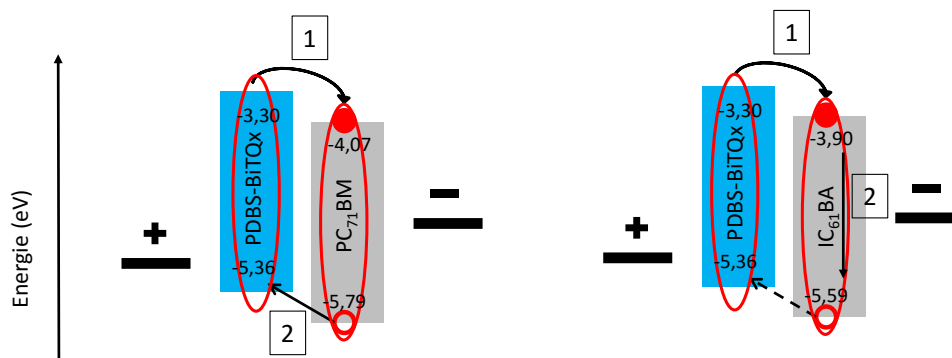


Figure 23 : Mécanismes de recombinaison et de génération des charge proposés pour les dispositifs à base de PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM (à gauche) et de PDBS-BiTQx:IC<sub>61</sub>BA (à droite). Les niveaux HOMO et LUMO des polymères ont été déterminés par voltampérométrie cyclique. Les niveaux HOMO et LUMO des dérivés du fullerène ont été relevés dans la littérature.<sup>38</sup>

Dans le cas du dispositif PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM les excitons du polymère peuvent subir un transfert d'énergie vers le PC<sub>71</sub>BM (étape 1) suivi par un transfert retour du trou du niveau HOMO du PC<sub>71</sub>BM vers le niveau HOMO du polymère (étape 2). Dans le cas du dispositif PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA, le réalignement entre le niveau énergétique HOMO de l'IC<sub>61</sub>BA et le niveau énergétique HOMO du polymère ne permet pas d'obtenir une force motrice suffisante pour effectuer le transfert retour du trou de l'IC<sub>61</sub>BA au polymère et donc la recombinaison des excitons de l'IC<sub>61</sub>BA est observée.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour déterminer la nature exacte des moins bonnes performances du polymère PDBS-BiTQx lorsque l'IC<sub>61</sub>BA est utilisé en tant qu'accepteur. La première hypothèse serait l'intercalation de l'IC<sub>61</sub>BA entre les chaînes  $\pi$ -conjuguées de polymères ce qui diminuerait l'efficacité photovoltaïque.<sup>34</sup> La deuxième explication pourrait être le faible taux de cristallinité du polymère, or des études ont montré que lorsque l'IC<sub>61</sub>BA était combiné à des matériaux amorphes une phase de recombinaison géminée était observée.<sup>40</sup> Il est donc préférable d'utiliser l'IC<sub>61</sub>BA avec des matériaux cristallins comme le P3HT.

- Cellules solaires à base de PDBS-TerTQx

Le niveau énergétique HOMO du polymère PDBS-TerTQx étant en dessous de celui du polymère PDBS-BiTQx, les taux de recombinaisons en utilisant l'IC<sub>61</sub>BA en tant qu'accepteur doivent être supérieurs à ceux observés pour le PDBS-BiTQx. En conséquence, l'accepteur utilisé ici est le PC<sub>71</sub>BM. Les caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TerTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active et pour un ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM de 1 pour 2 sont présentées figure 24 et regroupées dans le tableau 12. En utilisant des solutions de plus en plus concentrées lors du dépôt, les épaisseurs des différentes couches actives augmentent, cependant à partir de 11 g.L<sup>-1</sup>, des agrégats de polymères se forment et une surface très rugueuse a été observée avec des épaisseurs allant de 60 nm à 120 nm.

Les  $V_{oc}$  des dispositifs photovoltaïques à base de PDBS-TerTQx : PC<sub>71</sub>BM ont une légère tendance à la hausse lorsque l'épaisseur de la couche active augmente. Ainsi la  $V_{oc}$  passe de 0,5 V pour une épaisseur de 50 nm à 0,88 V pour une épaisseur de 80 nm. Cette augmentation pourrait s'expliquer par de meilleures interfaces entre la couche active et le PEDOT:PSS ou entre la couche active et le calcium, ou par un plus faible désordre de la couche active.<sup>41</sup>

Au contraire, la valeur de  $J_{sc}$  diminue avec l'épaississement de la couche active de 3,78 mA.cm<sup>-2</sup> pour 55 nm à 1,24 mA.cm<sup>-2</sup> pour 105 nm, ceci est significatif d'un problème de transport des charges dans la couche active et les faibles facteurs de forme déterminés vont dans le sens de cette hypothèse. Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque est de 1,07 % pour une épaisseur de 55 nm.

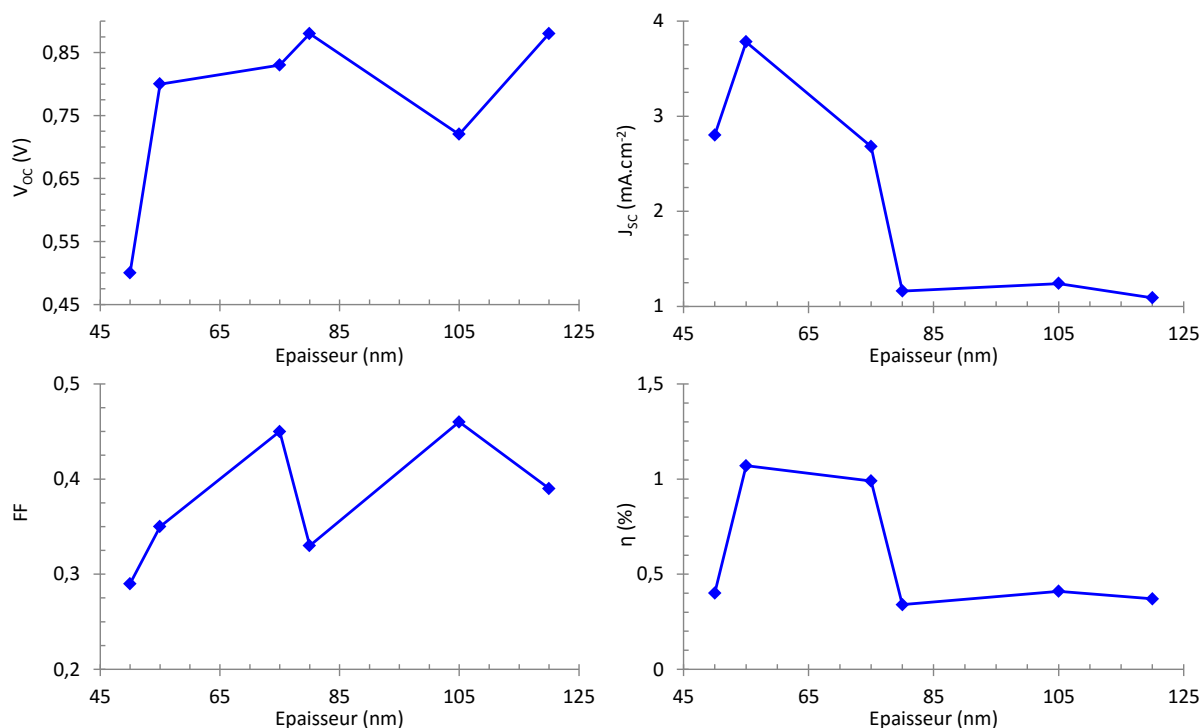


Figure 24 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TerTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	50	0,50	2,80	0,29	0,40
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	55	0,80	3,78	0,35	1,07
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	75	0,83	2,68	0,45	0,99
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	80	0,88	1,16	0,33	0,34
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	105	0,72	1,24	0,46	0,41
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	60 - 120	0,88	1,09	0,39	0,37

Tableau 12 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PDBS-TerTQx en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Les précédentes études sur le polymère PDBS-BiTQx ont montré une forte influence du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM sur les performances photovoltaïques. La même étude a été réalisée sur le polymère PDBS-TerTQx et les résultats sont regroupés dans le tableau 13. De plus, les caractéristiques  $J$ - $V$  des cellules solaires à base de PDBS-TerTQx : PC<sub>71</sub>BM 1 : 2 et 1 : 3 sont

représentées figure 25. L'augmentation du taux de PC<sub>71</sub>BM permet d'augmenter la J<sub>SC</sub> des dispositifs photovoltaïques, cela pourrait être dû à une plus grande longueur de percolation du réseau de PC<sub>71</sub>BM et faciliterait l'extraction des charges. La meilleure efficacité de conversion photovoltaïque est obtenue pour un ratio 1 : 3 avec 1,97 %, une V<sub>OC</sub> de 0,92 V, une J<sub>SC</sub> de 4,41 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,40. La moyenne sur 4 dispositifs s'élève à 1,43 %.

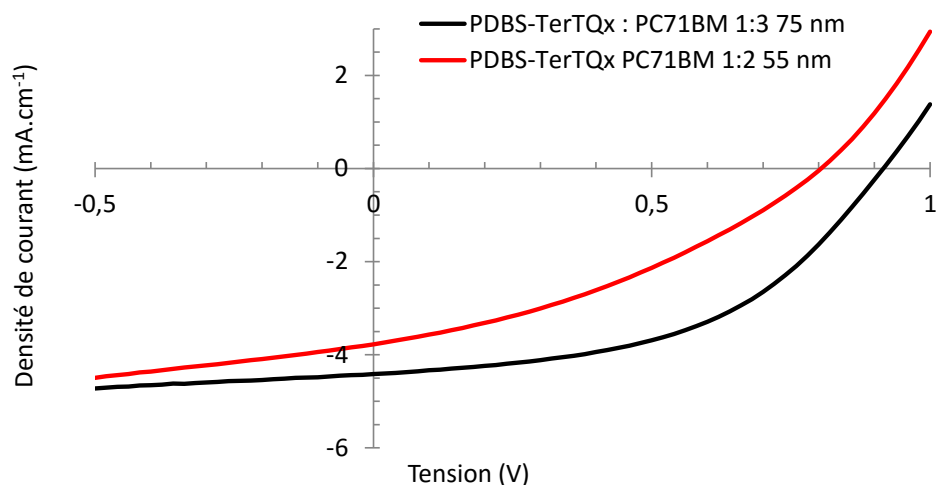


Figure 25 : Caractéristiques J-V des cellules solaires à base de PDBS-TerTQx : PC<sub>71</sub>BM 1 : 2 et 1 : 3.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 1	CB	3 % DIO	70	0,92	2,30	0,47	0,99
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	75	0,83	2,68	0,45	0,99
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	75	0,92	4,41	0,49	1,97 ( <sup>a</sup> 1,43)
PDBS-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 4	CB	3 % DIO	70	0,79	4,03	0,40	1,27

Tableau 13 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques à base de PDBS-TerTQx : PC<sub>71</sub>BM. <sup>a</sup>Moyenne sur 4 dispositifs.

Le polymère PDBS-TerTQx présente des V<sub>OC</sub> du même ordre de grandeur que le polymère PDBS-BiTQx. Cependant, des J<sub>SC</sub> plus faibles sont observées, elles pourraient être limitées par le plus petit degré de polymérisation (7 au lieu de 10 pour le PDBS-BiTQx) diminuant la longueur des chaînes de polymères et entraînant des mobilités plus faibles des porteurs de charges. Un recuit thermique a été réalisé sur toutes les cellules solaires présentées ici mais les performances chutent rapidement.

- Etudes de stabilité des cellules solaires

Pour obtenir une première indication sur la stabilité en dispositifs photovoltaïques des polymères synthétisés, les meilleures cellules solaires fabriquées ont été mesurées au cours du temps. Entre deux mesures, le stockage des cellules non encapsulées a été réalisé en boîte à gants à lumière et température ambiantes. Les courbes de stabilité, normalisées (rendements de conversion photovoltaïque, V<sub>OC</sub>, J<sub>SC</sub>, FF) par rapport aux performances initiales, en fonction du temps, des cellules solaires à base des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx sont représentées figure 26.

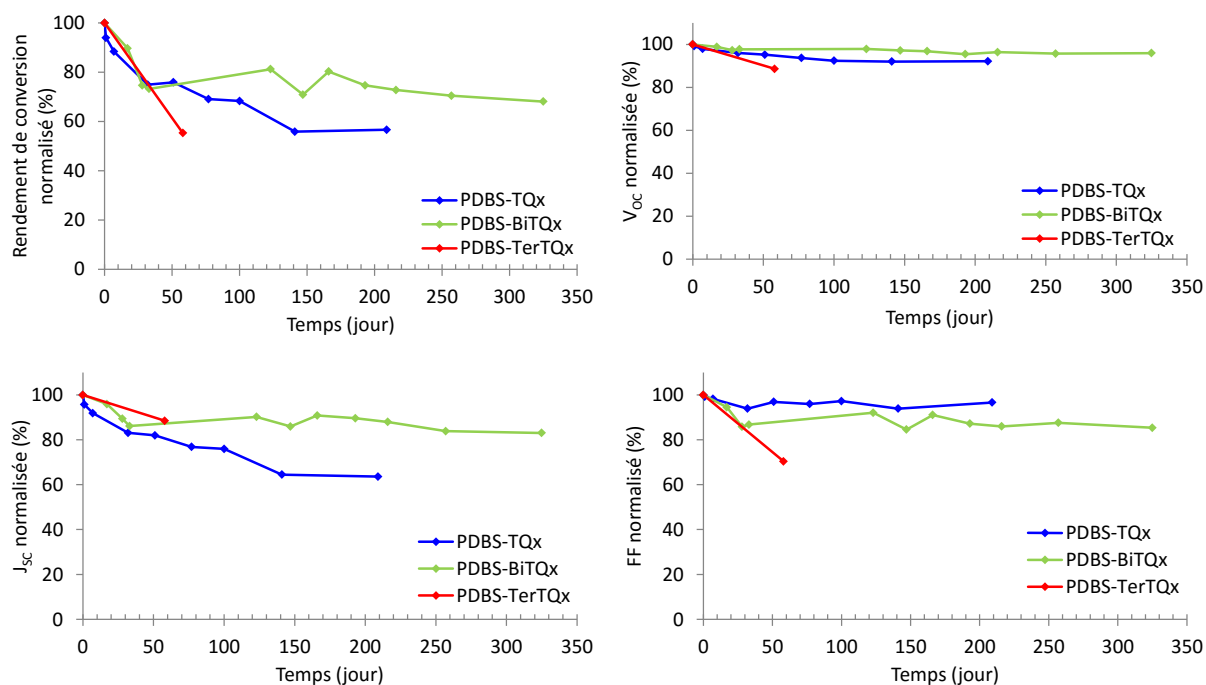


Figure 26 : Courbes de stabilité, normalisées (rendements de conversion,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF), en fonction du temps des cellules solaires à base des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx.

La  $V_{oc}$  du dispositif à base de PDBS-BiTQx ne baisse que de 4 % au bout de 325 jours contre 8 % au bout de 210 jours pour le PDBS-TQx et 11 % au bout de 60 jours pour le PDBS-TerTQx.

L'introduction des substituants bithiophènes semble avoir un effet positif sur la stabilité de la  $J_{sc}$ . En effet, alors que la  $J_{sc}$  diminue de 37 % au bout de 210 jours pour le polymère PDBS-TQx elle ne diminue que de 17 % au bout de 325 jours pour le polymère PDBS-BiTQx. Avec seulement une mesure au bout de 60 jours pour le polymère PDBS-TerTQx il est difficile de conclure tant les valeurs sont proches du PDBS-TQx.

Le facteur de forme du polymère PDBS-BiTQx est légèrement moins stable que celui du polymère PDBS-TQx avec 15 % de perte au bout de 325 jours. De même le facteur de forme du polymère PDBS-TerTQx chute de 30 % au bout de seulement 60 jours.

De même qu'observé sur les polymères présentés dans le chapitre 2, le rendement de conversion de la cellule solaire à base de PDBS-BiTQx diminue rapidement au début puis plus lentement par la suite, ce qui pourrait s'expliquer par des réactions photo-induites dans la couche active qui créent des états intermédiaires entre les niveaux énergétiques HOMO et LUMO induisant un désordre énergétique dans la couche active.<sup>42</sup> Cependant, le polymère PDBS-BiTQx est plus stable que son analogue PDBS-TQx avec seulement 32 % de perte de rendement au bout de 325 jours contre 44 % de perte au bout de 210 jours pour le polymère PDBS-TQx. Le polymère PDBS-TerTQx est le moins stable de tous avec une perte de 45 % du rendement de conversion photovoltaïque au bout de 60 jours.

b) Etudes morphologiques

Pour comprendre les différences d'efficacité en fonction des différents paramètres de dépôts (ratio polymère : PCBM/ICBA, additif...), la morphologie des couches actives a été étudiée par AFM. Cette analyse permet d'étudier seulement la surface de l'échantillon. Elle ne donne pas d'indication en profondeur et ne permet pas de localiser les parties riches en polymère ou riches en accepteur.

Les images de topographie par AFM du polymère PDBS-BiTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 3 avec et sans DIO sont présentées sur la figure 27. Sans DIO, une séparation de phase est observée avec des domaines d'environ 200 nm. Le DIO permet d'améliorer l'homogénéité du mélange et de diminuer la rugosité du film. Ce comportement a déjà été observé sur les polymères présentés dans le chapitre 2. Le rôle du DIO a récemment été étudié par l'équipe du professeur R. Janssen à Eindhoven en temps réel pendant l'étape de dépôt. Sans co-solvant une séparation de phase liquide-liquide intervient suivi de l'agrégation du polymère, deux phases sont alors créées. Avec le DIO, le début de l'agrégation du polymère intervient avant la séparation de phase liquide-liquide.<sup>43</sup>

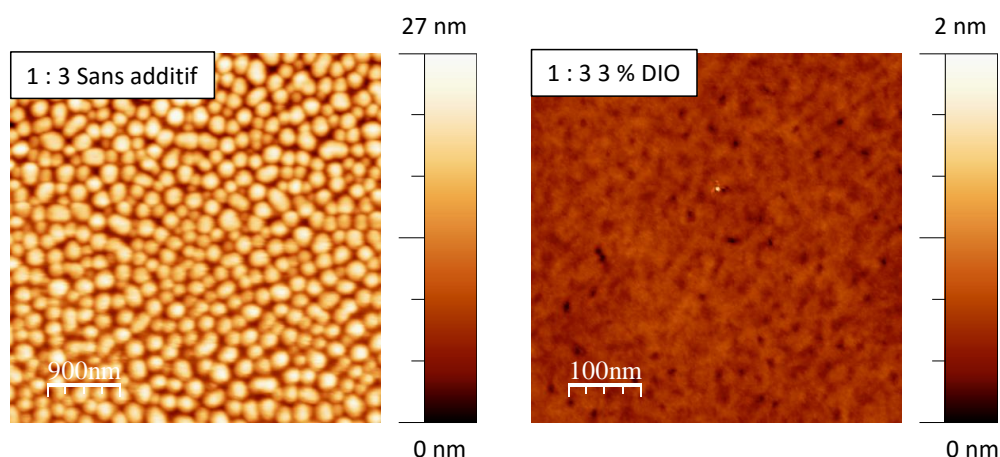


Figure 27 Images topographiques par AFM du polymère PDBS-BiTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM 1 : 3 avec et sans DIO.

Ce comportement est également observé avec les mélanges PDBS-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA représentés sur la figure 28.

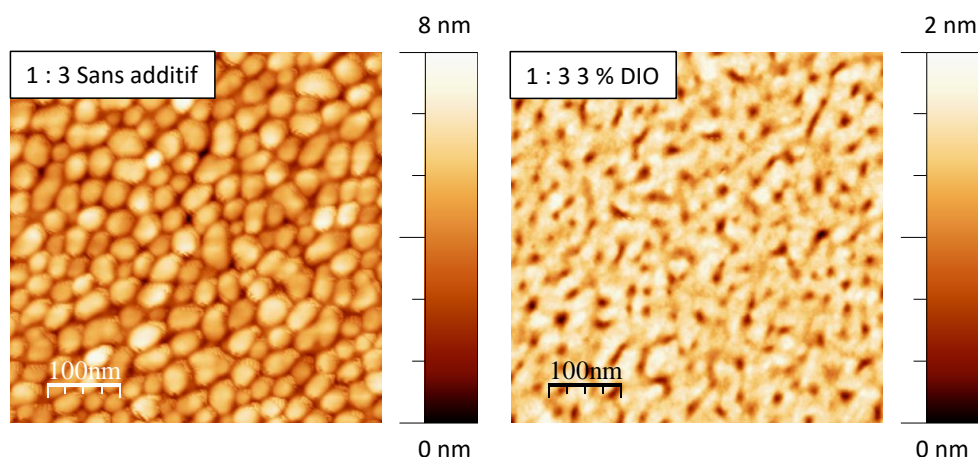


Figure 28 : Images topographiques par AFM du polymère PDBS-BiTQx en mélange avec le IC<sub>61</sub>BA 1 : 3 avec et sans DIO.



Avec le DIO une structuration peut être observée avec des tailles de domaines allant jusqu'à 65 nm. Sans DIO une séparation de phase nette est observée, cependant les tailles des domaines sont 10 fois plus petites que ceux formés avec le PC<sub>71</sub>BM. Avec une taille moyenne de 25 nm, ces domaines possèdent la taille correspondant à la longueur maximale de diffusion de l'exciton,<sup>44,45</sup> ce qui devrait réduire le taux de recombinaison. Ce point pourrait expliquer pourquoi les cellules solaires à base d'ICBA sont légèrement plus performantes sans DIO.

Pour étudier plus en détail la composition des domaines observés lorsqu'une séparation de phase importante est visible en AFM, une étude par AFM non contact sous ultra vide a été réalisée sur le mélange PDBS-BiTQx:IC<sub>61</sub>BA. Les images de la morphologie de la couche active ainsi que de dissipation sont représentées sur la figure 29.

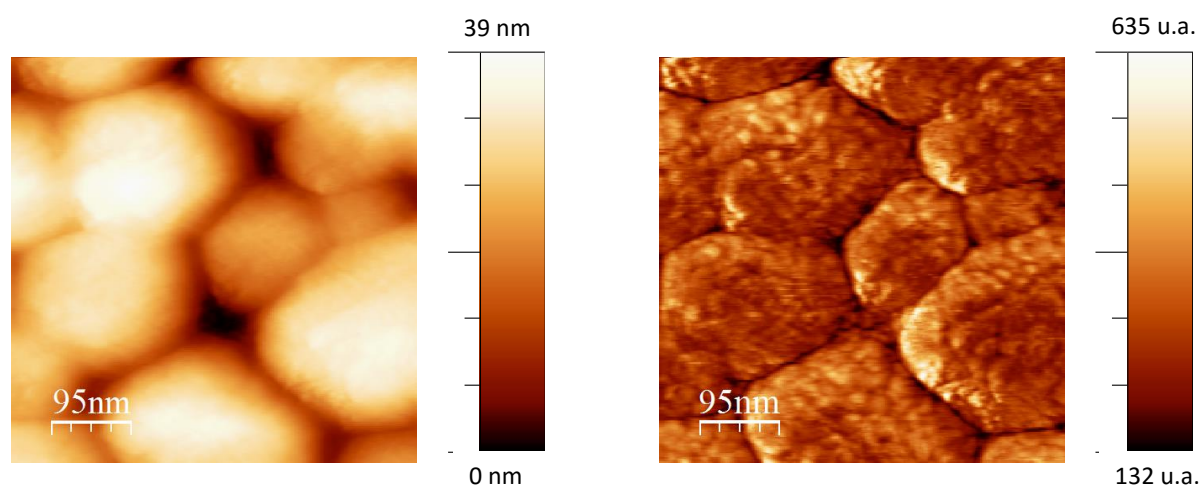


Figure 29 : Images topographique (à gauche) et de dissipation (à droite) obtenues par AFM non contact du polymère PDBS-BiTQx en mélange avec le IC<sub>61</sub>BA 1 : 3 sans DIO.

En topographie une séparation de phase est visible avec des tailles de domaines d'environ 250 nm. L'image de dissipation permet d'analyser plus en détail ces domaines. Une structuration beaucoup plus fine est observée à l'intérieur de ces domaines. Les couches actives des mélanges PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM présentent une séparation de phase à grande échelle avec de larges domaines mais également une séparation de phase à petite échelle au sein de ces domaines. Aucune phase ne semble être pure, cette couche active semble être un bon exemple pour illustrer le concept des phases inter mélangées récemment introduit dans la littérature.<sup>46</sup>

Les images de topographie par AFM du polymère PDBS-TerTQx en fonction du taux de PC<sub>71</sub>BM sont présentées figure 30.

Avec un ratio PDBS-TerTQx : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 1, une séparation de phase importante est observée, des domaines de 600 à 900 nm sont créés. En augmentant la quantité de PC<sub>71</sub>BM, des domaines d'environ 300 nm sont encore visibles mais en moins grande quantité. Le ratio 1 : 3 présente une bonne homogénéité du mélange polymère PC<sub>71</sub>BM. Cette amélioration de la morphologie du mélange peut expliquer l'amélioration de J<sub>SC</sub> observée en dispositifs photovoltaïques de 2,30 mA.cm<sup>-2</sup> pour un ratio 1 : 1 à 4,41 mA.cm<sup>-2</sup> pour le ratio 1 : 3.

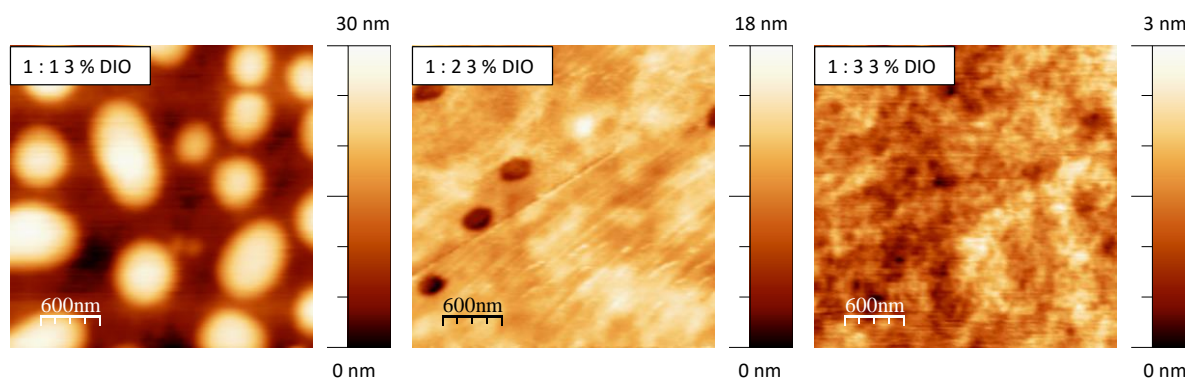


Figure 30 : Images topographiques par AFM du polymère PDBS-TerTQx en fonction du taux de PC<sub>71</sub>BM avec DIO.

## 5. Conclusion

Deux nouvelles unités quinoxalines ont été synthétisées, les analyses UV-visible ont montré un effet bathochrome sur un des pics correspondant à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  ce qui a permis de renforcer d'absorption de l'unité TQx. L'augmentation du nombre de thiophènes sur la partie pyrazine de la quinoxaline a augmenté le coefficient d'extinction molaire des unités BiTQx et TerTQx.

Deux nouveaux polymères ont été synthétisés à partir des monomères quinoxaline et dibenzosilole par couplage de Suzuki. Ces nouveaux polymères présentent des largeurs de bande interdite autour de 1,88 eV. Cependant leurs bandes à transfert de charge moins intenses que celle du polymère PDBS-TQx ne permet pas de couvrir idéalement l'intégralité de la gamme 300 nm - 650 nm. L'introduction des substituants bithiophènes et terthiophènes ont permis de diminuer les niveaux énergétiques des orbitales HOMO à -5,36 eV pour le PDBS-BiTQx et -5,46 eV pour le PDBS-TerTQx.

Les modélisations par DFT ont montré une bonne planéité des substituants bithiophènes permettant une délocalisation de la distribution électronique du niveau LUMO du polymère PDBS-BiTQx. Au contraire, les groupements terthiophènes, à cause de l'encombrement stérique, semblent se placer perpendiculairement à la chaîne principale. Ces organisations perpendiculaires pourraient expliquer les deux familles de plans observées par diffraction des rayons X sur des films du polymère PDBS-TerTQx.

En dispositifs photovoltaïques, des densités de courant plus faibles que celles du PDBS-TQx ont été mesurées, au maximum 6,22 mA.cm<sup>-2</sup> pour le PDBS-BiTQx et 4,41 mA.cm<sup>-2</sup> pour le PDBS-TerTQx. Par contre, les plus bas niveaux énergétiques HOMO de ces polymères ont permis d'augmenter les tensions en circuit ouvert avec au maximum 0,92 V pour le PDBS-TerTQx et 0,94 V pour le PDBS-BiTQx en combinaison avec le PC<sub>71</sub>BM et jusqu'à 1,05 V en combinaison avec l'IC<sub>61</sub>BA. Cependant, les meilleures performances pour le polymère PDBS-BiTQx avec l'ICBA sont faibles, autour de 0,6 %, probablement à cause d'un taux de recombinaison de l'exciton trop élevé. Les meilleures performances photovoltaïques obtenues sont de 2,54 % pour le couple PDBS-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM et de 1,97 % pour le couple PDBS-TerTQx : PC<sub>71</sub>BM.

Le polymère PDBS-BiTQx conduit à une bonne stabilité en dispositif photovoltaïque avec seulement 32 % de perte de rendement au bout de 325 jours. Dans le chapitre 2, le polymère PDBS-TQx

conduisant également à une bonne stabilité. Il serait intéressant d'introduire des atomes de fluor sur la quinoxaline du polymère PDBS-BiTQx pour observer si les ajouts des fluors et des bithiophènes ont un effet synergique sur la stabilité. De plus, les atomes de fluor pourraient permettre d'améliorer la mobilité des trous du polymère.

## 6. Références

- (1) Mataka, S.; Takahashi, K.; Ikezaki, Y.; Hatta, T.; Tori-i, A.; Tashiro, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 68–73.
- (2) Lee, J.; Kim, J.-H.; Moon, B.; Kim, H. G.; Shin, M. K.; Jisoo, Hwang, H.; Cho, K. **2015**, *48*, 1723–1735.
- (3) Scheuble, M.; Goll, M.; Ludwigs, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36* (2), 115–137.
- (4) Li, S.; He, Z.; Yu, J.; Chen, S.; Zhong, A.; Wu, H.; Zhong, C.; Qin, J.; Li, Z. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (14), 2819–2828.
- (5) Lincker, F.; Heinrich, B.; De Bettignies, R.; Rannou, P.; Pécaut, J.; Grévin, B.; Pron, A.; Donnio, B.; Demadrille, R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (14), 5238.
- (6) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5868–5923.
- (7) Chan, K. L.; McKiernan, M. J.; Towns, C. R.; Holmes, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (21), 7662–7663.
- (8) Qin, H.; Li, L.; Liang, T.; Peng, X.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2013**, *51* (7), 1565–1572.
- (9) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (10) Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaensens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, N. S. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41* (7), 1034–1045.
- (11) Burkhart, B.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *Macromolecules* **2012**, *45* (9), 3740–3748.
- (12) Leeuw, D. M. de; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1996**, *87*, 53–59.
- (13) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789–794.
- (14) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispiens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (5), 374–380.
- (15) Jiang, J.-M.; Yuan, M.-C.; Dinakaran, K.; Hariharan, A.; Wei, K.-H. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (14), 4415.
- (16) Heumueller, T.; Burke, T. M.; Mateker, W. R.; Sachs-Quintana, I. T.; Vandewal, K.; Brabec, C. J.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (14), n/a – n/a.
- (17) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32* (18), 5810–5817.
- (18) Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (20), 10067–10072.
- (19) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (7), 860–863.
- (20) Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Pron, A.; Travers, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (11), 881–884.
- (21) Brinkmann, M.; Rannou, P. *Macromolecules* **2009**, *42* (4), 1125–1130.
- (22) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. *Synth. Met.* **2006**, *156* (11-13), 815–823.
- (23) Salleo, A. *Mater. Today* **2007**, *10* (3), 38–45.
- (24) Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (11), 1038–1044.
- (25) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (7), 497–500.
- (26) Schmidt, K.; Tassone, C. J.; Niskala, J. R.; Yiu, A. T.; Lee, O. P.; Weiss, T. M.; Wang, C.; Fréchet, J. M. J.; Beaujuge, P. M.; Toney, M. F. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (2), 300–305.
- (27) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3619–3623.
- (28) Liu, Y.; Chen, C.-C.; Hong, Z.; Gao, J.; (Michael) Yang, Y.; Zhou, H.; Dou, L.; Li, G.; Yang, Y. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.

- (29) Zhao, D. W.; Liu, P.; Sun, X. W.; Tan, S. T.; Ke, L.; Kyaw, A. K. K. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (15), 153304.
- (30) *Progress in High-Efficient Solution Process Organic Photovoltaic Devices*; Yang, Y., Li, G., Eds.; Topics in Applied Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2015; Vol. 130.
- (31) He, Y.; Chen, H.-Y.; Hou, J.; Li, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (4), 1377–1382.
- (32) Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (39), 4355–4358.
- (33) Ameri, T.; Li, N.; Brabec, C. J. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (8), 2390.
- (34) Miller, N. C.; Sweetnam, S.; Hoke, E. T.; Gysel, R.; Miller, C. E.; Bartelt, J. A.; Xie, X.; Toney, M. F.; McGehee, M. D. *Nano Lett.* **2012**, *12* (3), 1566–1570.
- (35) Li, H.; Sun, S.; Mhaisalkar, S.; Zin, M. T.; Lam, Y. M.; Grimsdale, A. C. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (42), 17925–17933.
- (36) Warnan, J.; Cabanetos, C.; Bude, R.; Labban, A. E.; Li, L.; Beaujuge, P. M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2829–2835.
- (37) Wang, M.; Qin, H.; Wang, L.; Wei, J.; Cai, D.; Yin, Z.; Ma, Y.; Chen, S.-C.; Tang, C.; Zheng, Q. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (43), 21672–21681.
- (38) Hoke, E. T.; Vandewal, K.; Bartelt, J. A.; Mateker, W. R.; Douglas, J. D.; Noriega, R.; Graham, K. R.; Fréchet, J. M. J.; Salleo, A.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (2), 220–230.
- (39) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (5), 836.
- (40) Shoaee, S.; Subramaniam, S.; Xin, H.; Keiderling, C.; Tuladhar, P. S.; Jamieson, F.; Jenekhe, S. A.; Durrant, J. R. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (26), 3286–3298.
- (41) Poelking, C.; Tietze, M.; Elschner, C.; Olthof, S.; Hertel, D.; Baumeier, B.; Würthner, F.; Meerholz, K.; Leo, K.; Andrienko, D. *Nat. Mater.* **2014**, *14* (4), 434–439.
- (42) Peters, C. H.; Sachs-Quintana, I. T.; Mateker, W. R.; Heumueller, T.; Rivnay, J.; Noriega, R.; Bailey, Z. M.; Hoke, E. T.; Salleo, A.; McGehee, M. D. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (5), 663–668.
- (43) Van Franeker, J. J.; Turbiez, M.; Li, W.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6229.
- (44) Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (7), 1867–1888.
- (45) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (4), 1324–1338.
- (46) Westacott, P.; Tumbleston, J. R.; Shoaee, S.; Fearn, S.; Bannock, J. H.; Gilchrist, J. B.; Heutz, S.; deMello, J.; Heeney, M.; Ade, H.; Durrant, J.; McPhail, D. S.; Stingelin, N. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (9), 2756.

## Chapitre 4

# Polymères à base de quinoxaline et de carbazole : synthèse, caractérisation et propriétés photovoltaïques

## 1. Introduction

Les polymères à base de quinoxaline et de dibenzosilole présentés dans les chapitres 2 et 3 ont montré de bonnes propriétés photovoltaïques. Le polymère PDBS-TQx possède une densité de courant en court-circuit ( $J_{SC}$ ) élevée ( $9,72 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et une tension en circuit ouvert ( $V_{OC}$ ) de  $0,85 \text{ V}$ . La première stratégie pour augmenter la densité de courant a été d'améliorer la capacité d'absorption de la lumière des polymères. Ainsi, des substituants bithiophènes et terthiophènes ont été ajoutés sur la quinoxaline pour donner les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx. En dispositifs photovoltaïques ces polymères à large bande interdite ont permis d'atteindre des  $V_{OC}$  allant jusqu'à  $0,94 \text{ V}$  en combinaison avec le PC<sub>71</sub>BM et  $1,05 \text{ V}$  en combinaison avec l'IC<sub>61</sub>BA, mais des valeurs de  $J_{SC}$  plus faibles qu'avec le PDBS-TQx ont été obtenues avec ces deux polymères. Ces densités de courant plus faibles peuvent en partie s'expliquer par des mobilités des porteurs de charges plus faibles. Pour augmenter les valeurs de densités de courant des dispositifs photovoltaïques, la stratégie employée dans ce chapitre a été de modifier la partie riche en électrons, dibenzosilole, pour améliorer les mobilités des porteurs de charges.

Dans la littérature, les dérivés du carbazole utilisés en tant qu'unité riche en électrons ont permis la conception de polymères « donneur-accepteur » avec de bonnes propriétés photovoltaïques. Quelques exemples de polymères comportant l'unité carbazole sont présentés sur la figure 1. En dispositifs photovoltaïques ces polymères peuvent conduire à des  $V_{OC}$  autour de  $0,9 \text{ V}$  et des valeurs de  $J_{SC}$  jusqu'à  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .<sup>1-3</sup>

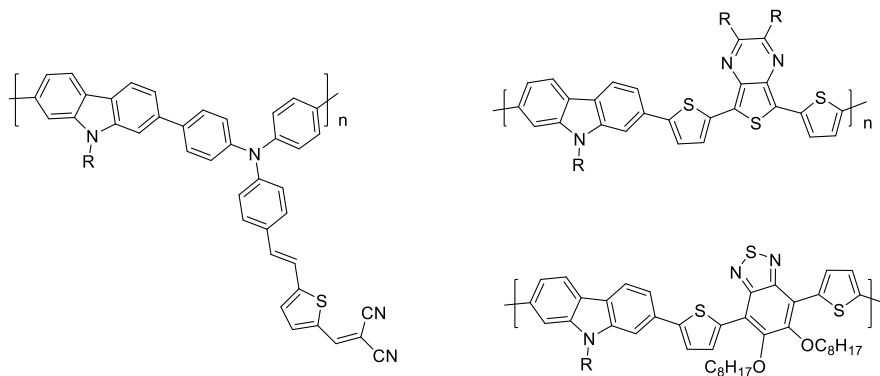


Figure 1 : Exemples de polymères avec des unités carbazole.

Le polymère à base de carbazole le plus connu et le plus performant est le poly(2,7-carbazole-*alt*-dithienylbenzothiadiazole), couramment appelé PCDTBT, il est représenté sur la figure 2. L'azote présent sur le cycle ponté permet d'augmenter la densité électronique de l'unité carbazole et donc d'augmenter légèrement le niveau HOMO, localisé à  $-5,5 \text{ eV}$ , tout en augmentant les propriétés de transport du polymère.<sup>4</sup> Ainsi le polymère PCDTBT atteint des efficacités de  $7,94 \%$  avec une  $J_{SC}$  de  $14,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une  $V_{OC}$  de  $0,9 \text{ V}$  en dispositif photovoltaïque de surface active  $0,12 \text{ cm}^2$ .<sup>5</sup>

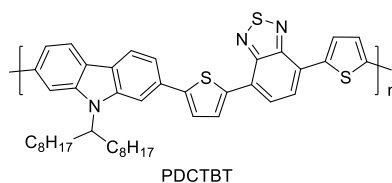


Figure 2 : Structure du polymère PCDTBT.

Pour résoudre les problèmes de solubilité du PCDTBT qui possède déjà deux chaînes octyles sur l'azote du carbazole, une chaîne alkoxy a été introduite sur l'unité carbazole, ces deux nouveaux polymères ont récemment été publiés par le groupe du professeur Masashi Kijima et sont représentés sur la figure 3.<sup>6</sup>

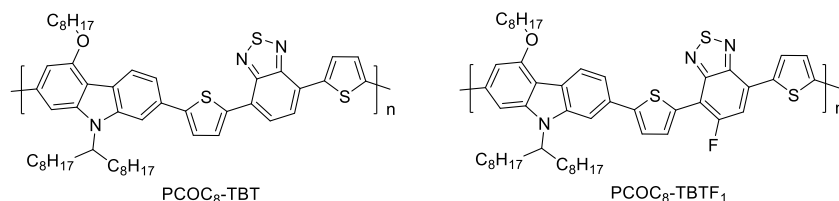


Figure 3 : Structure des polymères PCOC<sub>8</sub>-TBT et PCOC<sub>8</sub>-TBTF<sub>1</sub>.

En dispositifs photovoltaïques de surface active 0,10 cm<sup>2</sup>, le polymère PCOC<sub>8</sub>-TBT atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 4,1 % avec une J<sub>SC</sub> de 9,9 mA.cm<sup>-2</sup>, une V<sub>OC</sub> de 0,83 V et un FF de 0,48. De nombreux exemples de la littérature montrent que l'introduction du fluor permet d'abaisser le niveau HOMO du polymère.<sup>7-9</sup> Au contraire, l'ajout de fluor sur le polymère PCOC<sub>8</sub>-TBTF<sub>1</sub> augmente le niveau HOMO ce qui réduit la V<sub>OC</sub> des dispositifs photovoltaïques autour de 0,66 V. Cependant, la J<sub>SC</sub> du dispositif est améliorée jusqu'à 14,8 mA.cm<sup>-2</sup> ce qui permet d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïque de 4,5 %.

Dans la littérature, plusieurs exemples de polymères à base de carbazole et de quinoxaline ont été étudiés, mais, la plupart possède des substituants phényles sur la quinoxaline. Des rendements de conversion photovoltaïque allant de 1,7 à 4 % sont obtenus.<sup>10-13</sup> Un seul polymère combine une unité carbazole avec une unité quinoxaline substituée par des groupements thiophènes et donne un rendement de conversion photovoltaïque de 3,5 %.<sup>14</sup>

Dans le cadre d'une collaboration avec le professeur Masashi Kijima et avec le doctorant Kosuke Shibasaki de l'université de Tsukuba, l'unité riche en électrons dibenzosilole a été remplacée par l'unité alkoxy-carbazole dans le but d'augmenter les mobilités des porteurs de charges des polymères et par conséquent les J<sub>SC</sub> des dispositifs photovoltaïques. A l'issue de cette collaboration trois nouveaux polymères ont été synthétisés, analogues de PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx, ces polymères à base de quinoxaline et de carbazole sont présentés sur la figure 4.

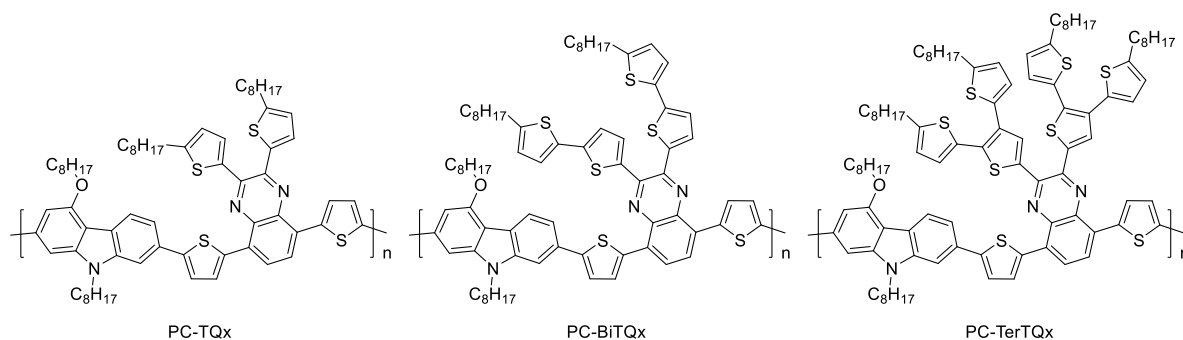


Figure 4 : Polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.



## 2. Etudes des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx

### a) Synthèse du monomère carbazole

Les voies de synthèses des unités quinoxalines ont été décrites dans le chapitre 3, seule la voie de synthèse de l'unité carbazole sera décrite dans ce chapitre. Cette synthèse a été réalisée en collaboration avec Kosuke Shibasaki lors de sa visite au CEA de Grenoble, elle est décrite sur la figure 5. Les quatre premières étapes de synthèse ont été inspirées de précédents travaux réalisés à l'université de Tsukuba.<sup>6</sup>

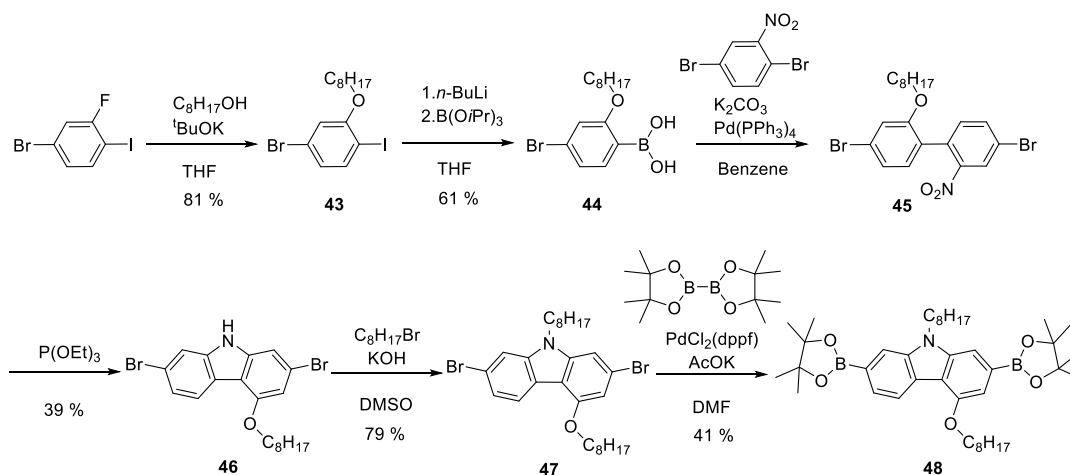


Figure 5 : Voie de synthèse du monomère carbazole.

La substitution nucléophile du 2-fluoro-4-bromoiodobenzène par le 1-octanol en présence de tert-butylate de potassium conduit au 4-bromo-1-iodo-2-(octyloxy)benzène (**43**). La lithiation du composé **43** suivie d'une addition sur le triisopropyl borate permet d'obtenir l'acide (4-bromo-2-(octyloxy)phenyl)boronique (**44**). Le couplage de Suzuki du composé **44** avec le 2,5-dibromonitrobenzène donne le 4,4'-dibromo-2-nitro-2'-(octyloxy)-1,1'-biphényle (**45**) qui est immédiatement cyclisé en présence de triéthylphosphite pour donner le 2,7-dibromo-4-(octyloxy)-9H-carbazole (**46**). L'alkylation sur l'azote du composé **46** pour donner le 2,7-dibromo-9-octyl-4-(octyloxy)-9H-carbazole (**47**) est réalisée par le 1-bromo-octane dans le DMSO en présence d'hydroxyde de potassium. Le monomère 9-octyl-4-(octyloxy)-2,7-bis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**48**) est obtenu par diborylation du composé **47**.

### b) Synthèse et purification des polymères

L'unité carbazole a été copolymérisée avec les unités quinoxalines dibromées substituées par des groupements thiophènes, bithiophènes ou terthiophènes. Trois polymères ont été synthétisés par couplage de Suzuki selon les procédures décrites dans le chapitre 2. Les voies de synthèses des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont présentées sur la figure 6.

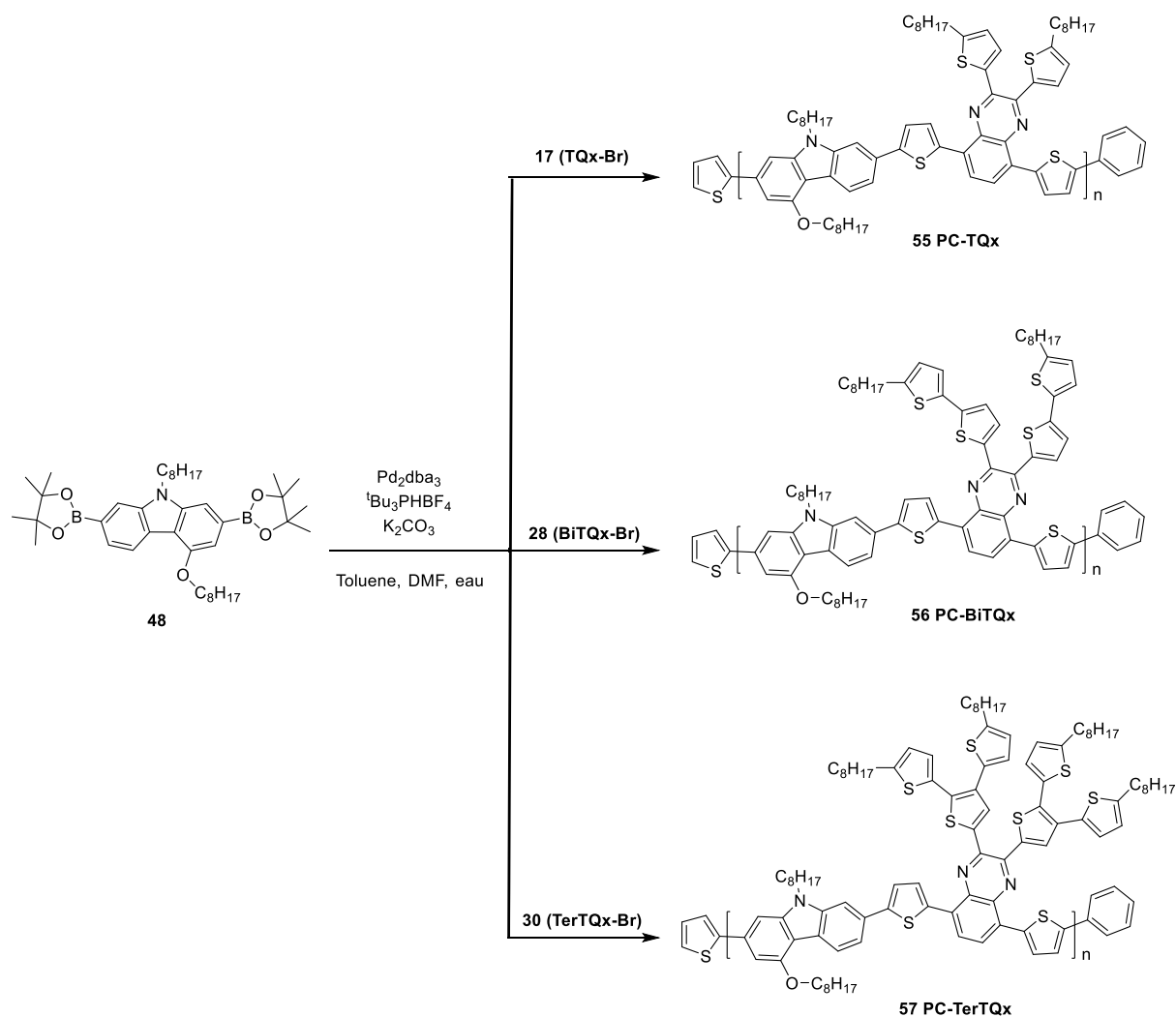


Figure 6 : Voie de synthèses des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.

Les polymérisations ont été réalisées dans un mélange toluène/DMF pendant 28 heures. Pour éviter la précipitation du polymère PC-TQx au cours de la polymérisation, du toluène a été ajouté. Cet ajout n'a pas été nécessaire dans le cas des polymères PC-BiTQx et PC-TerTQx. Les polymérisations sont ensuite stoppées par ajouts successifs d'acide phénylboronique et de 2-bromothiophène, puis précipitation dans du méthanol. Les polymères sont ensuite purifiés par chélation et fractionnés par Soxhlet en utilisant la séquence de solvants : cyclohexane, chloroforme. Pour le polymère PC-TerTQx aucune fraction chloroforme n'a pu être récoltée. Les différentes fractions sont précipitées dans le méthanol, filtrées puis séchées sous vide. Les paramètres macromoléculaires (masses molaires moyenne en nombre ( $M_n$ ), masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ), indice de polydispersité ( $I_p$ ), degré de polymérisation ( $DP_n$ )) des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont regroupés dans le tableau 1.

Polymère	Fraction	$M_n$ (kg.mol <sup>-1</sup> eq. PS)	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> eq. PS)	$I_p$	$DP_n$
PC-TQx	CHCl <sub>3</sub>	21,3	44,7	2,1	20
PC-BiTQx	CHCl <sub>3</sub>	5,6	6,3	1,1	4
PC-TerTQx	Cyclohexane	3,8	3,9	1,0	2

Tableau 1 : Paramètres macromoléculaires des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx déterminés par SEC dans le CHCl<sub>3</sub> en utilisant le polystyrène comme étalon.

Le polymère PC-TQx présente une  $M_n$  de 21,3 kg.mol<sup>-1</sup> avec un indice de polydispersité de 2,1. Les polymères PC-BiTQx et PC-TerTQx présentent des  $M_n$  de 5,6 kg.mol<sup>-1</sup> et de 3,8 kg.mol<sup>-1</sup> ce qui correspond à des degrés de polymérisation très faibles ; 4 pour le PC-BiTQx et 2 pour le PC-TerTQx ce qui correspond donc à la formation d'oligomères. La présence de dimères dans le cas du PC-TerTQx a pu être confirmée par RMN. Les mêmes caractéristiques que lors de la polymérisation avec le dibenzosilole décrites dans le chapitre 3 sont observées : plus le nombre de thiophènes sur la quinoxaline augmente et plus le  $DP_n$  est faible. Cet effet est cependant exacerbé avec le carbazole.

Les  $M_n$  des polymères à base de carbazole sont 2 à 3 fois inférieures à celles de leurs analogues à base de dibenzosilole. Dans les mêmes conditions de polymérisation l'unité carbazole semble ralentir la vitesse de polymérisation ou augmenter les réactions de terminaisons par rapport à l'unité dibenzosilole. Une étude approfondie par HPLC sur la pureté des réactifs dibenzosilole et carbazole pourrait apporter un éclairage supplémentaire et des explications quant aux différences observées.

### c) Caractérisation photo-physique

Les caractéristiques optiques des polymères PDBS-TQx, PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx avaient montré une chute de l'absorption de la bande à transfert de charge interne (ICT) lorsque les substituants thiophènes étaient remplacés par les substituants bithiophènes et terthiophènes. Pour observer si cet effet est conservé après remplacement du dibenzosilole par le carbazole, les propriétés optiques des polymères ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-visible et de la spectroscopie de fluorescence. Les spectres d'absorption UV-visible des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en solution dans le chloroforme sont représentés sur la figure 7, les spectres d'émission de fluorescence en solution dans le chloroforme sont présentés sur la figure 8, leurs données spectroscopiques sont regroupées dans le tableau 2.

Les spectres d'absorption des polymères avant normalisation montrent une première bande autour de 400 nm pour les polymères PC-TQx et PC-BiTQx de même intensité pour des concentrations identiques. Pour le polymère PC-TerTQx deux bandes apparaissent plus intenses, la première à 350 nm et la seconde à 400 nm. Cependant, la concentration du polymère est plus élevée dans cette solution. Pour le polymère PC-TQx une bande est présente autour de 570 nm. Cette bande est très faible pour les polymères PC-BiTQx et PC-TerTQx.

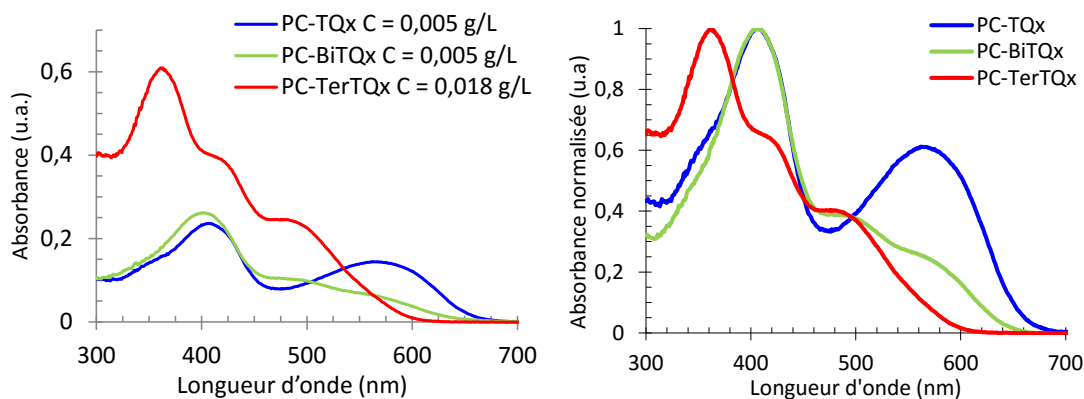


Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en solution dans le chloroforme.

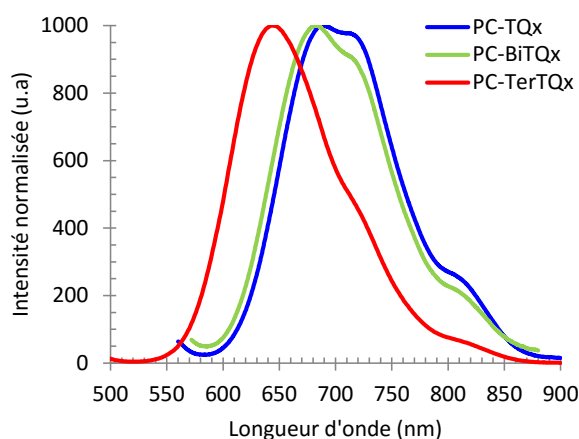


Figure 8 : Spectres d'émission de fluorescence des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en solution dans le chloroforme.

La suite de l'étude a été réalisée sur les spectres d'absorption normalisés. Le polymère PC-TQx présente un premier maximum d'absorption à 406 nm correspondant aux transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des différents cycles aromatiques et un deuxième maximum à 564 nm plus large qui correspond au transfert de charge interne entre l'unité riche en électrons carbazole et l'unité pauvre en électrons quinoxaline.<sup>15</sup> Le PC-TQx possède le même maximum d'absorption de la bande  $\pi$ - $\pi^*$  que son analogue à motif dibenzosilole PDBS-TQx, par contre la bande à transfert de charge subit un effet bathochrome de 18 nm et une diminution d'intensité, 0,6 u.a. contre 0,8 u.a.

Le premier maximum d'absorption du polymère PC-BiTQx se situe à 406 nm similairement à celui du polymère PC-TQx. Deux épaulements sont ensuite visibles à 494 nm et à 561 nm mais ils sont de faibles intensités. Le pic à 494 nm peut correspondre aux groupements bithiophènes. L'épaulement à 561 nm peut correspondre à un transfert de charge entre l'unité riche en électrons et l'unité pauvre en électrons, il est de plus faible intensité que pour le PDBS-BiTQx car les longueurs de chaînes du polymère PC-BiTQx sont 2,5 fois plus courtes que celles du PDBS-BiTQx.

Le premier maximum d'absorption du polymère PC-TerTQx a un effet hypsochrome de 45 nm par rapport au PC-BiTQx et de 57 nm par rapport à son analogue PDBS-TerTQx. De même que pour le PC-BiTQx deux épaulements sont visibles à 417 nm et à 480 nm mais de plus fortes intensités et fortement décalés vers les plus faibles longueurs d'ondes. Pour le polymère PC-TerTQx la faible intensité de la bande autour de 560 nm semble indiquer qu'aucun transfert de charge n'a lieu

lorsque le polymère est en solution. La très forte diminution de l'intensité de la bande à transfert de charge peut logiquement s'expliquer par le plus faible degré de polymérisation du polymère PC-TerTQx.

Les spectres de fluorescence des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx présentent des maxima d'intensité à des longueurs d'ondes d'émission de 687 nm, 682 nm et de 643 nm respectivement. Les épaulements à 715 nm et 810 nm sont des artefacts de mesures dus à l'appareil utilisé.

Polymère	$\lambda_{\max, \text{solution}}$ (nm)		$\lambda_{\max, \text{film}}$ (nm)		$\lambda_{\max, \text{émission}}$ (nm)	$\lambda_{\text{offset}}$ (nm)	$E_{g, \text{optique}}$ (eV)
PC-TQx	406	564	416	602	687	685	1,81
PC-BiTQx	406	494 561	410	583	682	698	1,78
PC-TerTQx	362	417 480	362	498	643	643	1,96

Tableau 2 : Données spectroscopiques UV-visible des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en solution dans le chloroforme à 0,01 g.L<sup>-1</sup> et en film.

Les analyses par spectroscopie UV-visible ont été réalisées sur des films de polymères déposés sur un substrat de verre à partir de solution à 10 g.L<sup>-1</sup> dans le chlorobenzène. Les spectres d'absorption UV-Visible des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sous forme de film sont représentés sur la figure 9 et les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

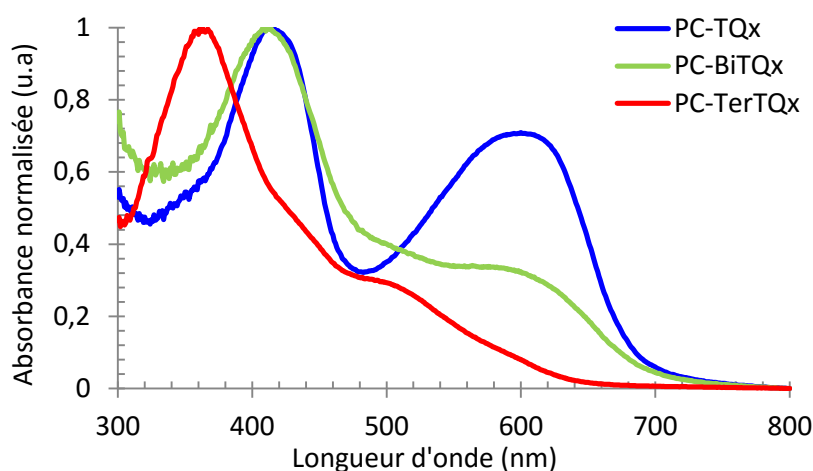


Figure 9 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en film.

A l'état solide le polymère PC-TQx présente un spectre d'absorption similaire à celui obtenu en solution. La bande correspondant aux transitions  $\pi$ -  $\pi^*$  est décalée de 10 nm et celle correspondant à l'ICT est décalée de 38 nm vers les plus hautes longueurs d'ondes, de plus son intensité augmente légèrement, ce qui peut être le signe d'une augmentation d'interactions de type  $\pi$ -stacking à l'état solide. La largeur de bande interdite optique du polymère PC-TQx est de 1,81 eV, soit 0,16 eV de moins que celle de son analogue PDBS-TQx.

Le premier maximum d'absorption du polymère PC-BiTQx est décalé de 4 nm vers les plus hautes longueurs d'ondes. Le deuxième épaulement présent en solution subit un effet bathochrome de 22 nm et devient un maximum d'absorption avec une augmentation d'intensité qui reste cependant plus faible que dans le cas du PDBS-BiTQx. Cette augmentation d'intensité peut s'expliquer par la plus grande organisation du polymère PC-BiTQx en film qu'en solution ce qui augmente les

interactions de  $\pi$ -stacking et donc augmente le transfert de charge entre les parties riches en électrons et les parties pauvres en électrons du polymère. La largeur de bande interdite du polymère PC-BiTQx est de 1,78 eV. Avec un pied de bande à environ 700 nm les polymères PC-TQx et PC-BiTQx absorbent sur un plus grand domaine que leurs analogues PDBS-TQx et PDBS-BiTQx et peuvent se classer dans la catégorie des polymères à largeur de bande interdite intermédiaire.<sup>16,17</sup>

A l'état solide, le premier maximum du polymère PC-TerTQx n'est pas décalé. Les deux épaulements présents sur le spectre d'absorption en solution diminuent d'intensité et ne sont plus que faiblement visibles lorsque le polymère est déposé en film. Le deuxième épaulement est décalé de 18 nm vers les plus hautes longueurs d'ondes. Le pied de bande du polymère PC-TerTQx est décalé de 600 nm à 643nm lorsque le polymère est déposé en film, ce qui correspond à une largeur de bande interdite de 1,96 eV. La faible absorption à 600 nm du PC-TerTQx laisse supposer un faible transfert de charge entre l'unité riche en électrons et l'unité pauvre en électrons qui peut être dû à la plus faible longueur de chaîne du polymère et au fort encombrement stérique provoqué par les groupements terthiophènes, ce qui aurait tendance à espacer les chaînes  $\pi$ -conjuguées.

#### d) Caractérisation électrochimique

Les positions des niveaux énergétiques HOMO et LUMO de chaque polymère ont été déterminées par voltampérométrie cyclique en film en utilisant une électrode de référence Ag/AgCl. Plus de détails ont été donnés dans le chapitre 2 et dans la partie expérimentale. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères ont été calculés en utilisant les formules suivantes:<sup>18</sup>

$$E_{\text{HOMO}} = - (E_{\text{oxydation}} + 4,38) \text{ eV}$$

$$E_{\text{LUMO}} = - (E_{\text{réduction}} + 4,38) \text{ eV}$$

Les courbes de voltampérométrie cyclique d'oxydation et de réduction des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont représentées sur la figure 10, les résultats sont regroupés dans le tableau 3.

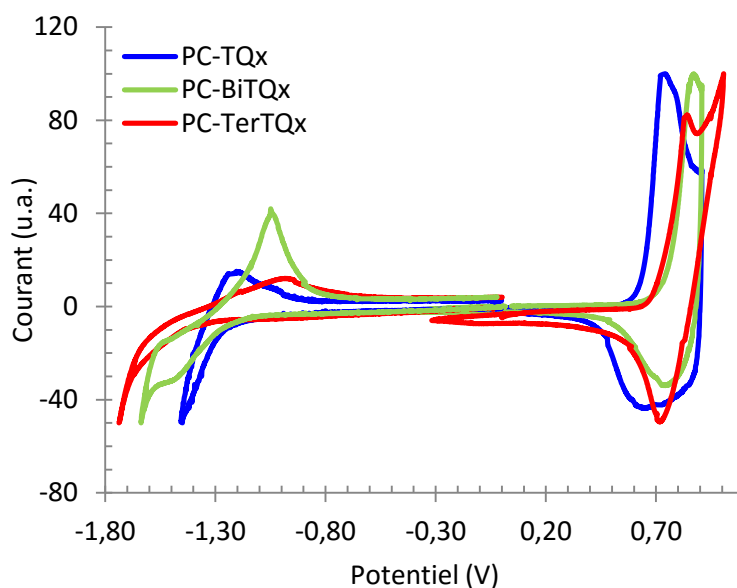


Figure 10 : Voltampérogrammes des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en film mesurés avec une solution de 0,1 M de  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  dans l'acétonitrile à une vitesse de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Polymères	$E_{\text{oxydation vs Ag/AgCl}}$ (V)	$E_{\text{réduction vs (Ag/AgCl)}}$ (V)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$E_{g,\text{électrochimie}}$ (eV)
PC-TQx	0,64	-1,45	-5,02	-2,93	2,09
PC-BiTQx	0,76	-1,24	-5,14	-3,14	2,00
PC-TerTQx	0,73	-1,33	-5,11	-3,05	2,06

Tableau 3 : Caractéristiques électrochimiques et niveaux énergétiques des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.

Le polymère PC-TQx a un potentiel d'oxydation de 0,64 V et donc un niveau énergétique HOMO situé à -5,02 eV. Le remplacement de l'unité riche en électrons dibenzosilole par l'unité carbazole a permis d'augmenter le niveau énergétique HOMO du polymère PC-TQx de 0,3 eV, ce qui peut s'expliquer par une plus grande densité électronique de l'unité carbazole.<sup>4</sup> Le potentiel de réduction du polymère PC-TQx diminue de 0,18 V, par rapport à son analogue PDBS-TQx, pour atteindre -1,45 V. Le niveau énergétique de l'orbitale LUMO du polymère PC-TQx atteint à -2,93 eV.

L'introduction des substituants bithiophènes sur la quinoxaline du polymère PC-BiTQx permet d'augmenter le potentiel d'oxydation à 0,76 V et le potentiel de réduction à -1,24 V. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO diminuent donc à -5,14 eV et -3,14 eV. Cette diminution a également été observée sur son analogue à motif dibenzosilole PDBS-BiTQx dans le chapitre 3 et peut être attribuée à l'augmentation de la gêne stérique induite par les groupements bithiophènes qui augmentent les distances interchaînes à l'état solide et donc défavorisent le recouvrement orbitalaire.<sup>19</sup>

L'ajout des substituants terthiophènes devraient augmenter encore les potentiels d'oxydation et de réduction du polymère PC-TerTQx à cause de l'encombrement stérique. Cependant ces potentiels diminuent légèrement à 0,73 V pour l'oxydation et à -1,33 V pour la réduction. Ceci entraîne l'augmentation des niveaux énergétiques du polymère PC-TerTQx à -5,11 eV pour la HOMO et -3,05 eV pour la LUMO. Cette augmentation des niveaux énergétiques des orbitales frontières du polymère PC-TerTQx pourrait être provoquée par les plus petites longueurs de chaînes du polymère qui auraient plus de facilité à s'organiser entre elles et donc à créer des interactions favorables à un empilement des orbitales.

Les niveaux énergétiques HOMO des polymères à base de carbazole se situent autour de -5,1 eV et les niveaux LUMO se situent entre -2,9 eV et -3,14 eV alors que les niveaux énergétiques HOMO de leurs analogues à motifs dibenzosilole se situent en dessous de -5,3 eV et les niveaux énergétiques LUMO se situent entre -3,11 eV et -3,30 eV. L'augmentation des niveaux énergétiques HOMO et LUMO provoquée par le remplacement du dibenzosilole par l'unité carbazole plus riche en électrons est observée sur tous les polymères.

Le diagramme d'énergie des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx est représenté figure 11.

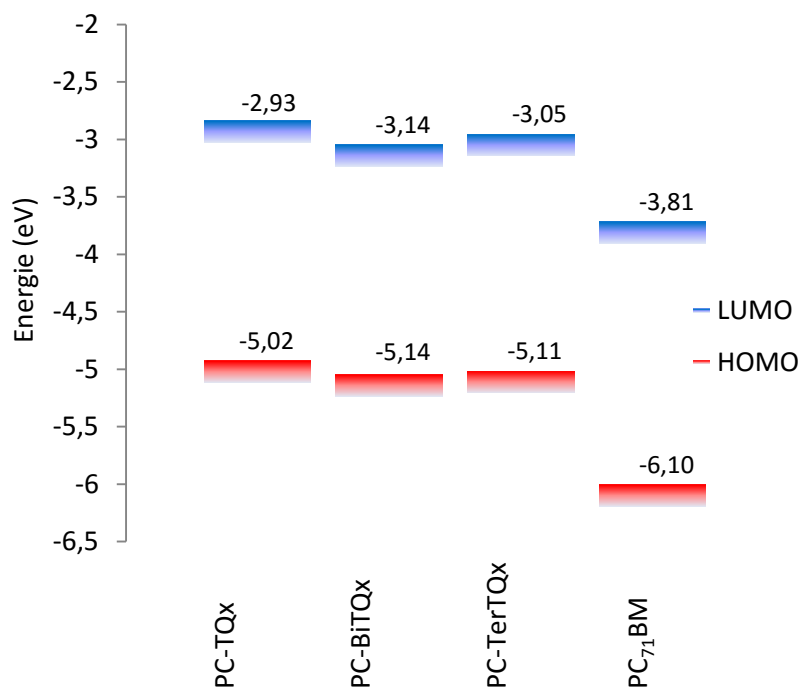


Figure 11 : Diagramme d'énergie des orbitales HOMO et LUMO des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.

Tous les polymères présentent des niveaux énergétiques HOMO inférieurs à -5,0 eV, ce qui devrait les rendre stables à l'air.<sup>20</sup> Mais tous ces polymères à motif carbazole possèdent également des niveaux énergétiques HOMO plus hauts que leurs analogues à motif dibenzosilole, en conséquence des  $V_{oc}$  plus faibles sont attendues en dispositifs photovoltaïques.<sup>21,22</sup>

#### e) Calculs théoriques

Pour comprendre l'influence de l'unité riche en électrons carbazole, des calculs théoriques ont été réalisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode hybride B3LYP. Les chaînes alkyles et alkoxyles ont été remplacées par des groupements méthyles et méthoxyles respectivement et une seule unité de répétition a été utilisée pour simplifier les calculs. La géométrie des unités PC-TQx et PC-BiTQx ont été déduites des données des monomères TQx et BiTQx obtenues par diffraction des rayons-X sur les monocristaux puis optimisées par DFT. La géométrie optimale de l'unité PC-TerTQx a été calculée par DFT. Ensuite, la méthode hybride B3LYP a permis de déterminer la distribution de densité électronique au sein de chaque molécule puis de déterminer les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales frontières des molécules. Les distributions de densité électronique des niveaux énergétiques HOMO et LUMO calculées des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont représentées sur la figure 12. Les valeurs des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des polymères calculés par DFT sont regroupées dans le tableau 4, elles sont comparées aux valeurs mesurées précédemment par voltampérométrie cyclique.



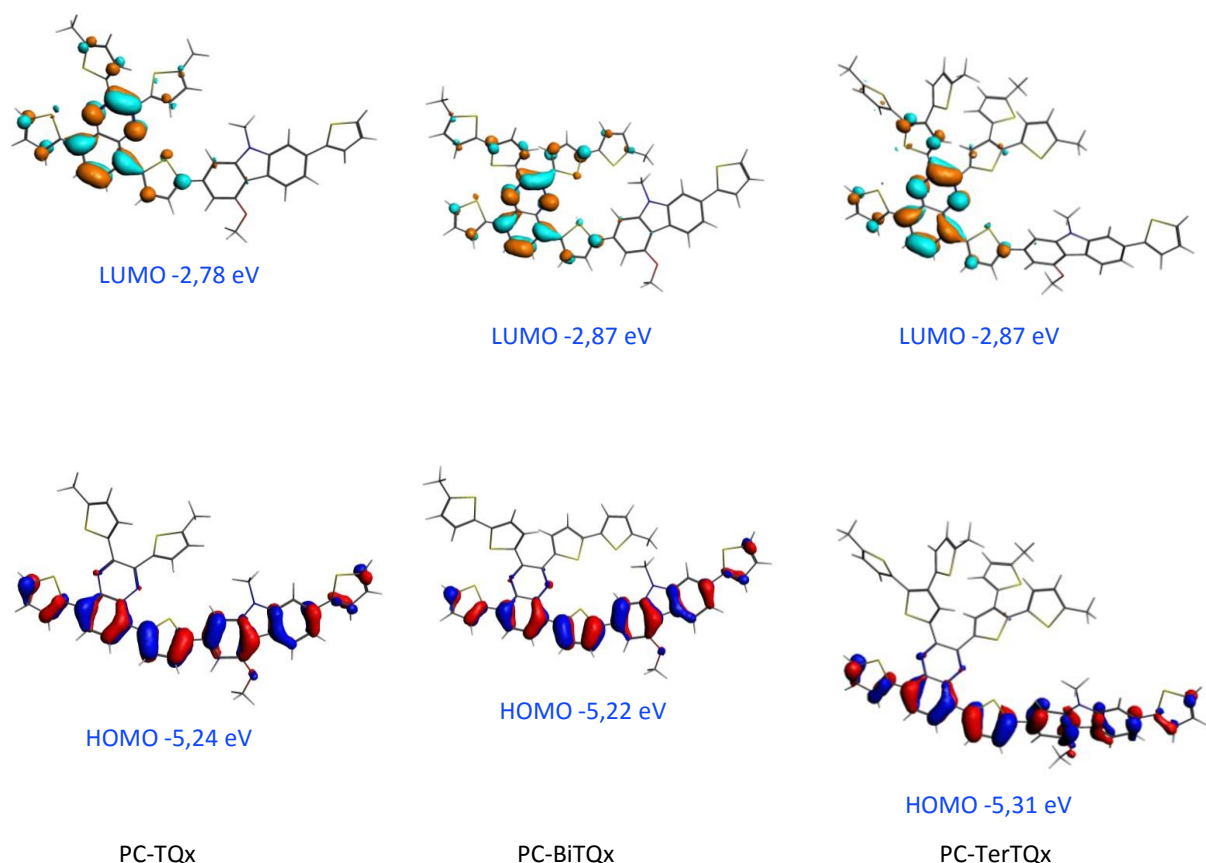


Figure 12 : Distribution des densités électroniques des orbitales HOMO et LUMO des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.

Polymères	$E_{\text{HOMO CV}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO CV}}$ (eV)	$E_{\text{HOMO DFT}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO DFT}}$ (eV)
PC-TQx	-5,02	-2,93	-5,24	-2,78
PC-BiTQx	-5,14	-3,14	-5,22	-2,87
PC-TerTQx	-5,11	-3,05	-5,31	-2,87

Tableau 4 : Niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx calculés par DFT et mesurés par voltampérométrie cyclique.

Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont très proches de ceux trouvés précédemment pour leurs analogues à motifs dibenzosilole, un écart maximal de 0,03 eV est observé. Les polymères PC-TQx et PC-BiTQx présentent des niveaux énergétiques HOMO de -5,24 eV et -5,22 eV ce qui est très légèrement supérieur à ceux obtenus pour leurs analogues PDBS-TQx et PDBS-BiTQx. Ces résultats semblent cohérents avec les mesures effectuées par électrochimie. Cependant compte tenu de la proximité des mesures et des incertitudes de chaque méthode il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse.

Néanmoins la DFT permet d'apporter des renseignements sur la localisation de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO. Comme il a été vu dans le chapitre 3 avec les polymères à motif dibenzosilole, la densité électronique de l'orbitale LUMO est localisée sur la partie pauvre en électrons quinoxaline, avec une plus grande délocalisation apportée par les substituants bithiophènes du polymère PC-BiTQx engendrée par la planéité des groupements bithiophènes et de la quinoxaline. La grande désorganisation des groupements terthiophènes provoquée par

l'encombrement stérique observée dans le cas du polymère PDBS-TerTQx est aussi vraie dans le cas du polymère PC-TerTQx.

La principale différence entre les polymères à motif carbazole et les polymères à motif dibenzosilole s'observent sur la densité électronique de l'orbitale HOMO. Même si la densité électronique de l'orbitale HOMO des trois polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx est délocalisée sur tous les cycles aromatiques de la chaîne principale, le remplacement du silicium par l'azote permet de relocaliser l'orbitale HOMO sur les deux cycles benzènes de l'unité riche en électrons carbazole. Le substituant alkoxy contribue également à cet effet.

#### f) Organisation structurale

Les modélisations des unités de répétition obtenues par DFT semblent indiquer une structure plane pour les polymères PC-TQx et PC-BiTQx. Au contraire, les substituants terthiophènes du polymère PC-TerTQx semblent se positionner perpendiculairement à la chaîne  $\pi$ -conjuguée principale comme déjà vu précédemment. Les distances de  $\pi$ -stacking devraient être modifiées en fonction de la nature des substituants. De plus, l'ajout d'une chaîne alkoxy sur le carbazole pourrait augmenter la distance entre les chaînes  $\pi$ -conjuguées principales séparées par les chaînes alkyles. A l'inverse, l'introduction d'une chaîne linéaire sur l'azote du carbazole au lieu de deux chaînes linéaires avec une géométrie tétragonale sur le silicium du dibenzosilole pourrait diminuer les distances de  $\pi$ -stacking entre les cycles aromatiques.

Pour vérifier ces hypothèses, des mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des films de polymères déposés sur un substrat de silicium par Kosuke Shibasaki à l'université de Tsukuba. Les diffractogrammes obtenus sur les polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont représentés sur la figure 13, leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 5.

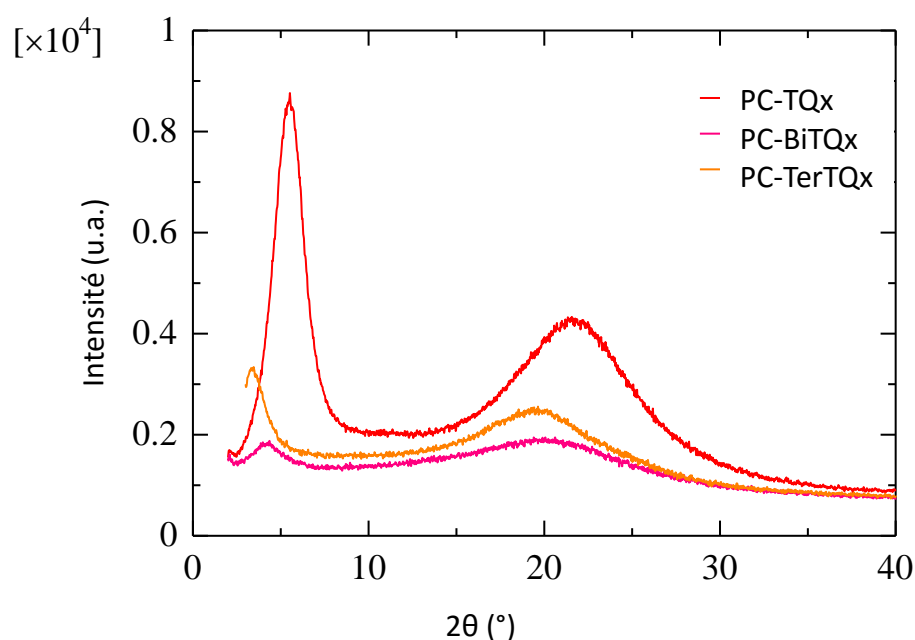


Figure 13 : Spectres de diffraction des rayons X des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx en film sur un substrat de silicium.

Polymères	Angle 2θ (°)	Distance (Å)
PC-TQx	5,52	15,9
	21,6	4,10
PC-BiTQx	4,22	20,9
	20,0	4,42
PC-TerTQx	3,39	26,0
	19,6	4,52

Tableau 5 : Positions angulaires des pics de Bragg et distances périodiques correspondantes mesurées pour les polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx obtenues par diffraction des rayons X en film sur un substrat de silicium.

Les trois polymères présentent les mêmes profils de diffraction avec un premier pic de Bragg entre 3° et 6° (15 et 26 Å) qui correspond à la distance entre les chaînes  $\pi$ -conjuguées principales séparées par les chaînes alkyles.<sup>23,24</sup> Les distances inter-chaînes des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont respectivement de 15,9 Å, 20,9 Å et 26,0 Å. Ces distances sont cohérentes avec la nature des substituants de la quinoxaline ; plus la longueur et l'encombrement stérique des groupements augmentent et plus la distance inter-chaîne augmente.

Les trois polymères présentent également un deuxième pic autour de 20° qui correspond à des distances entre 4,10 Å et 4,52 Å et qui semblent trop élevées pour être attribué à une distance caractéristique de  $\pi$ -stacking entre les cycles aromatiques de la chaîne principale. Ces distances sont typiques des distances de Van der Waals séparant des chaînes aliphatiques, ce qui suggère que dans ces trois polymères les chaînes alkyles sont empilées de manière assez régulière.<sup>25-29</sup>

Les distances sont de 4,10 Å pour le PC-TQx, 4,42 Å pour le PC-BiTQx et 4,52 Å pour le PC-TerTQx ; elles sont du même ordre de grandeur que les distances mesurées dans le cas du PCTTBT (4,4 Å).<sup>30</sup> Dans ce cas, les distances d'interactions de Van der Waals augmentent avec l'encombrement stérique des substituants de la quinoxaline. La plus grande intensité du pic à 4,10 Å pour le polymère PC-TQx peut signifier que pour ce polymère les interactions de Van der Waals n'ont pas d'orientation privilégiée.

Les polymères à motif carbazole ne présentent pas de distances caractéristiques d'interactions de  $\pi$ -stacking, de façon similaire à leurs analogues à motif dibenzosilole. Cependant ils possèdent des interactions de Van der Waals. Ces deux phénomènes peuvent s'expliquer par le remplacement du silicium par l'azote et par l'ajout d'un oxygène dans la chaîne solubilisante du carbazole qui favorise les interactions de Van der Waals et par le remplacement des deux chaînes hexyles du dibenzosilole par des chaînes octyles et octyloxy sur le carbazole plus longues.

Alors que le polymère PDBS-TerTQx présentait deux familles de plans distinctes et une organisation structurale prononcée, le polymère PC-TerTQx semble moins organisé. Il semblerait que les chaînes du polymère soient beaucoup trop courtes pour avoir de bonnes propriétés d'organisation sous forme de film.

#### g) Propriétés de transport

Les analyses structurales ont montré une augmentation de la distance inter chaînes en fonction de l'encombrement stérique des substituants de la quinoxaline. Or une faible distance de  $\pi$ -stacking est généralement nécessaire pour obtenir des mobilités des porteurs de charges élevées. Pour mesurer la mobilité des trous dans les polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx des transistors organiques à effet de champ ont été réalisés en collaboration avec Kosuke Shibasaki à l'université de Tsukuba. Les

valeurs des mobilités des trous des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont regroupées dans le tableau 6.

Polymère	$\mu_{\text{saturation}}$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$V_{\text{TH}}$ (V)
PC-TQx	$2,0 \times 10^{-3}$	3
PC-BiTQx	$2,0 \times 10^{-5}$	2
PC-TerTQx	-	-

Tableau 6 : Caractéristiques en transistor organique à effet de champ des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.

Le polymère PC-TQx présente une mobilité des trous en régime de saturation de  $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est légèrement supérieur à celle du polymère PDBS-TQx. Celle du polymère PC-BiTQx est de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui est également légèrement supérieur à celle de son analogue PDBS-BiTQx. La plus faible mobilité des trous du polymère PC-BiTQx comparé à celle du PC-TQx peut s'expliquer par la plus grande distance inter chaîne observée en diffraction des rayons X et par la plus faible masse molaire moyenne en nombre du polymère et donc une plus faible longueur de conjugaison.<sup>31-33</sup> Le polymère PC-TerTQx n'a pas présenté de caractéristiques de transistors à effet de champ avant recuit. Ce comportement a déjà été observé sur le polymère PDBS-TerTQx et peut être expliqué là aussi, par les plus grandes distances d'empilement observées en diffraction des rayons X et par des encombrements stériques probablement importants engendrant une moins bonne organisation, mais surtout par la masse molaire beaucoup plus faible de ce polymère.

Dans le chapitre 3 les mobilités des trous des polymères à motifs dibenzosilole avaient pu être améliorées après un recuit à 100°C. A l'heure d'écriture du manuscrit les analyses de mobilité des trous après recuit de ces trois polymères à motifs carbazole sont en cours de réalisation.

Comme attendu, le remplacement du dibenzosilole par le carbazole a permis d'augmenter les propriétés de transport des polymères PC-TQx et PC-BiTQx ; dans ce cas les mobilités des trous ont doublé.<sup>4</sup> Ces meilleures mobilités des trous devraient plutôt favoriser la densité de courant des dispositifs photovoltaïques.

### 3. Caractérisations en dispositifs photovoltaïques

#### a) Propriétés photovoltaïques

Les polymères synthétisés possèdent des niveaux énergétiques HOMO et des largeurs de bande optique appropriées pour pouvoir être utilisés en tant que polymères à largeur de bande interdite intermédiaire dans les cellules organiques tandem. Avant de les tester en dispositifs tandem, les polymères ont été testés en cellules organiques simple jonction avec une architecture standard verre / ITO / PEDOT : PSS / Couche active / Calcium / Aluminium représentée sur la figure 16. Sauf lorsque ceci est mentionné, toutes les cellules réalisées ont une surface active de  $0,28 \text{ cm}^2$ .

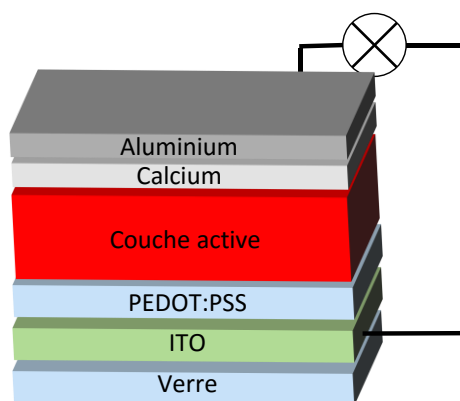


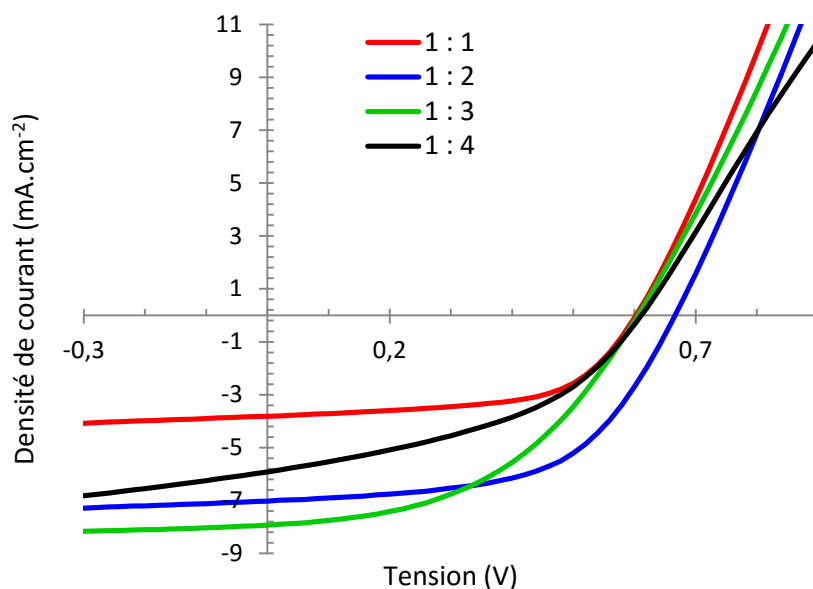
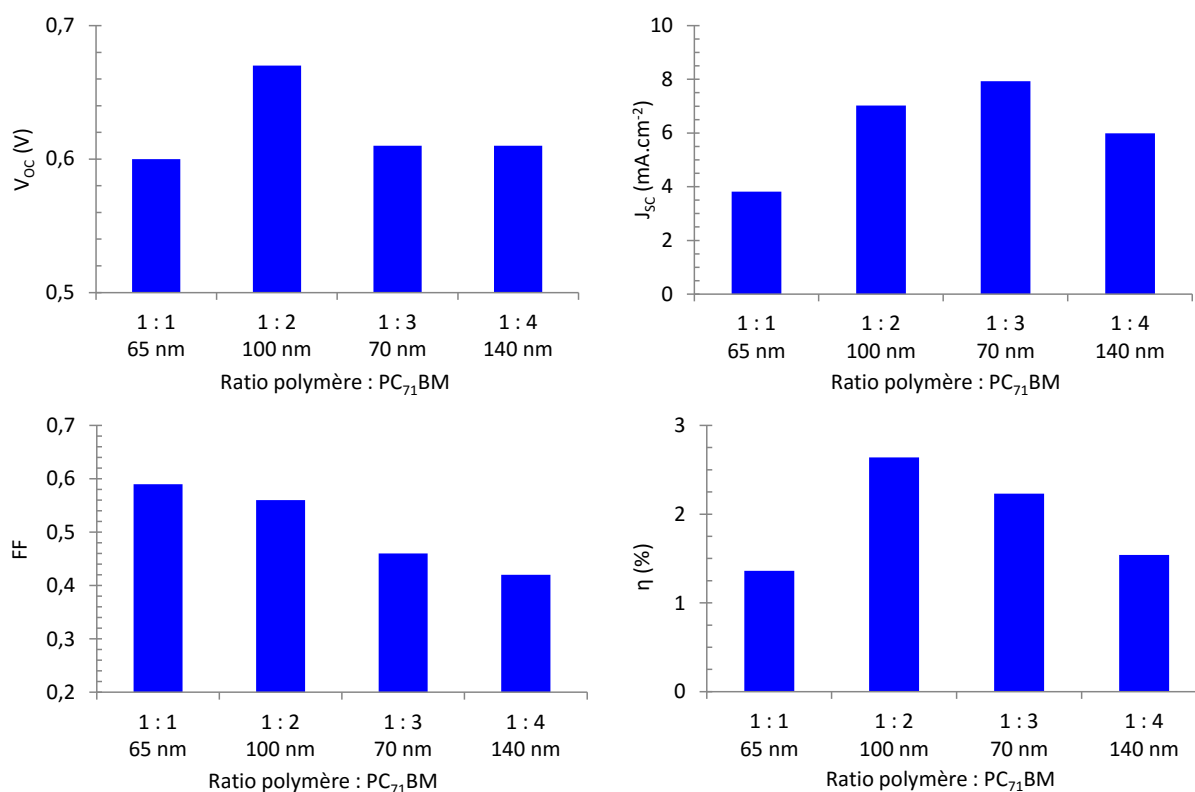
Figure 14 : Architecture standard simple jonction utilisée dans ce travail.

Les polymères ont été testés en combinaison avec le PC<sub>71</sub>BM qui présente l'avantage d'absorber dans le visible. De plus, les polymères à motif carbazole présentent des niveaux énergétiques HOMO supérieurs de 0,3 eV à ceux de leurs analogues à motif dibenzosilole, l'écart entre les niveaux énergétiques HOMO des polymères et du niveau HOMO de l'IC<sub>61</sub>BA est donc augmenté ce qui devrait permettre de diminuer les taux de recombinaisons.<sup>34</sup> L'IC<sub>61</sub>BA a donc été également utilisé car il possède un niveau énergétique LUMO supérieur à celui du PC<sub>71</sub>BM ce qui pourrait donc améliorer les V<sub>oc</sub> des dispositifs photovoltaïques. Les épaisseurs des couches actives ont été mesurées en faisant une rayure sur la couche active puis par AFM en mode topographie.

Dans le chapitre 2 les meilleures performances en dispositif photovoltaïque du polymère PDBS-TQx ont été atteintes grâce à l'utilisation du chlorobenzène en tant que solvant et avec 3 % de 1,8-diiodooctane (DIO) en tant qu'additif.<sup>35-37</sup> Afin de réduire le nombre de paramètres à optimiser, les mêmes conditions de dépôts ont servi pour déposer les couches actives à base de PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx.

- Cellules solaires à base de PC-TQx

Les précédentes études réalisées sur le polymère PDBS-TQx présentées dans le chapitre 2 avaient montré des rendements de conversion photovoltaïque plus élevés lorsque le polymère était mélangé au PC<sub>71</sub>BM avec un ratio 1 : 2. Au contraire, avec les polymères à motifs carbazole PCOC<sub>8</sub>-TBT, PCOC<sub>8</sub>-TBTF<sub>1</sub> et PCDTBT, les ratios polymère : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 4 montrent de manière générale de meilleures performances photovoltaïques.<sup>6,38</sup> Le premier effet étudié sur le polymère PC-TQx a donc été le ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM. Les caractéristiques J-V des dispositifs photovoltaïques à base du polymère PC-TQx sont présentées sur la figure 15. Les caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PC-TQx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM sont présentées sur la figure 16, les résultats sont regroupés dans le tableau 7.


 Figure 15 : Caractéristiques J-V des cellules solaires à base de PC-TQx : PC<sub>71</sub>BM 1 : 1 ; 1 : 2 ; 1 : 3 et 1 : 4.

 Figure 16 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PC-TQx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM.

Couche active	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 1	CB	3 % DIO	65	0,60	3,82	0,59	1,36
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	100	0,67	7,02	0,56	2,64 <sup>(a)</sup>
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	70	0,61	7,93	0,46	2,23 <sup>(b)</sup>
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 4	CB	3 % DIO	140	0,61	5,99	0,42	1,54

 Tableau 7 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PC-TQx en fonction du ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM.

<sup>a</sup>Moyenne sur 2 cellules. <sup>b</sup>Moyenne sur 4 cellules.

Les tensions en circuit ouvert des dispositifs photovoltaïques à base de PC-TQx sont autour de 0,60 V avec un maximum à 0,67 V pour un ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 3. Ces tensions plus faibles que celles trouvées pour le polymère PDBS-TQx peuvent s'expliquer par le plus haut niveau énergétique HOMO du polymère PC-TQX. Les densités de courant de court-circuit des dispositifs photovoltaïques augmentent lorsque le ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM augmente, de 3,82 mA.cm<sup>-2</sup> pour un ratio 1 : 1 à 7,93 mA.cm<sup>-2</sup> pour un ratio 1 : 3 ; ensuite la densité de courant diminue à 5,99 mA.cm<sup>-2</sup> pour un ratio 1 : 4. Les facteurs de forme des dispositifs diminuent lorsque le ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM augmente. La meilleure performance est obtenue pour un ratio PC-TQx : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 2 avec un rendement de conversion maximal de 2,64 %.

Les précédentes études en dispositifs photovoltaïques présentées dans les chapitres 2 et 3 ont montré une forte influence de l'épaisseur de la couche active sur les performances photovoltaïques. Cette étude a également été réalisée sur le mélange PC-TQx : PC<sub>71</sub>BM pour un ratio 1 : 2. Les résultats sont présentés sur la figure 17 et regroupés dans le tableau 8.

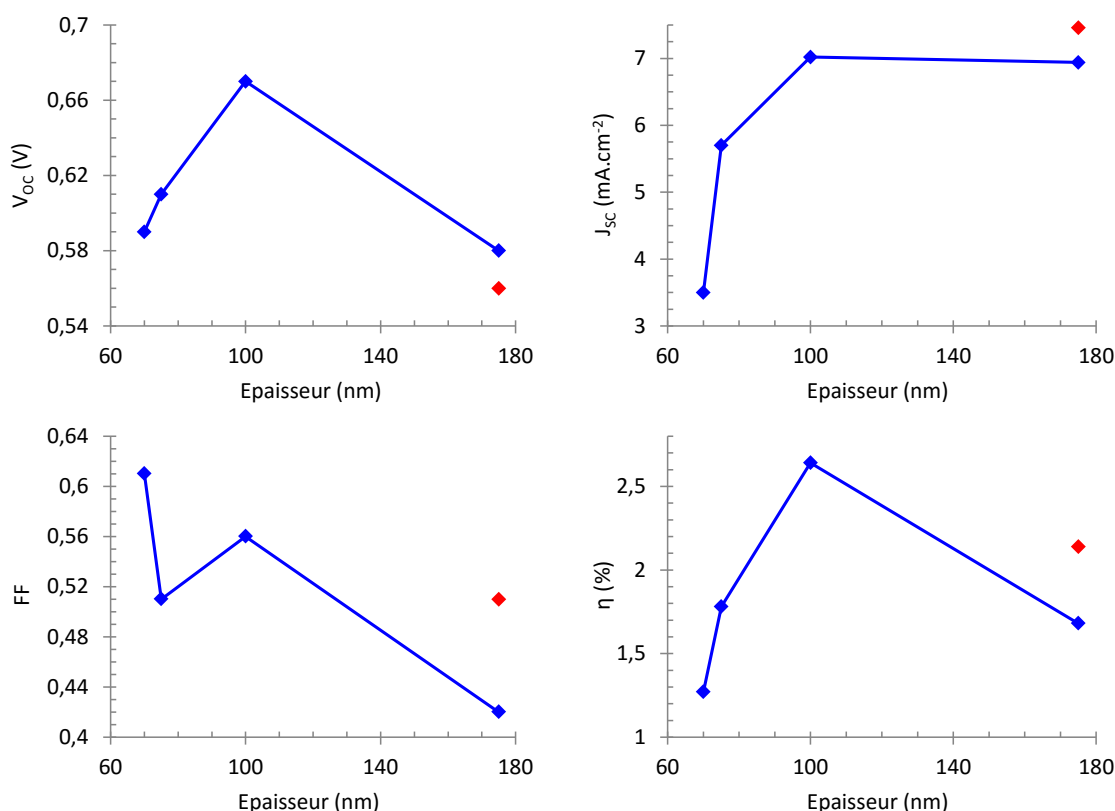


Figure 17 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec un mélange PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM 1 : 2 en fonction de l'épaisseur de la couche active. En rouge après recuit à 100 °C.

Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	70	0,59	3,50	0,61	1,27
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	75	0,61	5,70	0,51	1,78
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	100	0,67	7,02	0,56	2,64
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	175	0,58	6,94	0,42	1,68
PC-TQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	100	175	0,56	7,46	0,51	2,14

Tableau 8 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PC-TQx en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Le changement de concentration en polymère de la solution de dépôt a permis de faire varier l'épaisseur de la couche active de 70 nm à 175 nm. En augmentant l'épaisseur de la couche active la  $V_{OC}$  augmente pour atteindre un maximum de 0,67 V pour une épaisseur de 100 nm. Au-delà, la  $V_{OC}$  diminue à 0,58 V pour une épaisseur de 175 nm. Un recuit à 100°C de ce dispositif fait légèrement baisser la  $V_{OC}$  à 0,56 V.

De même, la densité de courant de court-circuit des dispositifs photovoltaïques augmentent de 3,50 mA.cm<sup>-2</sup> à 7,02 mA.cm<sup>-2</sup> lorsque l'épaisseur de la couche active s'accroît de 70 nm à 100 nm. A 175 nm, la  $J_{SC}$  est légèrement plus faible avec 6,94 mA.cm<sup>-2</sup>, cependant un léger recuit permet de l'améliorer jusqu'à 7,46 mA.cm<sup>-2</sup>. La plus faible densité de courant et le plus faible facteur de forme observés peuvent être liés à une moins bonne morphologie de la couche active provoquant une diminution de la mobilité des porteurs de charges. Après un recuit la morphologie semble s'améliorer ce qui augmente la mobilité des porteurs de charges. L'augmentation de la valeur de  $J_{SC}$  lorsque la couche active s'épaissit peut s'expliquer par une augmentation d'absorption des photons par la couche active et donc une plus grande génération de porteurs de charges.

La plus forte valeur de  $J_{SC}$  obtenue après recuit pour la couche active de 175 nm ne permet pas de compenser la plus faible  $V_{OC}$  de ce dispositif et le rendement de conversion photovoltaïque n'est que de 2,14 %. Le meilleur rendement de conversion photovoltaïque est obtenu pour une épaisseur de couche active de 100 nm et s'élève à 2,64 %.

Dans le chapitre 3, le remplacement du PC<sub>71</sub>BM par l'IC<sub>61</sub>BA avait permis d'augmenter les  $V_{OC}$  des dispositifs à base de PDBS-BiTQx. Cependant, à cause des problèmes de recombinaisons engendrés par le niveau énergétique HOMO trop bas du PDBS-BiTQx, les  $J_{SC}$  des dispositifs ont diminué considérablement. Ce problème ne devrait *a priori* pas se poser dans le cas du polymère PC-TQx. Pour vérifier cette hypothèse, des dispositifs à base de PC-TQx et d'IC<sub>61</sub>BA ont été réalisés. Les résultats sont présentés dans le tableau 9. Quelques exemples de caractéristiques J-V sont représentés sur la figure 18.

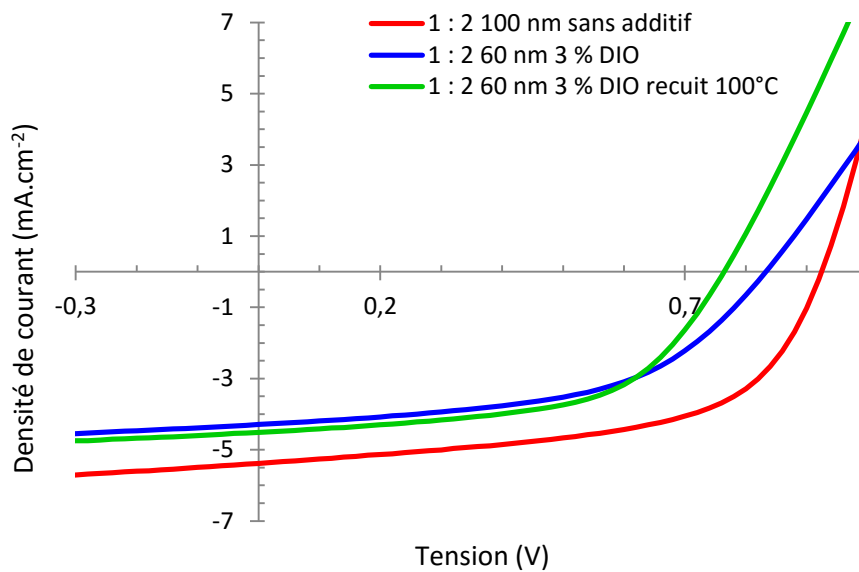


Figure 18 : Caractéristiques J-V des cellules solaires à base de PC-TQx : IC<sub>61</sub>BA en fonction de l'additif et du recuit.



Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PC-TQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	-	60	0,83	4,29	0,52	1,86
PC-TQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	100	60	0,76	4,51	0,56	1,94
PC-TQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	-	155	0,80	3,86	0,37	1,15
PC-TQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	100	155	0,77	4,38	0,46	1,54
PC-TQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	-	-	70	0,90	6,44	0,43	2,49 ( <sup>a</sup> 2,41)
PC-TQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	-	-	100	0,93	5,38	0,57	2,85 ( <sup>a</sup> 2,48)

Tableau 9 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PC-TQx en fonction de l'épaisseur de la couche active avec et sans additif en utilisant l'IC<sub>61</sub>BA en tant qu'accepteur. <sup>a</sup>Moyenne sur 4 cellules solaires.

Les premières cellules solaires à base de PC-TQx et d'IC<sub>61</sub>BA ont été réalisées avec 3 % de DIO en tant qu'additif. Avec une couche active d'épaisseur 60 nm, les cellules solaires à base de PC-TQx : IC<sub>61</sub>BA ont un rendement de conversion photovoltaïque de 1,86 % avec une V<sub>oc</sub> de 0,83 V, une J<sub>sc</sub> de 4,29 mA.cm<sup>-2</sup>, un facteur de forme de 0,52. Après recuit, le rendement photovoltaïque du dispositif augmente légèrement pour atteindre 1,94 %, ce qui est dû à une augmentation de la J<sub>sc</sub> à 4,51 mA.cm<sup>-2</sup> et du FF à 0,56. L'augmentation de l'épaisseur de la couche active à 155 nm ne permet pas d'augmenter les performances photovoltaïques, un rendement de conversion maximal, après recuit, de 1,54 % est obtenu, avec une V<sub>oc</sub> de 0,77 V, une J<sub>sc</sub> de 4,38 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,46.

Deux cellules solaires à base de PC-TQx et d'IC<sub>61</sub>BA ont été réalisées mais sans utilisation d'additif. Avec une épaisseur de la couche active de 70 nm, un rendement de conversion photovoltaïque de 2,49 % a été obtenu avec une V<sub>oc</sub> de 0,90 V, une J<sub>sc</sub> de 6,44 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,43. Lorsque l'épaisseur de la couche active augmente à 100 nm, la J<sub>sc</sub> diminue à 5,38 mA.cm<sup>-2</sup>, mais la V<sub>oc</sub> augmente à 0,93 V et le FF à 0,57 ce qui permet d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 2,85 %. Un recuit a été réalisé sur ces dispositifs, cependant les performances photovoltaïques ne présentaient pas d'amélioration. Alors qu'avec DIO, un recuit était nécessaire pour améliorer la morphologie de la couche active PC-TQx : IC<sub>61</sub>BA, sans DIO il semblerait que la morphologie optimale soit directement obtenue après dépôt.

Le remplacement du PC<sub>71</sub>BM par l'IC<sub>61</sub>BA a permis d'augmenter les rendements de conversion photovoltaïque des dispositifs grâce à l'augmentation de leurs V<sub>oc</sub>.

- Cellules solaires à base de PC-BiTQx

Malgré sa faible masse molaire le polymère PC-BiTQx présente un bon caractère filmogène permettant la réalisation de dépôt par enduction par centrifugation. Quelques cellules solaires à base de PC-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM ont été réalisées. Des exemples de caractéristiques J-V des dispositifs photovoltaïques sont présentés sur la figure 19, tous les résultats sont regroupés dans le tableau 10.

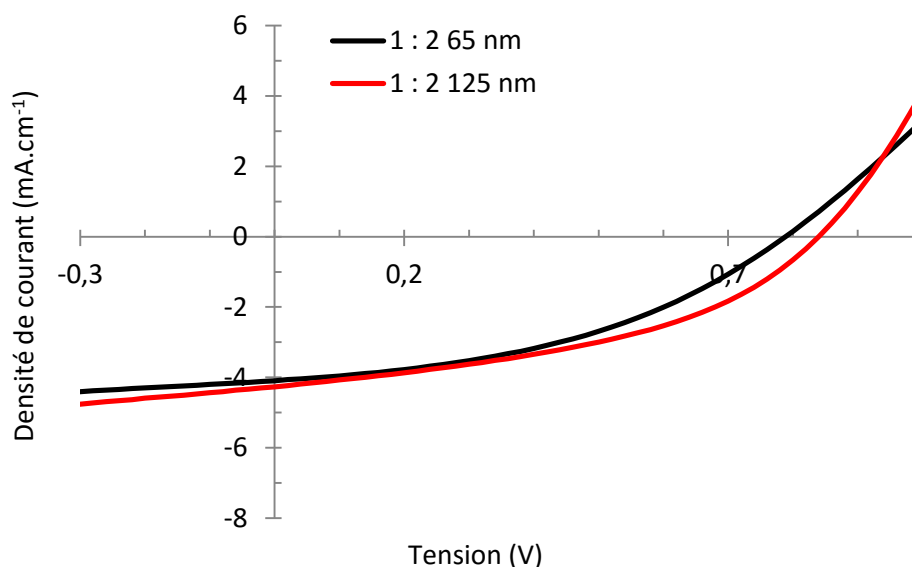


Figure 19 : Caractéristiques J-V des cellules solaires à base de PC-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM en fonction de l'épaisseur de la couche active.

Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PC-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	65	0,79	4,09	0,42	<sup>a</sup> 1,34
PC-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	125	0,84	4,27	0,43	<sup>a</sup> 1,53
PC-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	-	125	0,57	2,10	0,41	0,49
PC-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB	3 % DIO	70	125	0,51	2,19	0,45	0,50

Tableau 10 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques du polymère PC-BiTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM. <sup>a</sup>Surface des dispositifs de 32,5 mm<sup>2</sup>.

Avec un ratio PC-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 2 et une épaisseur de 65 nm, les dispositifs photovoltaïques ont une efficacité de 1,34 % avec une V<sub>OC</sub> de 0,79 V, une J<sub>SC</sub> de 4,09 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,42. Avec le même ratio mais une épaisseur de la couche active de 125 nm, l'efficacité augmente à 1,53 % avec une V<sub>OC</sub> de 0,84 V, une J<sub>SC</sub> de 4,27 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,43. Dans ces conditions de ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM, le polymère PC-BiTQx possède une V<sub>OC</sub> plus grande que son analogue PC-TQx, ce qui peut s'expliquer par le niveau HOMO du polymère PC-BiTQx plus bas en énergie.

L'augmentation du ratio PC-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM à 1 : 3 fait chuter les performances photovoltaïques ; avec une V<sub>OC</sub> de 0,57 V, une J<sub>SC</sub> de 2,10 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,41 un rendement maximal de conversion photovoltaïque de seulement 0,49 % est obtenu. Un léger recuit à 70°C ne permet pas d'améliorer significativement les performances.

De plus faibles J<sub>SC</sub> sont obtenues avec le polymère PC-BiTQx qu'avec le polymère PC-TQx et peuvent s'expliquer par la plus faible masse molaire du polymère PC-BiTQx entraînant une plus faible longueur des chaînes de polymères ce qui diminue la taille des réseaux interconnectés et donc limite la mobilité des porteurs de charges. De plus, pour le polymère PC-BiTQx les distances inter-chaînes, mesurées par diffraction des rayons X, sont plus grandes que celles obtenues pour le polymère PC-TQx (4,42 Å contre 4,10 Å) ce qui diminue les interactions de π-stacking, or ces interactions sont nécessaires pour obtenir une bonne mobilité des charges, condition requise pour atteindre des valeurs de J<sub>SC</sub> élevées.<sup>39</sup>

Des cellules solaires à base de PC-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA 1 : 2 ont également été réalisées en faisant varier l'épaisseur de la couche active ; les résultats sont présentés sur la figure 20 et regroupés dans le tableau 11.

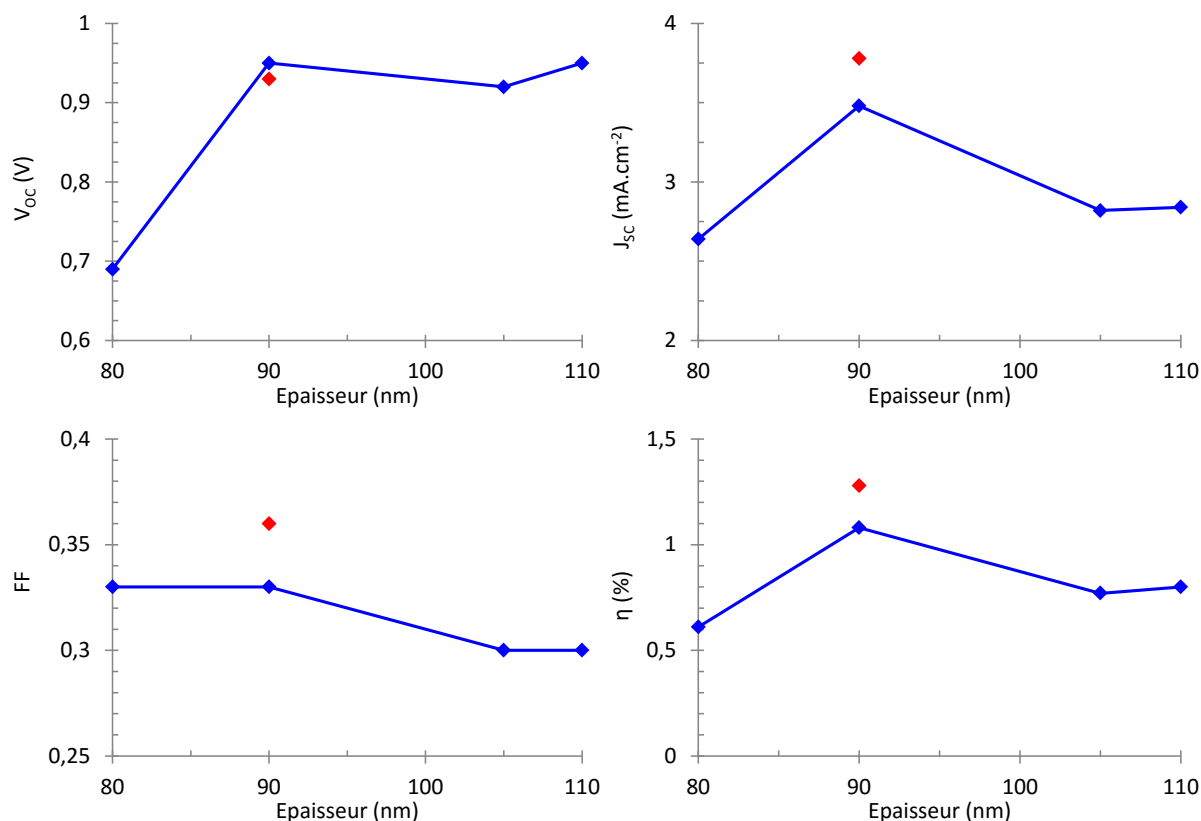


Figure 20 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec le mélange PC-BiTQx:IC<sub>61</sub>BA 1:2 en fonction de l'épaisseur de la couche active. En rouge après recuit à 70 °C.

Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PC-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	-	80	0,69	2,64	0,33	0,61
PC-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	-	90	0,95	3,48	0,33	1,08
PC-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	70	90	0,93	3,78	0,36	1,28
PC-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	-	105	0,92	2,82	0,30	0,77
PC-BiTQx : IC <sub>61</sub> BA 1 : 2	CB	3 % DIO	-	110	0,95	2,84	0,30	0,80

Tableau 11 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec le polymère PC-BiTQx en mélange avec l'IC<sub>61</sub>BA. La surface des dispositifs est de 32,5 mm<sup>2</sup>.

Avec une épaisseur de couche active de 80 nm, la V<sub>oc</sub> des dispositifs photovoltaïques à base de PC-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA n'est que de 0,69 V. A plus grande épaisseur de couche active, la V<sub>oc</sub> semble atteindre une limite autour de 0,95 V. Comme attendu, le polymère PC-BiTQx, en combinaison avec l'IC<sub>61</sub>BA, présente une V<sub>oc</sub> supérieure à celle obtenue en combinaison avec le PC<sub>71</sub>BM (0,95 V contre seulement 0,84 V). Cependant, les valeurs de J<sub>sc</sub> des dispositifs des mélanges PC-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA sont plus faibles, avec un maximum de 3,48 mA.cm<sup>-2</sup> pour une épaisseur de couche active de 90 nm. Après recuit à 70°C, la J<sub>sc</sub> de ce dispositif augmente à 3,78 mA.cm<sup>-2</sup>. Les autres dispositifs ont également été recuits mais aucune augmentation n'a été observée. Les rendements de conversion photovoltaïques de ces dispositifs restent faibles avec un maximum de 1,08 % pour une épaisseur de couche active de

90 nm qui augmente à 1,28 % après recuit. Ceci est principalement dû à un très faible facteur de forme vraisemblablement lié à des résistances de contact élevées dont l'origine n'est pas encore déterminée.

Les propriétés photovoltaïques du mélange PC-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA sont plus faibles que celles obtenues avec le PC<sub>71</sub>BM. La suppression du DIO lors de la phase de dépôt pourrait éventuellement permettre d'augmenter ces performances, comme c'est le cas avec le mélange PC-TQx:IC<sub>61</sub>BA.

- Cellules solaires à base de PC-TerTQx

Le polymère PC-TerTQx présente une très faible masse molaire avec un degré de polymérisation de 4. De plus aucune mobilité des trous n'a pu être mesurée en dispositif OFET. Cependant, quelques dispositifs photovoltaïques ont été réalisés, les caractéristiques J-V sont présentées sur la figure 21, tous les résultats sont regroupés dans le tableau 12.

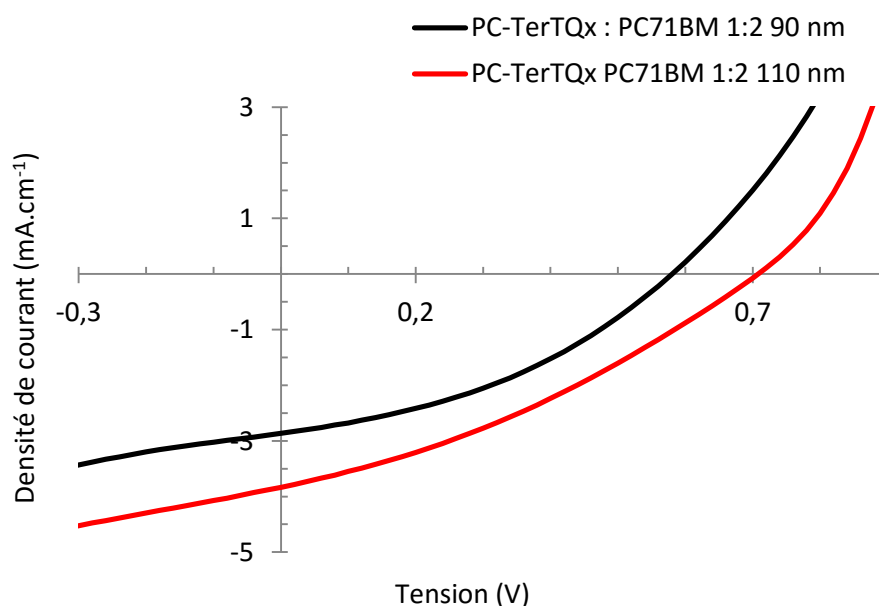


Figure 21 : Caractéristiques J-V des cellules solaires à base de PC-TerTQx : PC<sub>71</sub>BA avec un ratio 1 : 2 d'épaisseur 90 et 110 nm.

Couche active	Solvant	Additif	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
PC-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	90	0,58	2,86	0,38	0,63
PC-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	100	90	0,60	2,75	0,37	0,60
PC-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	-	110	0,68	3,04	0,32	0,65
PC-TerTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB	3 % DIO	100	110	0,71	3,30	0,33	0,77

Tableau 12 : Caractéristiques en dispositifs photovoltaïques obtenues avec le polymère PC-BiTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM. La surface des dispositifs est de 32,5 mm<sup>2</sup>.

Avec un ratio polymère : PC<sub>71</sub>BM de 1 : 2 et une épaisseur de couche active de 90 nm, les dispositifs présentent un rendement de conversion photovoltaïque de 0,63 %, une V<sub>OC</sub> de 0,58 V, une J<sub>SC</sub> de 2,86 mA.cm<sup>-2</sup> et un FF de 0,38. Après recuit la V<sub>OC</sub> du dispositif augmente à 0,60 V mais la J<sub>SC</sub> diminue à 2,75 mA.cm<sup>-2</sup> ce qui fait diminuer le rendement de conversion photovoltaïque à 0,60 %.

Lorsque l'épaisseur de la couche active passe à 110 nm, la  $V_{OC}$  et la  $J_{SC}$  augmentent respectivement à 0,68 V et à 3,04 mA.cm<sup>-2</sup>, ce qui permet d'accroître légèrement le rendement de conversion photovoltaïque à 0,65 %. Après recuit à 100°C, le rendement de conversion s'élève à 0,77 % grâce à une hausse simultanée de la  $V_{OC}$  à 0,71 V et de la  $J_{SC}$  à 3,30 mA.cm<sup>-2</sup>. Cependant, les propriétés photovoltaïques du polymère PC-TerTQx restent plus faibles que celles obtenues avec les polymères PC-TQx et PC-BiTQx, ce qui est principalement dû à une plus faible masse molaire du polymère.

- Etudes de stabilité des cellules solaires

Les précédentes études ont montré de meilleures performances photovoltaïques lorsque le polymère PC-TQx est combiné avec l'IC<sub>61</sub>BA. De plus, les performances diminuent lorsque le DIO est utilisé en tant qu'additif. Pour obtenir une première indication sur les stabilités du polymère PC-TQx à motif carbazole, les meilleures cellules solaires fabriquées ont été mesurées au cours du temps. L'influence de l'additif DIO sur la stabilité des dispositifs photovoltaïques a aussi été étudiée. Entre deux mesures le stockage des cellules a été réalisé en boîte à gants à lumière et température ambiantes. Les courbes de stabilités, normalisées (rendements de conversion photovoltaïque,  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF) par rapport aux performances initiales, en fonction du temps, des cellules solaires à base des polymères PC-TQx sont représentées sur la figure 22.

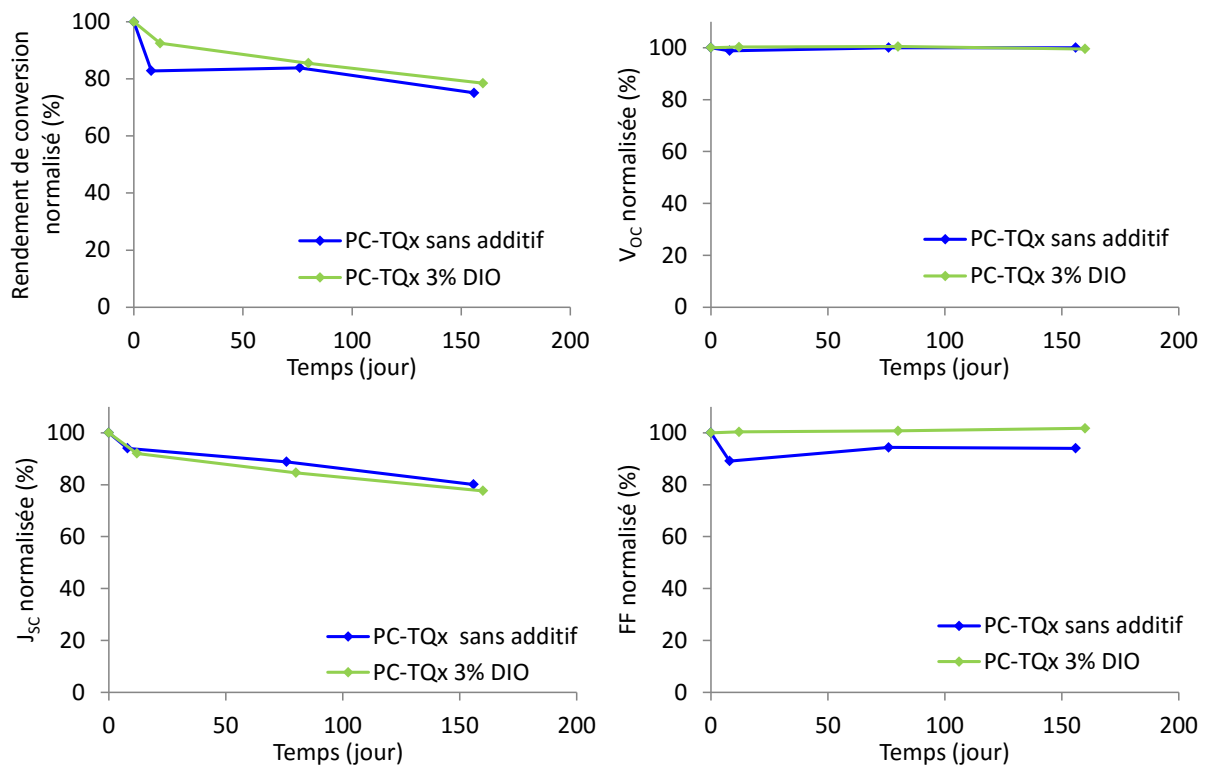


Figure 22 : Courbes de stabilités, normalisées (rendements de conversion,  $V_{OC}$ ,  $J_{SC}$ , FF), en fonction du temps des cellules solaires à base du polymère PC-TQx en combinaison avec l'IC<sub>61</sub>BA avec et sans DIO.

Avec ou sans DIO, les  $V_{OC}$  des dispositifs photovoltaïques ne se dégradent pas au bout de 160 jours. L'additif DIO n'a que très peu d'influence sur la stabilité de la  $J_{SC}$  des cellules solaires. Au bout de 160 jours, une baisse de 20 % est observée sur le dispositif sans additif contre 23 % pour le dispositif avec DIO. Avec 3 % de DIO, le facteur de forme, augmente de 2 % après 160 jours, et lorsqu'aucun additif n'est utilisé, le FF diminue de 6 %. Enfin, au bout de 160 jours, les stabilités des rendements

de conversion photovoltaïque des deux dispositifs sont très proches avec 25 % et 22 % de perte pour les couches actives déposées sans additif et avec 3 % de DIO respectivement.

En comparaison avec les stabilités des dispositifs à base du polymère à motif dibenzosilole PDBS-TQx discutées dans le chapitre 2, les dispositifs à base du polymère PC-TQx semblent présenter une plus grande stabilité avec seulement 22 % de perte contre 45 % de perte pour le PDBS-TQx. Cependant, il n'est pas possible de conclure sur la stabilité intrinsèque des polymères PC-TQx et PDBS-TQx car le polymère PDBS-TQx a été étudié en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM alors que le PC-TQx a été étudié en mélange avec l'IC<sub>61</sub>BA.

### b) Etudes morphologiques

Pour comprendre les différences d'efficacités en fonction des différents paramètres de dépôts (nature de l'accepteur PC<sub>71</sub>BM ou IC<sub>61</sub>BA, additif...), la morphologie des couches actives a été étudiée par AFM. Cette analyse permet d'étudier seulement la surface de l'échantillon, elle ne donne pas d'indication en profondeur et ne permet pas de localiser les parties riches en polymère ou riches en accepteur.

Les images de topographie par AFM du polymère PC-TQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM ou en mélange avec l'IC<sub>61</sub>BA avec et sans DIO sont présentées sur la figure 23. En mélange avec le PC<sub>71</sub>BM, le PC-TQx possède une grande homogénéité du mélange avec des tailles de domaines inférieures à 30 nm et une rugosité très faible.

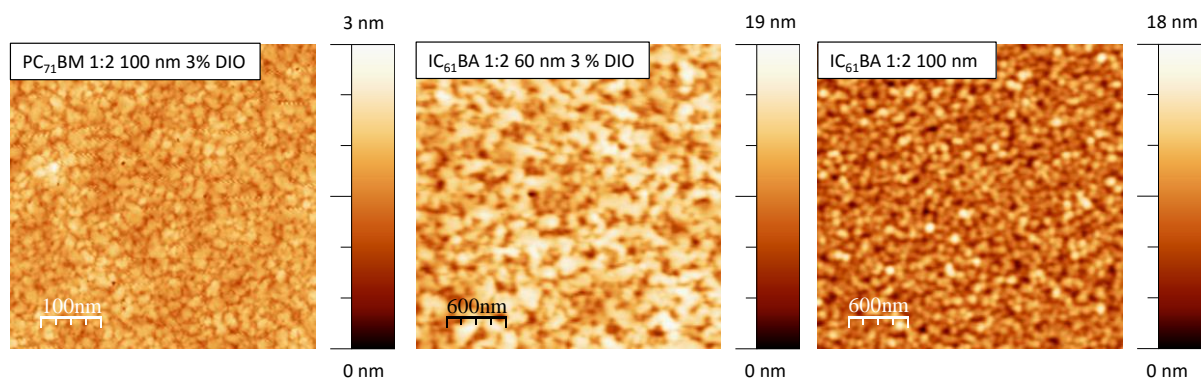


Figure 23 : Images topographiques par AFM du polymère PC-TQx en fonction de la nature de l'accepteur et de l'additif utilisé.

Le remplacement du PC<sub>71</sub>BM par de l'IC<sub>61</sub>BA, toujours en utilisant 3 % de DIO comme additif, augmente la taille des domaines jusqu'à 300 nm. Une morphologie du réseau interpénétré moins favorable est obtenue et peut être responsable de la baisse de rendement de conversion photovoltaïque observée (2,64 % dans le cas du PC<sub>71</sub>BM contre 1,94 % dans le cas de l'IC<sub>61</sub>BA). La suppression du DIO lors du dépôt du mélange PC-TQx : IC<sub>61</sub>BA permet de diminuer la taille des domaines en dessous de 100 nm. Mais, une séparation de phase plus importante est observée. Cette séparation de phase semble diminuer la taille des réseaux interpénétrés et pourrait être responsable de la plus faible densité de courant en court-circuit mesurée dans le cas du mélange PC-TQx : IC<sub>61</sub>BA que dans celui du mélange PC-TQx : PC<sub>71</sub>BM. Le DIO ne semble donc pas être l'additif idéal pour ce type de polymère. Des meilleures performances en dispositifs photovoltaïques pourraient

probablement être atteintes en optimisant la morphologie de la couche active via l'utilisation de nouveaux additifs.<sup>40</sup>

Les images de topographie par AFM du polymère PC-BiTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM ou en mélange avec l'IC<sub>61</sub>BA sont présentées sur la figure 24. Le mélange PC-BiTQx : PC<sub>71</sub>BM présente une séparation de phase importante mais il semble présenter des domaines interconnectés qui favoriserait l'extraction des charges, ce qui pourrait expliquer les J<sub>SC</sub> plus élevées (4,27 mA.cm<sup>-2</sup>) obtenues pour ce polymère. Le mélange PC-BiTQx : IC<sub>61</sub>BA semble aussi présenter des réseaux structurés mais en plus faibles quantités, ce qui pourrait être une raison de la plus faible J<sub>SC</sub> mesurée pour ce dispositif (2,64 mA.cm<sup>-2</sup>) et du plus faible facteur de forme (0,33) signe d'un plus grand taux de recombinaisons.

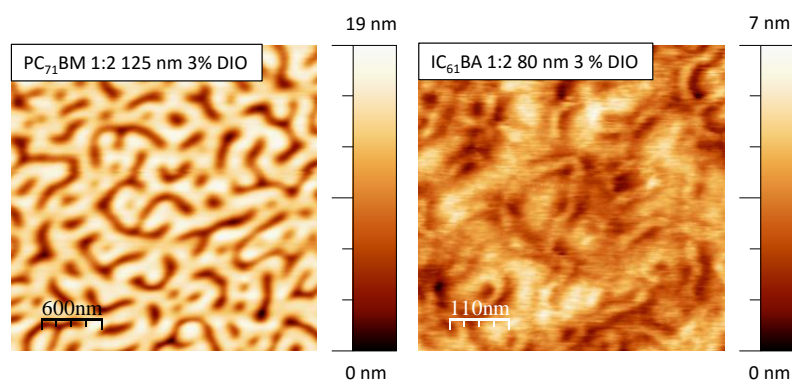


Figure 24: Images topographiques par AFM du polymère PC-BiTQx en fonction de la nature de l'accepteur.

L'image de topographie par AFM du polymère PC-TerTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM est présentée sur la figure 25. Ce mélange semble présenter une bonne homogénéité et une faible rugosité. Des agrégats sont visibles. La présence de ces agrégats peut expliquer les faibles performances photovoltaïques du polymère. En particulier, les plus faibles tensions en circuit ouvert obtenues avec le polymère PC-TerTQx par rapport au polymère PC-BiTQx (0,71 V contre 0,84 V) alors qu'ils possèdent des niveaux énergétiques HOMO comparables. La présence de ces agrégats, combinée à la faible masse molaire du polymère PC-TerTQx, peuvent être responsables des plus faibles densités de courant obtenues en cellules solaires.

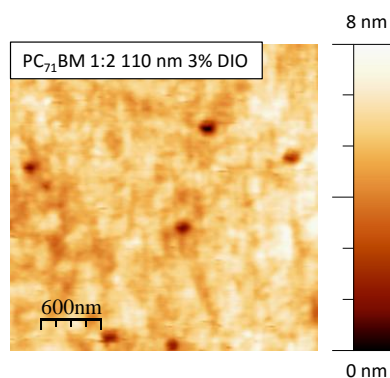


Figure 25 : Images topographiques par AFM du polymère PC-TerTQx en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM.

Les images par AFM ont montré que les morphologies des mélanges obtenus avec des polymères à base de carbazole étaient moins favorables à l'obtention de bons rendements que celles des

mélanges obtenus avec des polymères à base de dibenzosilole. Une optimisation des morphologies des couches actives pourrait être réalisée pour essayer d'améliorer les performances des cellules solaires. Pour effectuer cette étude, de nouveaux additifs, solvants ou traitements par solvants pourraient être utilisés.

### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, trois nouveaux polymères ont été synthétisés à partir des motifs quinoxaline et dibenzosilole. La même méthode de polymérisation que celle utilisée avec les motifs dibenzosilole a servi pour polymériser le motif carbazole. Cependant, les  $M_n$  obtenues avec les polymères à motifs carbazole sont plus faibles que celles obtenues avec les motifs dibenzosilole. Un effet notable sur le degré de polymérisation est également observé, indiquant une réactivité plus faible de la brique carbazole.

Les analyses spectroscopiques UV-visible ont montré un plus grand domaine d'absorption des polymères à motif carbazole avec un pied de bande autour de 700 nm et une largeur de bande interdite de 1,81 eV pour le PC-TQx, 1,78 eV pour le PC-BiTQx et 1,96 eV pour le PC-TerTQx. Les analyses électrochimiques ont montré que les niveaux énergétiques des polymères à base de carbazole étaient plus élevés que leurs analogues à motif dibenzosilole. Les niveaux énergétiques HOMO des polymères PC-TQx, PC-BiTQx et PC-TerTQx sont de -5,02 eV, -5,14 eV et -5,11 eV respectivement.

De manière générale, l'échange entre le dibenzosilole et le dérivé carbazole présenté dans cette étude, permet d'augmenter le niveau énergétique HOMO ce qui conduit à une diminution de la largeur de bande interdite des polymères. Parallèlement le spectre d'absorption évolue pour se décaler dans le visible de 30 à 50 nm vers les plus grandes longueurs d'ondes.

Les modélisations par DFT sur les polymères à base de carbazole ont montré les mêmes caractéristiques géométriques que leurs analogues à motifs dibenzosilole. Une bonne planéité des substituants bithiophènes permet la délocalisation de l'orbitale LUMO. Au contraire, les substituants terthiophènes très encombrés stériquement se placent perpendiculairement à la chaîne principale. Le remplacement du dibenzosilole par le carbazole permet de relocaliser la distribution électronique de l'orbitale HOMO sur les deux cycles benzènes du carbazole. En diffraction de rayons X sur des films, le polymère PC-TQx semble présenter la plus grande structuration.

La modification de l'unité riche en électrons dibenzosilole par le carbazole a permis de doubler la mobilité des trous des polymères. Comme dans le cas des polymères à motifs dibenzosilole la mobilité des trous diminue lorsque l'encombrement stérique de la quinoxaline augmente ce qui provoque une augmentation des distances inter chaînes et diminue les interactions de  $\pi$ -stacking, phénomène observé par diffraction des rayons X.

En dispositifs photovoltaïques le polymère PC-TQx a montré une performance de 2,64 % combiné avec le PC<sub>71</sub>BM avec une  $J_{SC}$  de 7,02 mA.cm<sup>-2</sup> et une  $V_{OC}$  de 0,67 V. La plus faible  $V_{OC}$  que son analogue à motif dibenzosilole PDBS-TQx peut s'expliquer par le plus haut niveau énergétique HOMO du polymère PC-TQx et la plus faible  $J_{SC}$  peut s'expliquer par les plus faibles mobilités des trous du PC-TQx notamment dues à la plus grande distance de  $\pi$ -stacking. Le remplacement du PC<sub>71</sub>BM par l'IC<sub>61</sub>BA a permis d'augmenter les  $V_{OC}$  des dispositifs photovoltaïques jusqu'à 0,93 V. De plus une  $J_{SC}$



de  $5,38 \text{ mA.cm}^{-2}$  est obtenue ce qui a permis d'atteindre des rendements de conversion photovoltaïque de 2,85 %. Ce dernier résultat a permis de confirmer l'hypothèse sur la recombinaison des porteurs de charges dans le cas des mélanges polymère : IC<sub>61</sub>BA. Dans le cas du polymère PDBS-BiTQx, le niveau énergétique HOMO (-5,36 eV) est trop proche du niveau énergétique HOMO de l'IC<sub>61</sub>BA (-5,59 eV) ce qui entraîne une recombinaison élevée des porteurs de charges et une faible  $J_{SC}$  (inférieure à  $2,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ ). Alors que dans le cas du PC-TQx, le niveau énergétique HOMO plus élevé (-5,02 eV) permet de limiter le taux de recombinaison des porteurs de charges, et des  $J_{SC}$  élevées sont conservées (supérieures à  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ).

Le polymère PC-BiTQx, grâce à son niveau énergétique HOMO plus bas (-5,14 eV), permet d'augmenter la  $V_{OC}$  des dispositifs photovoltaïques jusqu'à 0,84 V en combinaison avec le PC<sub>71</sub>BM et jusqu'à 0,95 V en mélange avec l'IC<sub>61</sub>BA. Cependant son plus faible degré de polymérisation et sa plus faible mobilité des trous ne permettent pas d'augmenter la  $J_{SC}$  des cellules solaires. La meilleure performance pour ce polymère s'élève à 1,53 % avec une  $J_{SC}$  de  $4,27 \text{ mA.cm}^{-2}$  et une  $V_{OC}$  de 0,84 V.

De même le polymère PC-TerTQx possède un très faible degré de polymérisation ce qui limite ces performances photovoltaïques. La meilleure performance pour ce polymère en mélange avec le PC<sub>71</sub>BM est de 0,77 % avec une  $V_{OC}$  de 0,71 V et une  $J_{SC}$  de  $3,30 \text{ mA.cm}^{-2}$ . La  $V_{OC}$  obtenue est en accord avec le niveau énergétique HOMO du polymère PC-TerTQx, elle est plus faible que celle du PC-BiTQx mais plus élevée que celle du PC-TQx. Compte tenu du fait que seuls des oligomères ont été formés il est difficile de tirer des conclusions définitives pour ce composé.

En dispositif photovoltaïque le polymère PC-TQx montre une bonne stabilité avec seulement 22 % de perte d'efficacité au bout de 160 jours, alors que son analogue à motif dibenzosilole perdait 45 % d'efficacité au bout de 140 jours. Dans ces conditions de mesures, le motif carbazole semble apporter de la stabilité au dispositif (au moins sur le plan morphologique, ce qui pourrait être confirmé par AFM), Cependant, le motif carbazole est connu pour se photo-oxyder sous l'effet de la lumière,<sup>41</sup> il faudrait donc comparer les stabilités des polymères sous illumination continue.

## 5. Références

- (1) Zhou, E.; Cong, J.; Yamakawa, S.; Wei, Q.; Nakamura, M.; Tajima, K.; Yang, C.; Hashimoto, K. *Macromolecules* **2010**, *43* (6), 2873–2879.
- (2) Qin, R.; Li, W.; Li, C.; Du, C.; Veit, C.; Schleiermacher, H.-F.; Andersson, M.; Bo, Z.; Liu, Z.; Inganäs, O.; Wuerfel, U.; Zhang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (41), 14612–14613.
- (3) Duan, C.; Chen, K.-S.; Huang, F.; Yip, H.-L.; Liu, S.; Zhang, J.; Jen, A. K.-Y.; Cao, Y. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (23), 6444–6452.
- (4) Blouin, N.; Leclerc, M. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41* (9), 1110–1119.
- (5) Zhang, Y.; Zhou, H.; Seiffter, J.; Ying, L.; Mikhailovsky, A.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (48), 7038–7044.
- (6) Shibasaki, K.; Yasuda, T.; Yamamoto, Y.; Kijima, M. *Polym Chem* **2015**, *6* (32), 5921–5930.
- (7) Zhang, Y.; Zou, J.; Cheuh, C.-C.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5427–5435.
- (8) Zhou, H.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Price, S. C.; Liu, S.; You, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (13), 2995–2998.
- (9) Chen, H.-C.; Chen, Y.-H.; Liu, C.-H.; Hsu, Y.-H.; Chien, Y.-C.; Chuang, W.-T.; Cheng, C.-Y.; Liu, C.-L.; Chou, S.-W.; Tung, S.-H.; Chou, P.-T. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (11), 3411.
- (10) Wang, E.; Hou, L.; Wang, Z.; Ma, Z.; Hellström, S.; Zhuang, W.; Zhang, F.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 2067–2073.
- (11) Lai, M.-H.; Tsai, J.-H.; Chueh, C.-C.; Wang, C.-F.; Chen, W.-C. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (18), 2017–2025.
- (12) Lee, S. K.; Lee, W.-H.; Cho, J. M.; Park, S. J.; Park, J.-U.; Shin, W. S.; Lee, J.-C.; Kang, I.-N.; Moon, S.-J. *Macromolecules* **2011**, *44* (15), 5994–6001.
- (13) Zhou, E.; Cong, J.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (17), 4890–4895.
- (14) Zhang, J.; Cai, W.; Huang, F.; Wang, E.; Zhong, C.; Liu, S.; Wang, M.; Duan, C.; Yang, T.; Cao, Y. *Macromolecules* **2011**, *44* (4), 894–901.
- (15) Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5868–5923.
- (16) Sun, J.; Zhu, Y.; Xu, X.; Zhang, C.; Chen, J.; Chen, H.; Cao, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215* (11), 1052–1059.
- (17) Kim, J.-H.; Song, C. E.; Shin, N.; Kang, H.; Wood, S.; Kang, I.-N.; Kim, B. J.; Kim, B.; Kim, J.-S.; Shin, W. S.; Hwang, D.-H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (24), 12820–12831.
- (18) Polec, I.; Henckens, A.; Goris, L.; Nicolas, M.; Loi, M. A.; Adriaensens, P. J.; Lutsen, L.; Manca, J. V.; Vanderzande, D.; Sariciftci, N. S. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41* (7), 1034–1045.
- (19) Burkhart, B.; Khlyabich, P. P.; Thompson, B. C. *Macromolecules* **2012**, *45* (9), 3740–3748.
- (20) Leeuw, D. M. de; Simenon, M. M. J.; Brown, A. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1996**, *87*, 53–59.
- (21) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (6), 789–794.
- (22) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (5), 374–380.
- (23) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; Hill, J.; Whitehead, K. S. *Macromolecules* **1999**, *32* (18), 5810–5817.
- (24) Chen, S. H.; Su, A. C.; Chen, S. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (20), 10067–10072.
- (25) Brinkmann, M.; Wittmann, J.-C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (7), 860–863.
- (26) Grévin, B.; Rannou, P.; Payerne, R.; Pron, A.; Travers, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, *15* (11), 881–884.
- (27) Brinkmann, M.; Rannou, P. *Macromolecules* **2009**, *42* (4), 1125–1130.
- (28) Salamal, S. T.; Mikayelyan, E.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Koenen, N.; Scherf, U.; Kayunkid, N.; Brinkmann, M. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5575–5585.
- (29) Xie, W.; Sun, Y. Y.; Zhang, S. B.; Northrup, J. E. *Phys. Rev. B* **2011**, *83* (18).

- (30) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (2), 732–742.
- (31) Verilhac, J.-M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J.-P.; Pron, A. *Synth. Met.* **2006**, *156* (11-13), 815–823.
- (32) Salleo, A. *Mater. Today* **2007**, *10* (3), 38–45.
- (33) Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (11), 1038–1044.
- (34) Hoke, E. T.; Vandewal, K.; Bartelt, J. A.; Mateker, W. R.; Douglas, J. D.; Noriega, R.; Graham, K. R.; Fréchet, J. M. J.; Salleo, A.; McGehee, M. D. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (2), 220–230.
- (35) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (7), 497–500.
- (36) Schmidt, K.; Tassone, C. J.; Niskala, J. R.; Yiu, A. T.; Lee, O. P.; Weiss, T. M.; Wang, C.; Fréchet, J. M. J.; Beaujuge, P. M.; Toney, M. F. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (2), 300–305.
- (37) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (11), 3619–3623.
- (38) Wang, D. H.; Kim, J. K.; Seo, J. H.; Park, I.; Hong, B. H.; Park, J. H.; Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (10), 2874–2880.
- (39) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (40) Machui, F.; Maisch, P.; Burgués-Ceballos, I.; Langner, S.; Krantz, J.; Ameri, T.; Brabec, C. J. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (6), 1275–1280.
- (41) Tournebize, A.; Bussière, P.-O.; Wong-Wah-Chung, P.; Thérias, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Beaupré, S.; Leclerc, M. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (4), 478–487.

## Chapitre 5

# Vers d'autres configurations et perspectives d'applications

## 1. Mélanges ternaires

### a) Introduction

Les cellules solaires organiques classiques utilisent deux semi-conducteurs organiques : un donneur et un accepteur qui forment une hétérojonction planaire ou volumique. Dans ces mélanges, la densité de courant de court-circuit ( $J_{sc}$ ) est principalement limitée par l'absorption de la couche active. En général l'absorption est déterminée par la largeur de bande interdite du matériau donneur. La première stratégie employée dans ce domaine, et développée plus en détail dans le chapitre 1, a été de diminuer la largeur de bande interdite du matériau donneur pour améliorer son absorption, des rendements de conversion photovoltaïque jusqu'à 10,8 % sont alors atteints.<sup>1</sup> La deuxième stratégie employée par les chercheurs du domaine a été de superposer plusieurs cellules solaires contenant des matériaux absorbant dans des gammes de longueurs d'ondes complémentaires pour couvrir au mieux le spectre d'émission du soleil. Des structures à multi-jonctions se sont alors développées avec des rendements de conversion photovoltaïque atteignant 11,8 %.<sup>2</sup> La fabrication d'architecture à multi-jonctions est difficile à réaliser car il faut empiler une dizaine de couches, arriver à contrôler les interfaces, contrôler les épaisseurs de chaque couche pour obtenir une absorption optimale dans les couches actives et adapter les niveaux énergétiques des couches de recombinaisons pour augmenter la densité de courant en court-circuit.<sup>3-5</sup> Les mélanges ternaires sont une alternative prometteuse car ils combinent la simplicité de fabrication des cellules solaires simple jonction et l'absorption élargie des cellules solaires multi-jonctions. Un mélange ternaire est un mélange à hétérojonction volumique composé de matériaux donneurs (D) et de matériaux accepteurs (A) de type  $D:A1_x:A2_{(1-x)}$  ou  $D1:D2_x:A_{(1-x)}$  où  $x$  est compris entre 0 et 1. L'architecture d'une cellule solaire à mélange ternaire est représentée sur la figure 1.

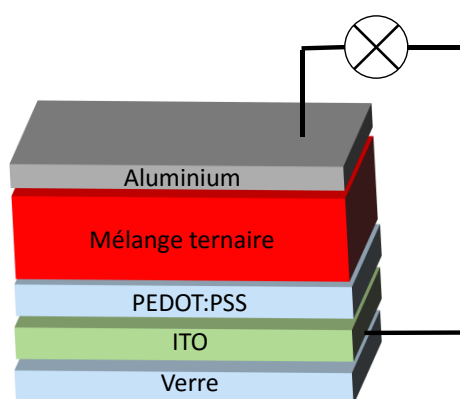


Figure 1 : Structure d'une cellule solaire simple jonction à mélange ternaire.

Les premières cellules solaires à mélanges ternaires datent de 2005<sup>6</sup> mais elles se sont principalement développées à partir de 2011. Grâce à leur simplicité de fabrication, plusieurs cellules solaires à mélange ternaire ont été réalisées et étudiées.<sup>7</sup> Elles peuvent être composées de mélange de petites molécules et de polymères donneurs et d'un dérivé du fullerène<sup>8,9</sup>, de deux polymères donneurs et d'un dérivé du fullerène<sup>10,11</sup>, de deux petites molécules donneuses et d'un dérivé du fullerène<sup>12</sup> ou d'un matériau donneur et de deux dérivés fullerènes<sup>13,14</sup>. L'utilisation de mélanges ternaires permet d'augmenter la largeur de la gamme d'absorption des dispositifs photovoltaïques par rapport aux mélanges binaires, en conséquence des densités de courant plus élevées sont obtenues, ce qui augmente directement le rendement de conversion photovoltaïque des dispositifs.

La meilleure performance atteinte pour une cellule solaire à mélange ternaire est actuellement de 10,5 %. Elle combine le polymère donneur PTB7-Th, la petite molécule donneuse p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> et l'accepteur PC<sub>71</sub>BM représentés sur la figure 2.<sup>15</sup> Les caractéristiques photovoltaïques des cellules à base de ces trois matériaux en fonction du pourcentage massique de chacun sont regroupées dans le tableau 1.

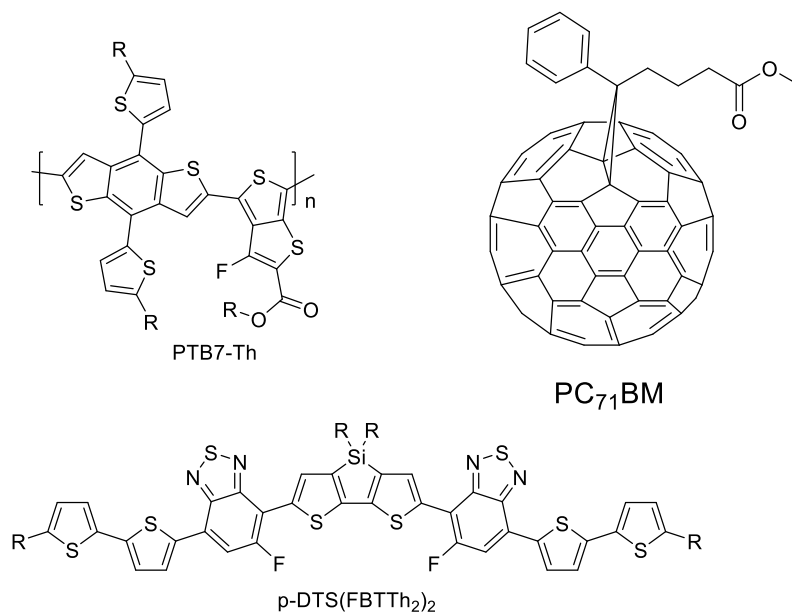


Figure 2 : Matériaux utilisés en mélange ternaire.

PTB7-Th:p-DTS(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> :PC <sub>71</sub> BM	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
100:0:110	0,805	17,53	0,65	9,20
95:5:110	0,775	18,24	0,69	9,70
90:10:110	0,762	18,26	0,74	10,3
85:15:110	0,755	18,44	0,75	10,5
80:20:110	0,750	17,49	0,74	9,66
70:30:110	0,766	16,67	0,71	9,05
0:100:110	0,711	12,63	0,60	5,40

Tableau 1 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires avec différents ratio de PTB7-Th.

L'augmentation du taux de p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> jusqu'à 15 % permet d'augmenter la densité de courant du dispositif. Les tensions en circuit ouvert (V<sub>oc</sub>) des dispositifs photovoltaïques des mélanges ternaires évoluent entre les valeurs des V<sub>oc</sub> des dispositifs photovoltaïques des matériaux donneurs et accepteurs en mélange binaire. Le ratio entre les différents matériaux permet d'ajuster les V<sub>oc</sub> des cellules solaires à mélange ternaire.<sup>16</sup> Le matériau à rajouter à un mélange binaire pour faire un mélange ternaire doit être choisi minutieusement pour permettre l'augmentation de la V<sub>oc</sub> et de la J<sub>sc</sub> du dispositif.

### b) Mécanisme de fonctionnement des cellules solaires à mélange ternaire

Bien que les travaux sur les mélanges ternaires soient plus récents et par conséquent moins nombreux, des hypothèses permettant d'expliquer leur fonctionnement ont été postulées dans la littérature. Selon les matériaux choisis, trois mécanismes différents gouvernent le procédé

photovoltaïque dans ces mélanges : le transfert de charge, le transfert d'énergie et la connexion parallèle.<sup>17</sup> Ces trois mécanismes sont présentés sur la figure 3.

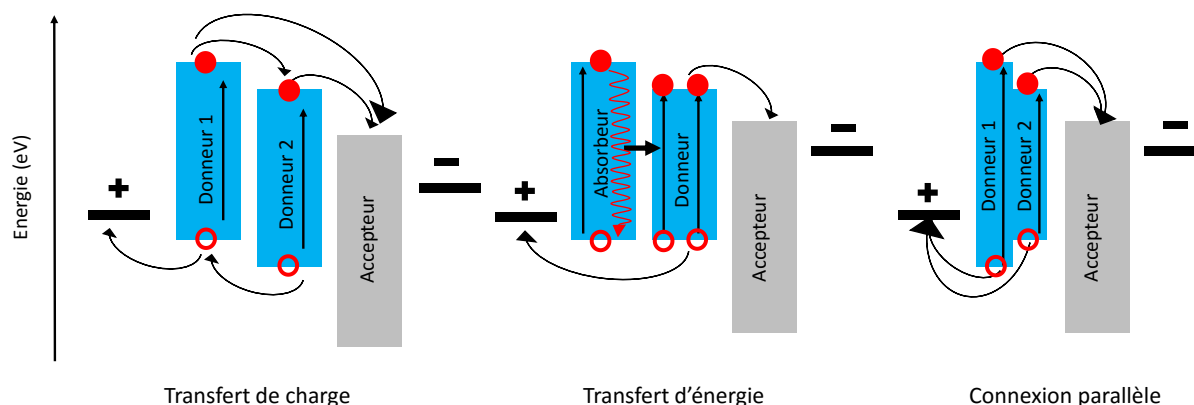


Figure 3 : Mécanismes gouvernant le procédé photovoltaïque dans les mélanges ternaires.

Dans le mécanisme de transfert de charge, les deux matériaux donneurs peuvent contribuer à l'absorption de photons et à la création de porteurs de charges libres à l'interface donneur/accepteur. Les électrons sont collectés à l'électrode similairement au mécanisme présent dans les mélanges binaires. Au contraire les trous qu'ils proviennent du donneur 1 ou du donneur 2 doivent tous passer à travers le donneur 1 avant d'être collectés à l'électrode. Pour ce mécanisme, un alignement en cascade des niveaux d'énergie des trois matériaux est nécessaire.<sup>18-20</sup>

Dans le mécanisme à transfert d'énergie, seul un des matériaux donneurs absorbe des photons et crée des porteurs de charges libres, ce mécanisme s'effectue selon le même principe qu'un mélange binaire classique. Le deuxième matériau sert essentiellement comme absorbeur de lumière et permet de collecter des photons supplémentaires puis il transfère l'énergie de ces photons au matériau donneur par des mécanismes de transfert d'énergie de type Förster ou Dexter.<sup>11,21-23</sup> Ces transferts d'énergie vont générer des excitons supplémentaires dans le matériau donneur puis des trous et des électrons supplémentaires.<sup>24,25</sup> Une approche alternative est de coupler la fission d'un singulet (c'est-à-dire la conversion d'un exciton singulet de haute énergie en deux excitons triplets de plus faible énergie) avec le mécanisme de transfert d'énergie. Dans ce cas, les excitons triplets générés par l'absorbeur peuvent être transférés vers le donneur.<sup>26</sup>

Enfin, un dernier mécanisme possible a été récemment proposé celui de la connexion parallèle.<sup>27-30</sup> Dans ce cas, des excitons sont générés séparément dans chaque matériau donneur et peuvent migrer à l'interface donneur/accepteur puis se dissocier en porteurs de charges libres. Chaque réseau de donneur va transporter à l'électrode les trous qu'il a créés alors que les électrons vont être transportés uniquement par le matériau accepteur. Ce mécanisme correspond à la superposition de deux mélanges binaires connectés en parallèle.

Chacun de ces trois mécanismes possèdent des avantages et des inconvénients. Dans le cas du transfert de charge, l'alignement minutieux en cascade des différents niveaux d'énergie est nécessaire pour favoriser à la fois le transfert des charges entre les différents matériaux, et une bonne dissociation des excitons pour limiter la recombinaison des porteurs de charges libres. Dans ce mécanisme, la tension en circuit ouvert de la cellule solaire à mélange ternaire est fixée par la plus faible  $V_{OC}$  des cellules solaires à mélanges binaires correspondantes.

Pour le mécanisme de transfert d'énergie les niveaux énergétiques des états excités doivent être étudiés attentivement pour générer des porteurs de charges supplémentaires sans faire recombinaison l'exciton généré par le matériau absorbeur avec le matériau accepteur.<sup>17</sup>

Enfin, pour la connexion parallèle, des réseaux de transport indépendant pour chaque matériau doivent être créés ce qui requiert une séparation de phase appropriée lors de la conception de la couche active du mélange ternaire. Cependant, des études supplémentaires notamment en faisant appel à des techniques photo-physiques résolues en temps doivent être réalisées pour obtenir une meilleure compréhension de tous ces mécanismes et donc permettre d'optimiser les efficacités des cellules solaires à mélange ternaire.<sup>31,32</sup>

### c) Donneur-Accepteur-Accepteur

Récemment, l'utilisation de mélanges ternaires comportant un donneur et deux accepteurs a permis d'améliorer à la fois les densités de courant et les tensions des dispositifs photovoltaïques avec un effet positif sur le rendement global. Des mélanges ternaires PTB7:PC<sub>71</sub>BM:IC<sub>61</sub>BA ont été testés en dispositifs photovoltaïques et, grâce au niveau énergétique LUMO plus élevé de l'IC<sub>61</sub>BA, des V<sub>OC</sub> plus grandes ont été obtenues lorsque le taux d'IC<sub>61</sub>BA est augmenté. De plus, l'ajout jusqu'à 15 % d'IC<sub>61</sub>BA dans le mélange a permis de conserver une séparation de phase appropriée tout en améliorant la valeur des densités de courant des dispositifs photovoltaïques. Le mélange ternaire PTB7<sub>1</sub>:PC<sub>71</sub>BM<sub>1,35</sub>:IC<sub>61</sub>BA<sub>0,15</sub> a présenté de meilleures performances photovoltaïques avec des rendements de conversion atteignant 8,24 %.

Les études présentées dans les chapitres 3 et 4 ont montré qu'il était possible d'augmenter les V<sub>OC</sub> des dispositifs photovoltaïques en remplaçant le PC<sub>71</sub>BM par l'IC<sub>61</sub>BA. Pour le polymère PDBS-BiTQx en combinaison avec l'IC<sub>61</sub>BA des V<sub>OC</sub> jusqu'à 1,06 V ont été obtenues, cependant le niveau énergétique HOMO du polymère est trop proche de celui de l'IC<sub>61</sub>BA et cet alignement augmente le taux de recombinaison des excitons et fait diminuer la densité de courant délivrée par ces dispositifs photovoltaïques. Grâce à l'augmentation de niveau énergétique HOMO du polymère PC-TQx, il a été possible de réduire les taux de recombinaisons des dispositifs intégrant l'IC<sub>61</sub>BA, des J<sub>SC</sub> plus importantes sont alors mesurées avec le PC-TQx comparativement aux cellules basées sur le PDBS-BiTQx. Cependant, les valeurs atteintes restent plus faibles qu'avec le PC<sub>71</sub>BM. Le polymère PC-TQx présente des niveaux énergétiques HOMO et LUMO adaptés pour pouvoir être testé en mélange ternaire avec le PC<sub>71</sub>BM et l'IC<sub>61</sub>BA dans les cellules solaires. Dans ce cas l'IC<sub>61</sub>BA servirait d'accepteur d'électrons cascade et devrait favoriser l'extraction des charges et augmenter la V<sub>OC</sub>. Les diagrammes énergétiques du polymère PC-TQX et des accepteurs IC<sub>61</sub>BA et PC<sub>71</sub>BM sont rappelés sur la figure 4.



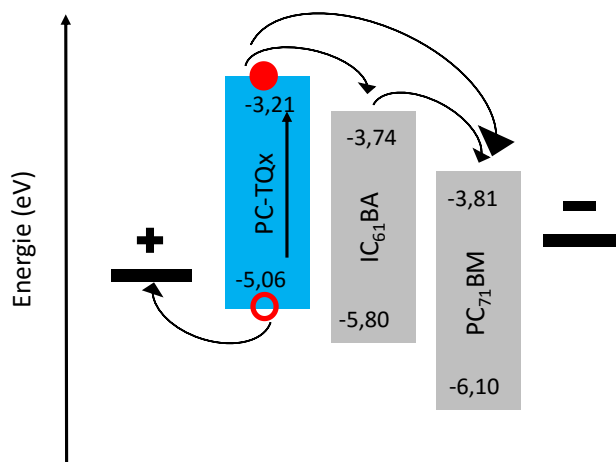


Figure 4 : Niveaux d'énergie du polymère PC-TQx et des accepteurs PC<sub>71</sub>BM et IC<sub>61</sub>BA déterminés par voltampérométrie cyclique.

- Propriétés photovoltaïques

Des cellules solaires simple jonction ont été réalisées selon la structure standard Verre/ITO/PEDOT:PSS/mélange ternaire/Calcium/Aluminium décrite précédemment. Sauf lorsque c'est indiqué, les surfaces actives des dispositifs sont de 28 mm<sup>2</sup>. Le mélange ternaire PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM:IC<sub>61</sub>BA a été mis en solution dans du chlorobenzène puis déposé par enduction par centrifugation selon le même protocole que pour les mélanges binaires. Les propriétés photovoltaïques des cellules solaires à mélange ternaire PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM:IC<sub>61</sub>BA sont présentées sur la figure 5 et regroupées dans le tableau 2.

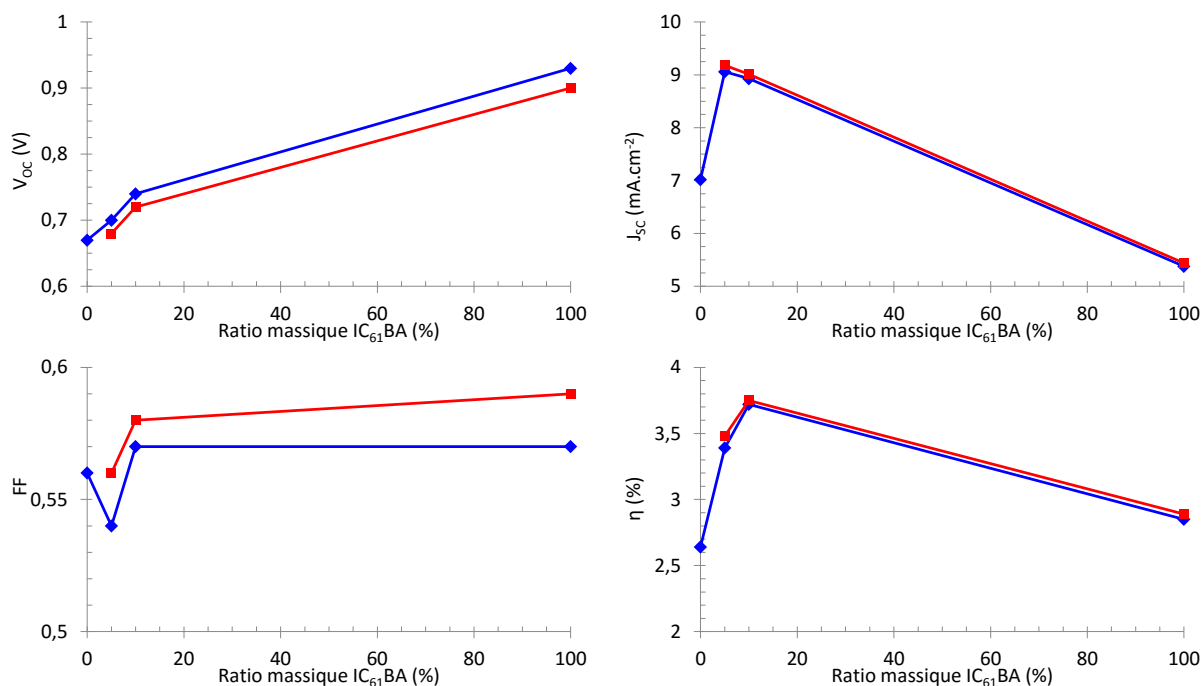


Figure 5 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à mélange ternaire PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM:IC<sub>61</sub>BA en bleu, après 2 minutes d'irradiation lumineuse en rouge.

PC-TQx:PC <sub>71</sub> BM:IC <sub>61</sub> BA	Solvant	Additif	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
100 : 200 : 0	CB	3 %DIO	0,67	7,02	0,56	2,64
100 : 190 : 10	CB	3 %DIO	0,70	9,06	0,54	<sup>b</sup> 3,39
100 : 190 : 10	a	CB	3 %DIO	9,18	0,56	<sup>b</sup> 3,48
100 : 180 : 20	CB	3 %DIO	0,74	8,93	0,57	<sup>b</sup> 3,72
100 : 180 : 20	a	CB	3 %DIO	9,01	0,58	<sup>b</sup> 3,75
100 : 0 : 200	CB	-	0,93	5,38	0,57	2,85
100 : 0 : 200	a	CB	-	5,44	0,59	2,89

Tableau 2 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à mélange ternaire PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM:IC<sub>61</sub>BA. (a) après 2 minutes d'irradiation lumineuse. <sup>b</sup>Surface active de 32,5 mm<sup>2</sup>.

Deux mélanges ternaires ont été réalisés avec un ratio massique de 5 et 10 % d'IC<sub>61</sub>BA. Comme attendu, la V<sub>OC</sub> des cellules solaires augmente lorsque le ratio massique en IC<sub>61</sub>BA augmente. La V<sub>OC</sub> passe de 0,67 V lorsque seul le PC<sub>71</sub>BM est utilisé à 0,70 V avec 5 % d'IC<sub>61</sub>BA et 0,74 V avec 10 % d'IC<sub>61</sub>BA. De plus, une augmentation de la J<sub>SC</sub> est observée sur les dispositifs à mélange ternaire, elle atteint 9,06 mA.cm<sup>-2</sup> avec 5 % d'IC<sub>61</sub>BA et 8,93 mA.cm<sup>-2</sup> avec 10 % d'IC<sub>61</sub>BA alors qu'elle n'était que de 7,02 mA.cm<sup>-2</sup> lorsque seul le PC<sub>71</sub>BM était utilisé et 5,44 mA.cm<sup>-2</sup> lorsque l'IC<sub>61</sub>BA était utilisé. Grâce à ces deux augmentations les rendements de conversion photovoltaïque des mélanges ternaires s'élèvent à 3,39 % et 3,72 % pour des taux respectifs de 5 % et de 10 % d'IC<sub>61</sub>BA.

Après 2 minutes d'éclairement à 1 Sun (1000 W.m<sup>-2</sup>), les propriétés photovoltaïques des mélanges comportant l'IC<sub>61</sub>BA évoluent légèrement. Les V<sub>OC</sub> des dispositifs diminuent de 20 à 30 mV mais les J<sub>SC</sub> augmentent de l'ordre de 0,10 mA.cm<sup>-2</sup> et les facteurs de forme augmentent de 0,01 à 0,02. Les meilleures propriétés photovoltaïques sont obtenues pour le mélange ternaire PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM<sub>0,90</sub>:IC<sub>61</sub>BA<sub>0,10</sub> avec une V<sub>OC</sub> de 0,72 V, une J<sub>SC</sub> de 9,01 mA.cm<sup>-2</sup>, un facteur de forme de 0,58 et un rendement de conversion photovoltaïque de 3,75 %. D'après les courbes de la figure 5, il apparaît assez clairement que les paramètres de fonctionnement de la cellule n'ont pas atteint un optimum, des tests complémentaires seront nécessaires pour les déterminer et tenter d'améliorer les performances.

- Etudes morphologiques

Pour comprendre l'influence des mélanges ternaires sur les propriétés photovoltaïques la morphologie des couches actives a été étudiée par AFM en mode non contact. Cette analyse permet d'étudier seulement la surface de l'échantillon, elle ne donne pas d'indication en profondeur et ne permet pas de distinguer les parties riches en polymère ou riches en accepteur.

Les images de topographie par AFM du polymère PC-TQx en mélange binaire et ternaire avec le PC<sub>71</sub>BM et avec l'IC<sub>61</sub>BA sont représentées sur la figure 6.

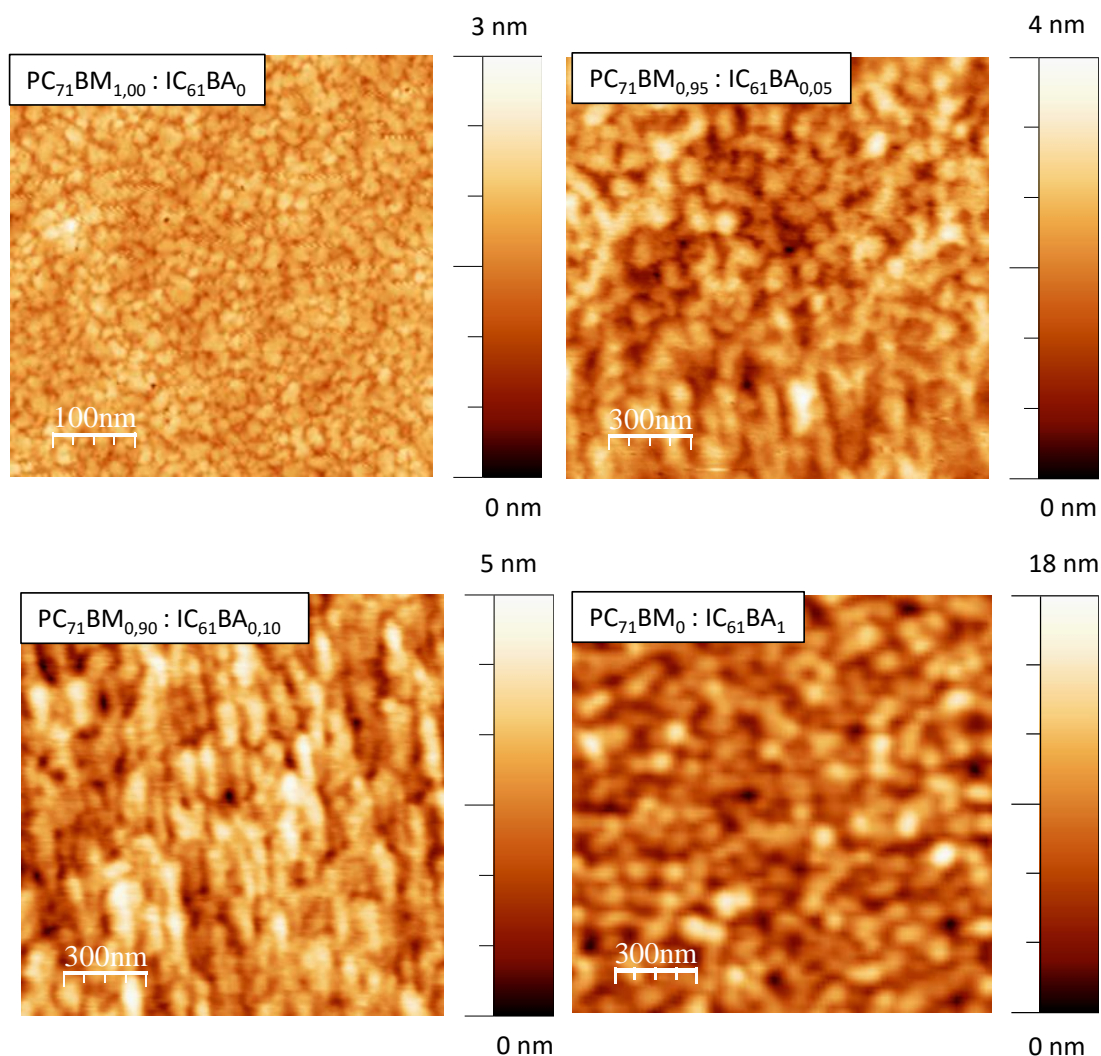


Figure 6 : Images topographiques par AFM du polymère PC-TQx en mélange avec l'IC<sub>61</sub>BA et le PC<sub>71</sub>BM.

Le mélange binaire PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM présente des domaines de taille inférieure à 20 nm ; le mélange binaire PC-TQx:IC<sub>61</sub>BA des domaines de taille de l'ordre de 120 nm. Les mélanges ternaires PC-TQx:PC<sub>71</sub>BM:IC<sub>61</sub>BA présentent des domaines de taille intermédiaire de l'ordre de 90 nm. Comme il a été vu dans le chapitre 3, ces domaines peuvent comporter des phases inter-mélangées formées pas un mélange intime donneur-accepteur avec une structuration plus fine seulement visible par AFM non-contact.

Une explication possible de l'amélioration des valeurs de  $J_{SC}$  dans les mélanges ternaires pourrait donc être, en plus des raisons liées aux différents niveaux énergétiques des trois matériaux, une morphologie plus adaptée du mélange ternaire grâce à des domaines de tailles et de composition plus appropriées à l'extraction des charges.

#### d) Donneur-Donneur-Accepteur

Les mélanges ternaires précédemment réalisés ont montré qu'il est possible d'augmenter la  $J_{SC}$  des dispositifs photovoltaïques en jouant sur l'alignement en cascade des niveaux énergétiques et sur la morphologie des mélanges grâce à l'utilisation de deux accepteurs dérivés du fullerène différents. La

deuxième stratégie pour augmenter la  $J_{sc}$  est d'utiliser deux matériaux donneurs en combinaison avec un dérivé du fullerène. Ces deux matériaux devront absorber dans des gammes spectrales complémentaires pour collecter plus de photons qu'un mélange binaire.

Les spectres d'absorption UV-visible des polymères présentés dans le chapitre 2 ont montré une bonne complémentarité entre le polymère PDBS-TQx et PDBS-DTQx. Ces deux spectres sont rappelés sur la figure 7.

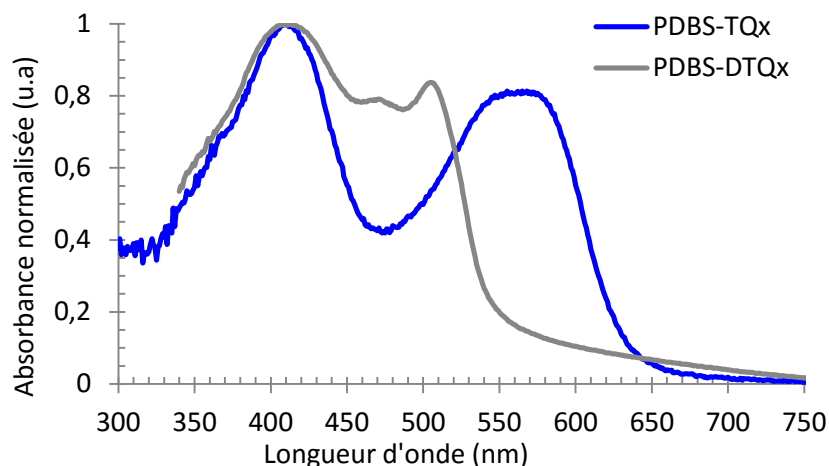


Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-TQx et PDBS-DTQx en film.

Le manque d'absorption du polymère PDBS-TQx entre 450 et 530 nm pourrait être comblé par l'absorption du polymère PDBS-DTQx. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères déterminés par voltampérométrie cyclique sont rappelés sur la figure 8. Les niveaux énergétiques HOMO des deux polymères PDBS-TQx et PDBS-DTQx étant identiques, le transfert de charge par effet cascade n'est pas favorisé dans ce cas. L'alignement en cascade des niveaux énergétiques LUMO des trois matériaux pourrait favoriser l'extraction des charges.

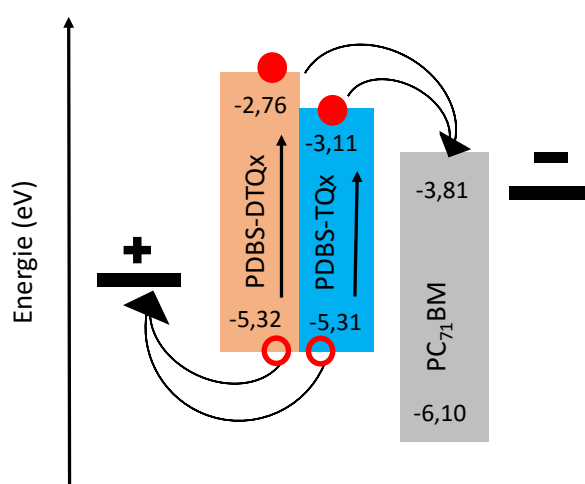


Figure 8 : Niveaux d'énergie des polymères PDBS-TQx, PDBS-DTQx et du PC<sub>71</sub>BM déterminés par voltampérométrie cyclique.

- Propriétés photovoltaïques

Des cellules solaires simple jonction ont ensuite été réalisées selon la structure standard Verre/ITO/PEDOT:PSS/mélange ternaire/Calcium/Aluminium décrite précédemment. Le mélange ternaire PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM a été mis en solution dans du chlorobenzène puis déposé par enduction par centrifugation selon le même protocole que pour les mélanges binaires. Les caractéristiques *J-V* des polymères PDBS-TQx et PDBS-DTQx en mélange binaire et ternaire avec le PC<sub>71</sub>BM sont représentées sur la figure 9. Les propriétés photovoltaïques des cellules solaires sont présentées sur la figure 10 et regroupées dans le tableau 3.

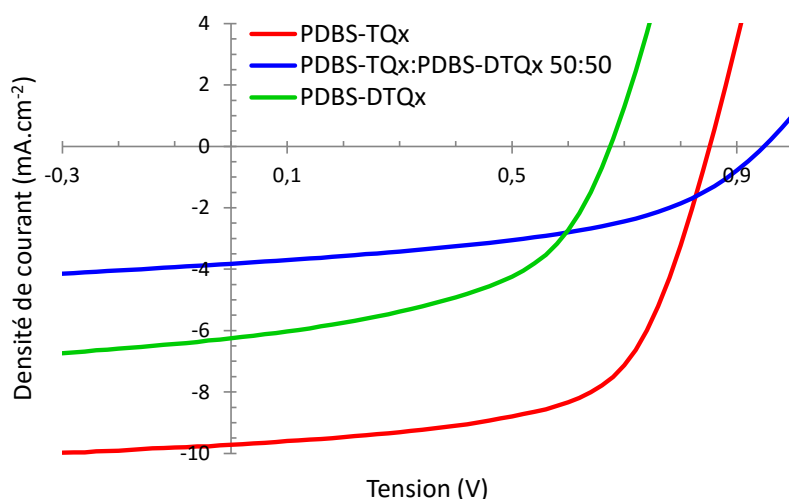


Figure 9 : Caractéristiques *J-V* des cellules solaires à base des polymères PDBS-TQx, PDBS-DTQx et du mélange ternaire PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM en fonction du pourcentage massique de PDBS-DTQx.

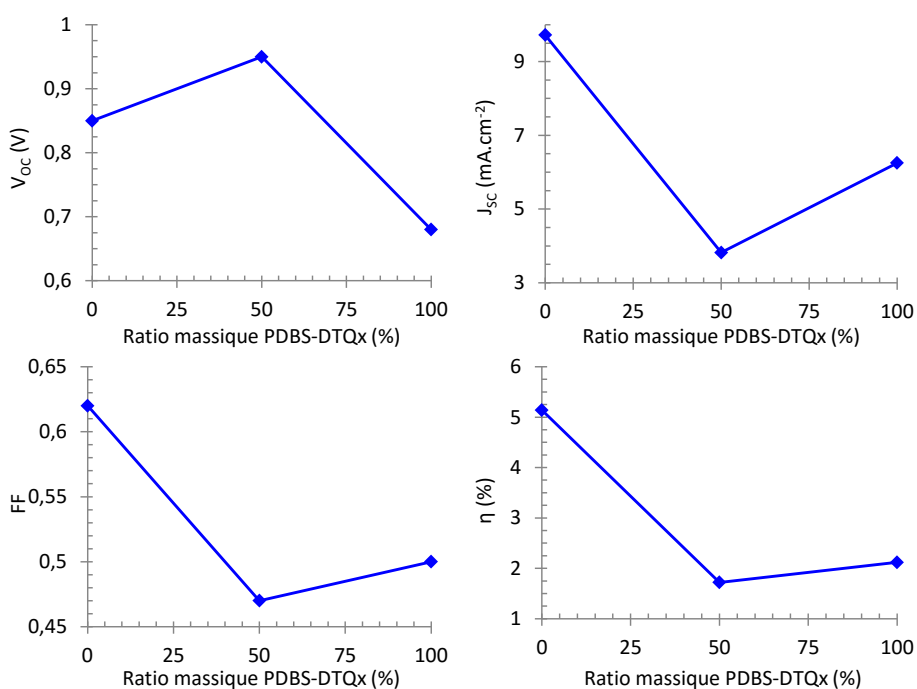


Figure 10 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à mélange ternaire PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM en fonction du pourcentage massique de PDBS-DTQx.

PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC <sub>71</sub> BM	Solvant	Additif	Epaisseur (nm)	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF	η (%)
100 : 0 : 200	CB	3% DIO	50	0,85	9,72	0,62	5,14 <sup>(a)</sup> (4,93)
50 : 50 : 200	CB	3% DIO	55	0,95	3,82	0,47	1,72 <sup>(b)</sup> (1,67)
0 : 100 : 200	CB	3% DIO	50	0,68	6,25	0,50	2,12 <sup>(b)</sup> (1,97)

Tableau 3 : Paramètres photovoltaïques des cellules solaires à mélange ternaire PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM. (a) moyenne réalisée sur 5 dispositifs de surface active de 28,0 mm<sup>2</sup> (b) moyenne réalisée sur 3 dispositifs de surface active de 32,5 mm<sup>2</sup>.

Le rendement de conversion photovoltaïque du dispositif à mélange ternaire est de 1,72 %, alors que ceux des mélanges binaires correspondants s'élevaient à 5,14 % pour le polymère PDBS-TQx et 2,12 % pour le polymère PDBS-DTQx.

Alors que le polymère PDBS-TQx et le polymère PDBS-DTQx présentaient des J<sub>sc</sub> de 9,72 mA.cm<sup>-2</sup> et de 6,25 mA.cm<sup>-2</sup> respectivement, le mélange ternaire voit sa valeur de J<sub>sc</sub> diminuer significativement à 3,82 mA.cm<sup>-2</sup>. Pour l'instant, cette diminution n'a pas encore été expliquée, quelques hypothèses sont envisagées. Les mobilités trois fois plus faibles du polymère PDBS-DTQx peuvent expliquer une partie de la baisse de la densité de courant des mélanges ternaires. La morphologie du mélange ternaire pourrait être moins favorable à cause d'un manque de miscibilité entre les deux polymères ce qui localiserait un polymère proche du PC<sub>71</sub>BM et l'autre polymère loin du PC<sub>71</sub>BM et ne permettrait pas une bonne extraction des charges.<sup>33</sup>

Les V<sub>oc</sub> des dispositifs photovoltaïques des mélanges binaires à base de PDBS-TQx et PDBS-DTQx s'élèvent à 0,85 V et 0,68 V respectivement. La V<sub>oc</sub> du mélange ternaire augmente jusqu'à 0,95 V, soit 100 mV de plus que la meilleure V<sub>oc</sub> obtenue en mélange binaire. Cette augmentation est une première dans le domaine des polymères car généralement les V<sub>oc</sub> des mélanges ternaires sont comprises entre les V<sub>oc</sub> des mélanges binaires correspondant.<sup>10,16,34,35</sup> Une augmentation de 70 mV en mélange ternaire a été observée avec des petites molécules mais aucune explication définitive n'a pu être donnée.<sup>36</sup> Une première hypothèse pourrait être une faible miscibilité des trois composants du mélange ternaire qui favoriserait la séparation de phase et localiserait l'accepteur PC<sub>71</sub>BM proche de la couche de calcium extractrice d'électrons.<sup>37</sup> La concentration élevée du PC<sub>71</sub>BM proche de la couche de calcium créerait des dipôles d'interface et diminuerait la barrière énergétique d'injection et de collecte des électrons.<sup>38</sup> Une tension en circuit ouvert plus élevée est obtenue. Une deuxième hypothèse pourrait être les fortes interactions entre les deux polymères éloignant ainsi le PC<sub>71</sub>BM des chaînes polymères, ce qui réduirait l'efficacité du transfert de charge conduisant à une diminution de la densité de courant et à une augmentation de la tension en circuit ouvert.<sup>39</sup> Enfin, une dernière hypothèse envisagée est la création d'un système donneur-accepteur entre les deux polymères PDBS-DTQx et PDBS-TQx. Dans ce cas lorsqu'un exciton se crée dans le polymère PDBS-DTQx, il pourrait y avoir dissociation de l'exciton par passage du niveau LUMO du PDBS-DTQx au niveau LUMO du PDBS-TQx, si le polymère PDBS-TQx se situe à l'interface couche active/calcium, l'électron de la LUMO du PDB-TQx serait alors directement collecté par le calcium. La tension en circuit ouvert du mélange serait alors reliée à la différence entre le niveau HOMO du PDBS-DTQx et le niveau LUMO du polymère PDBS-TQx. Pour vérifier cette dernière hypothèse des mélanges binaires PDBS-DTQx-PDBS-TQx doivent être testés en cellules solaires.

- Etude morphologique

Pour vérifier notre hypothèse qui relierait la diminution du courant à la morphologie moins favorable du mélange ternaire PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM dans les dispositifs photovoltaïques, les surfaces des couches actives ont été étudiées par AFM. Les images de topographie sont présentées sur la figure 11. Le mélange binaire PDBS-TQx :PC<sub>71</sub>BM présente une très bonne homogénéité du mélange. Le mélange binaire PDBS-DTQx :PC<sub>71</sub>BM présente également une bonne homogénéité mais une plus grande rugosité. Le mélange ternaire PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM présente une séparation de phase avec des tailles de domaines de l'ordre de 200 nm. Cette séparation de phase pourrait être à l'origine des plus faibles propriétés photovoltaïques.

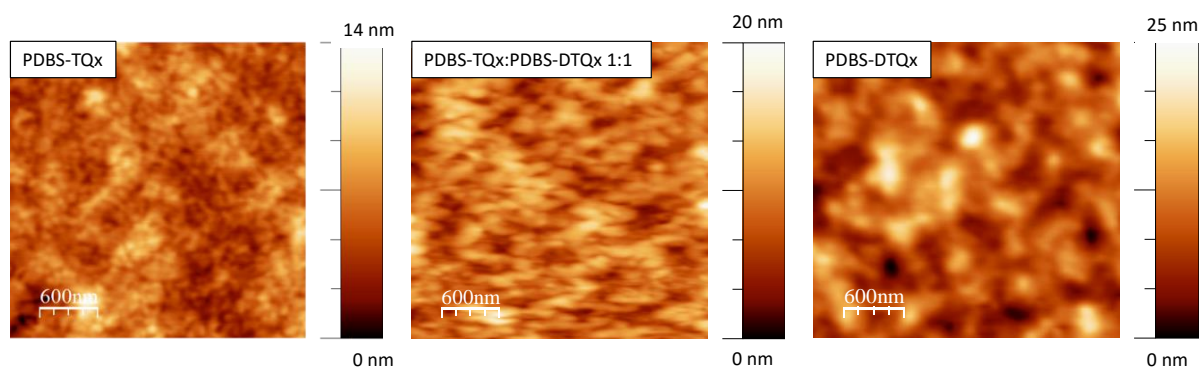


Figure 11 : Images topographiques par AFM des mélanges PDBS-TQx :PC<sub>71</sub>BM (à gauche), PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM (au centre), PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM (à droite).

Des études complémentaires, d'une part par étude par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X pour déterminer la composition de la surface de la couche active, et d'autre part par microscopie à sonde de Kelvin pour mesurer le potentiel de surface de la couche active permettraient de mieux comprendre le fonctionnement de ce mélange ternaire.<sup>40</sup>

## 2. Tests préliminaires en cellules couplées pour la génération d'hydrogène.

### a) Introduction

La production d'énergie électrique fournie par les cellules solaires est par définition intermittente. Elle ne correspond généralement pas à la demande en énergie électrique au fil du temps. En cas de surplus de production, si elle n'est pas stockée, l'électricité fournie par les cellules solaires est perdue. De plus, la nuit aucune énergie électrique ne peut être générée par les cellules solaires. Il apparaît donc nécessaire de stocker l'énergie solaire. Jusqu'à présent les batteries sont un moyen efficace de stockage de l'électricité. Une solution alternative s'est développée pour le stockage et l'utilisation à la demande de l'énergie solaire, et cette approche s'appuie sur le principe de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique : la production d'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau.<sup>41,42</sup> L'hydrogène créé est plus facilement stockable et transportable, et peut être utilisé ensuite dans les piles à combustible pour récupérer l'énergie sous forme électrique. De plus, ce mode de stockage ne rejette que de l'eau lors de la réutilisation de l'énergie électrique.

L'énergie électrique fournie par les cellules solaires peut permettre d'effectuer l'électrolyse de l'eau. Il faut relier électroniquement une cellule solaire et un électrolyseur pour cela deux configurations sont possibles et sont représentées sur la figure 12.

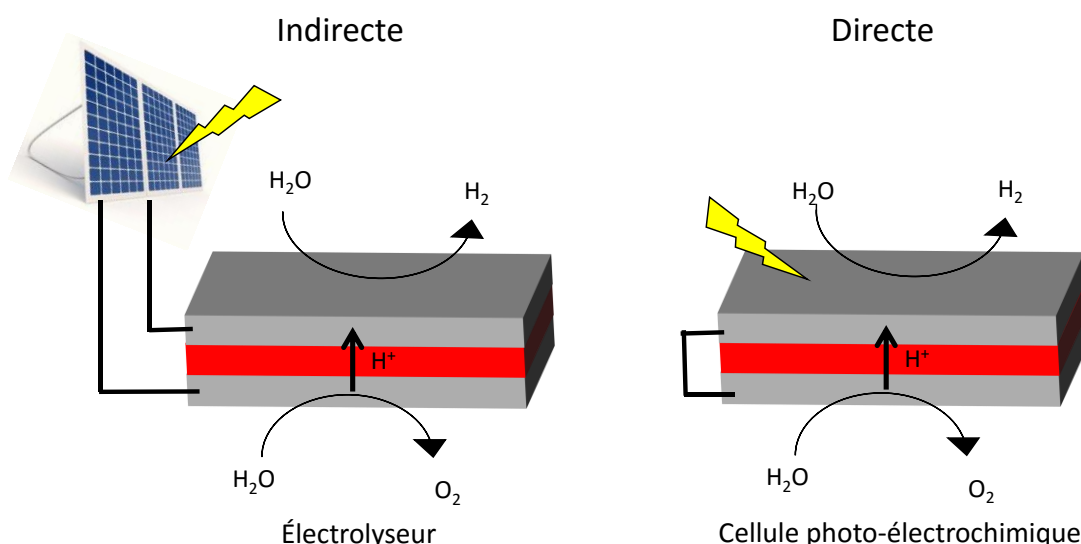


Figure 12 : Configurations indirecte et directe des dispositifs à base de cellules solaires pour la production d'hydrogène à partir de l'eau.

La configuration indirecte est composée de deux dispositifs distincts : une cellule solaire et un électrolyseur reliés électriquement par des câbles.<sup>43,44</sup> La configuration directe se compose d'un seul dispositif qui réalise la capture de l'énergie solaire et sa conversion électrochimique. Ce type de dispositif est couramment appelée cellule photo-électrochimique.<sup>45,46</sup> Les cellules photo-électrochimiques ont montré des efficacités pour la production d'hydrogène allant jusqu'à 18 % en laboratoire. Les configurations indirectes commercialisables ont des efficacités de 8 à 10 % mais sont actuellement très chères à l'achat car elles sont composées de matériaux très onéreux.<sup>47</sup>

La cellule photo-électrochimique peut être composée d'une photocathode qui va réduire l'eau en dihydrogène et d'une photo-anode qui va oxyder l'eau en dioxygène.<sup>48</sup>

Le travail présenté ici a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire LICSEN lors d'un séjour au CEA Saclay et portera uniquement sur les photocathodes car il s'inscrit dans le cadre de la thèse du Dr. Tiphaine Bourgeteau soutenue en Septembre 2015 intitulée « Développement de photocathodes hybrides pour la production de carburant solaire » et encadrée par le Dr. Bruno Jusselme.

- Photocathode

Dans ce travail, la photocathode réalisée permet de transformer l'énergie solaire en dihydrogène. Pour cela elle est composée d'un absorbeur de photons et d'un catalyseur de la réduction des protons en hydrogène (couramment dénommée HER dans la littérature, pour Hydrogen Evolution Reaction). L'architecture des photocathodes utilisée dans cette étude est représentée figure 13. Il s'agit d'une architecture de cellule solaire organique standard où l'électrode de calcium-aluminium est remplacée par le catalyseur trisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_3$ ). Le catalyseur  $\text{MoS}_3$  a été choisi préférentiellement au platine pour son abondance et son plus faible coût.<sup>49-51</sup>



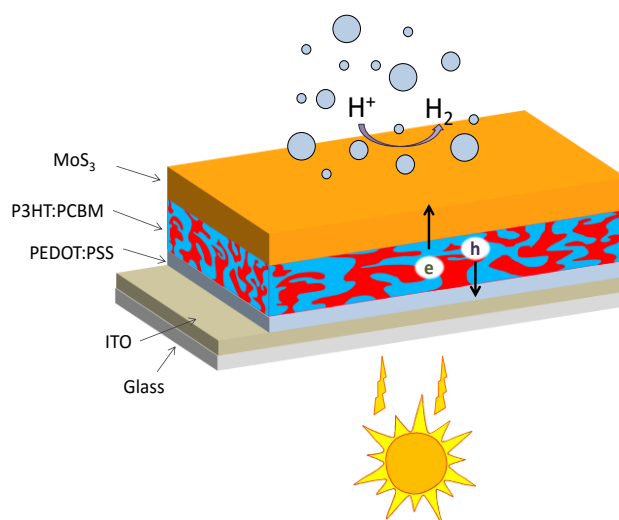


Figure 13 : Structure d'une photocathode.

Le principe de fonctionnement de la cellule photo-électrochimique est presque identique à celui des cellules solaires organiques détaillé dans le chapitre 1. La couche active du dispositif va absorber des photons et générer des porteurs de charges libres qui vont migrer aux électrodes. Les trous vont être collectés par l'ITO et les électrons au lieu d'être collectés par l'électrode d'aluminium vont être injectés dans le catalyseur  $\text{MoS}_3$  et vont permettre de réduire les protons de l'eau en dihydrogène.

- Activité catalytique

L'activité catalytique des photocathodes peut être suivie par électrochimie en utilisant le montage décrit sur la figure 14. Ce montage a été développé par Tiphaine Bourgeteau au CEA de Saclay. Il s'agit d'un montage électrochimique classique à trois électrodes dans lequel l'électrode de travail est remplacée par la photocathode. Le tout est plongé dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ .

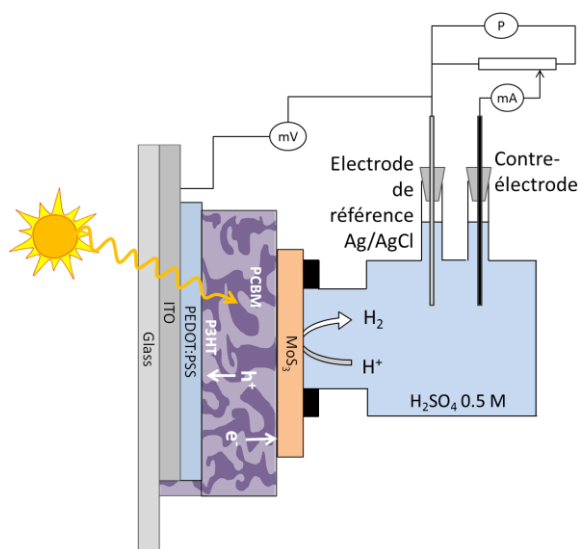


Figure 14 : Dispositif électrochimique de caractérisation d'une photo-cathode à base de P3HT:PCBM.<sup>46</sup>

Pour mettre en évidence le rôle des photocathodes, les dispositifs sont d'abord testés sans couche active. Pour cela le MoS<sub>3</sub> est placé directement sur l'électrode d'ITO, les caractéristiques obtenues sont présentées sur la figure 15.

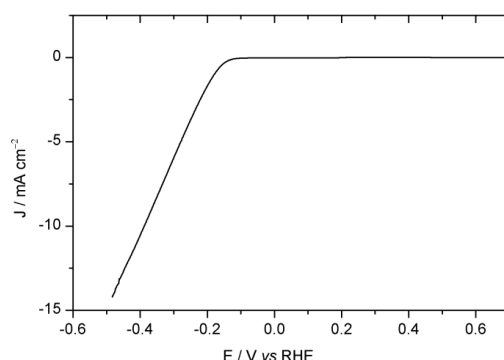


Figure 15 : Voltammogramme obtenu lorsque le catalyseur MoS<sub>3</sub> est déposé sur une électrode d'ITO (50 mV.s<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>).

En absence de couche active, dans le noir ou sous illumination les caractéristiques du catalyseur MoS<sub>3</sub> sont identiques. En balayant vers les tensions négatives, aucun courant n'est observé jusqu'au potentiel de début de réduction du cation H<sup>+</sup> en dihydrogène à -0,15 V. La surtension (tension supplémentaire par rapport au potentiel d'équilibre du couple rédox mis en jeu, ici E<sup>o</sup><sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> = 0 V vs RHE) de démarrage de la réaction du catalyseur dans ces conditions est de 150 mV environ.</sub>

Lorsqu'une couche active est rajoutée, les caractéristiques dans le noir et sous illumination changent. Elles sont représentées figure 16.

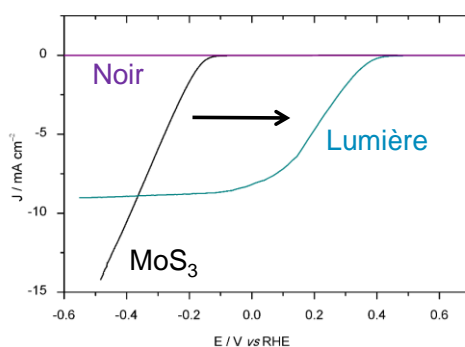


Figure 16 : Voltammogrammes obtenus par extrapolation dans le noir (à gauche) et sous illumination (à droite) d'une photocathode.

En absence de lumière, la cellule solaire ne produit pas de courant ; quelle que soit la tension utilisée, le courant est nul. Sous illumination, un photo-courant est généré par la cellule solaire. Le potentiel de début de réduction du cation H<sup>+</sup> en dihydrogène est alors décalé vers les plus hauts potentiels d'une valeur qui va dépendre de la tension en circuit ouvert de la cellule solaire. Plus la V<sub>OC</sub> de la cellule solaire sera grande et plus le potentiel de début de réduction va être élevé ce qui aura pour conséquence d'augmenter la capacité de production d'hydrogène de la photocathode. C'est pour cette raison qu'il est souhaitable dans ce type d'application de sélectionner des matériaux de couche active permettant de générer des tensions élevées. Pour bien mettre en évidence les caractéristiques

des photocathodes, les mesures courant-tension sont généralement réalisées en alternant éclairage et obscurité, un exemple de courbe obtenue est représenté figure 17.

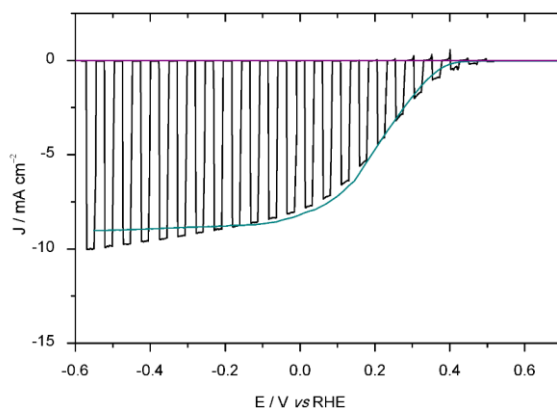


Figure 17 : Voltammogramme d'une photocathode sous alternance éclairage/obscurité.

- Contexte

Les premières photocathodes développées au CEA de Saclay ont été réalisées à partir d'une architecture classique de cellules solaires organiques. La couche transporteuse de trous était le PEDOT:PSS et la couche active était composé d'un mélange P3HT :PC<sub>61</sub>BM.<sup>46</sup> Le courant obtenu était alors faible (de l'ordre de 50 à 100  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Récemment, le remplacement du PEDOT:PSS par une couche d'oxyde de nickel ( $\text{NiO}_x$ ) ou d'oxyde de molybdène ( $\text{MoO}_x$ ) a permis d'augmenter à la fois le photo-courant obtenu et le potentiel de réduction des photocathodes (cf. manuscrit de T. Bourgeteau et papier en cours de soumission). Les courbes obtenues en utilisant différentes couches d'extraction des trous sont représentées figure 18.

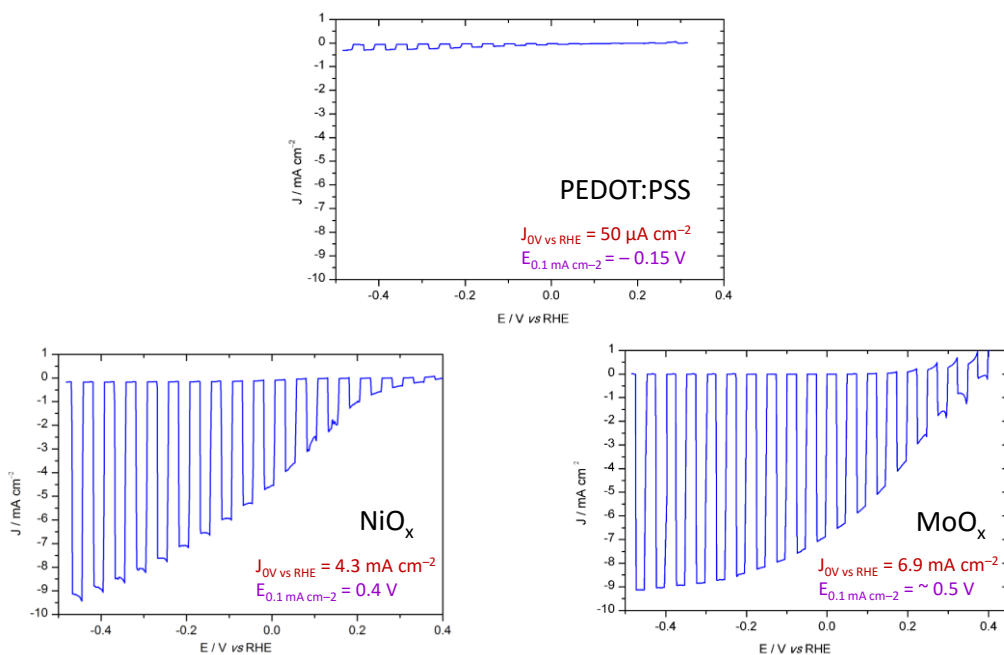


Figure 18 : Voltammogrammes de photocathodes utilisant différentes couches extractrices de trous (PEDOT:PSS,  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{MoO}_x$ ) sous illumination alternée ( $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>).

Le remplacement du PEDOT:PSS par du NiO<sub>x</sub> puis du MoO<sub>x</sub> a permis d'augmenter le photo-courant, pris à 0 V comme référence, de 50 μA.cm<sup>-2</sup> à 4,3 mA.cm<sup>-2</sup> et 6,9 mA.cm<sup>-2</sup> respectivement, ainsi que le potentiel de démarrage de la réaction (E<sub>0,1 mA.cm<sup>-2</sup></sub>), arbitrairement mesuré à 0,1 mA.cm<sup>-2</sup>, de -0,15 V à 0,40 V et 0,50 V vs RHE respectivement. Ces résultats ont été obtenus en utilisant le couple P3HT:PC<sub>61</sub>BM qui présente au mieux des V<sub>OC</sub> de 0,65 V en dispositifs photovoltaïques.<sup>52</sup> Dans les chapitres précédents, des polymères permettant d'obtenir des V<sub>OC</sub> jusqu'à 1,05 V ont été présentés. L'utilisation de tels polymères dans des photocathodes pourrait permettre d'augmenter le potentiel de début de réduction de ces dispositifs et ainsi de réaliser des photocathodes plus performantes pour les intégrer dans des cellules photo-électrochimiques complètes.

Parmi les polymères synthétisés et étudiés dans les chapitres précédents, les deux systèmes choisis pour réaliser ces études sont le PDBS-BiTQx et le PDBS-TQx<sub>F</sub> car ce sont eux qui ont présenté les plus grandes stabilités en dispositif photovoltaïque et qui conduisent à des V<sub>OC</sub> supérieures à celle du P3HT une fois incorporés en cellules. Les caractéristiques en dispositifs photovoltaïques de ces deux polymères sont rappelées dans le tableau 4.

Couche active	Solvant	Recuit (°C)	Epaisseur (nm)	V <sub>OC</sub> (V)	J <sub>SC</sub> (mA.cm <sup>-2</sup> )	FF (%)	η (%)
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB + 3 % DIO	-	60	0,90	6,22	0,44	2,49
PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	CB + 3 % DIO	-	205	0,84	2,99	0,46	1,15
PDBS-TQx <sub>F</sub> : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	CB + 3 % DIO	120	75	0,76	7,61	0,55	3,19

Tableau 4 : Caractéristiques photovoltaïques obtenues avec les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TQx<sub>F</sub>.

Ces deux polymères ont été testés en photocathode selon la structure présentée sur la figure 14. Les couches extractrices de trous PEDOT:PSS, NiO<sub>x</sub> et MoO<sub>x</sub> ont été testées car elles ont présenté de meilleures performances avec le P3HT.

### b) Premiers tests en photocathode

Les photocathodes ont été réalisées selon une structure standard ITO\(\text{PEDOT:PSS ou NiO}\_x \text{ ou MoO}\_x\)\Polymère:PC<sub>71</sub>BM\MoS<sub>3</sub>. Les couches de NiO<sub>x</sub> et de MoO<sub>x</sub> ont été déposées par enduction centrifuge. La couche active polymère:PC<sub>71</sub>BM a été déposée selon la procédure standard décrite dans la partie expérimentale. Le catalyseur MoS<sub>3</sub> a été déposé par spray. Tous les renseignements concernant la fabrication de ces dispositifs sont disponibles dans la thèse de Tiphaine Bourgeteau. Les surfaces actives des dispositifs sont de 0,28 cm<sup>2</sup>.

- Couche extractrice PEDOT:PSS

Les caractéristiques courant-tension des photocathodes obtenues avec les polymères PDBS-BiTQx en utilisant la couche extractrice de trous PEDOT:PSS sont représentées figure 19. En photocathode, le polymère PDBS-BiTQx ne permet pas d'obtenir un photo-courant assez important pour pouvoir effectuer une mesure de potentiel de réduction à -0,1 mA.cm<sup>-2</sup>. Des résultats similaires avaient été obtenus avec les photocathodes à base de P3HT. L'étude de cette couche extractrice de trous n'a donc pas été approfondie.

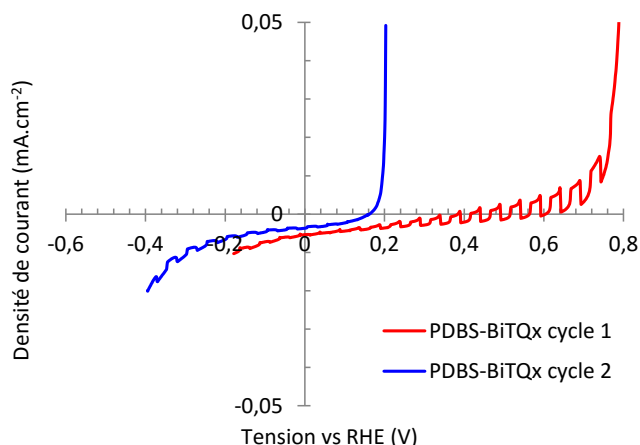


Figure 19 : Voltammogrammes mesurés à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution aqueuse à  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous illumination alternée pour une photocathode  $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{PDBS-BiTQx:PC}_{71}\text{BM } 60 \text{ nm}/\text{MoS}_3$

- Couche extractrice  $\text{NiO}_x$

Les caractéristiques courant-tension des photocathodes obtenues avec les polymères PDBS-BiTQx en utilisant la couche extractrice de trous  $\text{NiO}_x$  sont représentées figure 20. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

En photocathode le polymère PDBS-BiTQx permet d'obtenir un potentiel de réduction à  $-0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$  de  $0,50 \text{ V}$  et un photo-courant à  $0 \text{ V}$  de  $0,66 \text{ mA.cm}^{-2}$  lors du premier cycle. Le photo-courant obtenu est plus faible que ceux précédemment observés en utilisant le P3HT dans la couche active. Cependant, le potentiel de réduction est supérieur de  $100 \text{ mV}$  à celui du P3HT, ce qui peut s'expliquer directement par la plus grande tension en circuit ouvert du dispositif photovoltaïque à base du polymère PDBS-BiTQx par rapport à celui à base du polymère P3HT. Cependant, dès le deuxième cycle les performances chutent drastiquement laissant penser à un problème de stabilité de la couche active. En effet, le catalyseur  $\text{MoS}_3$  déposé sur la couche active est poreux et laisse pénétrer la solution aqueuse d'acide sulfurique jusqu'au contact de la couche active.

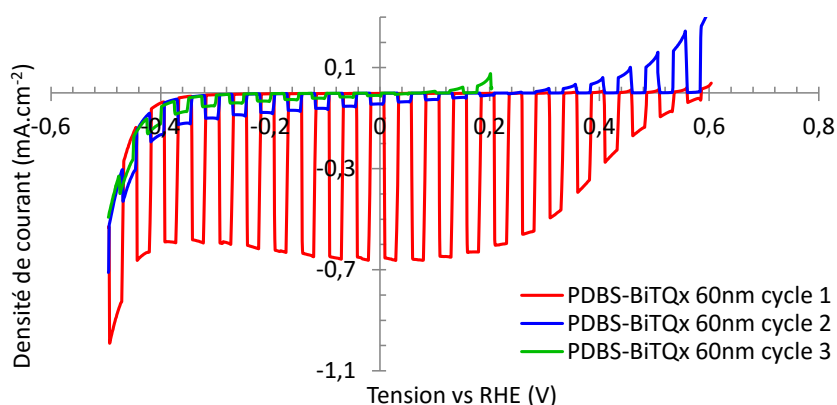


Figure 20 : Voltammogrammes mesurés à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution aqueuse à  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous illumination alternée pour une photocathode  $\text{ITO}/\text{NiO}_x/\text{PDBS-BiTQx:PC}_{71}\text{BM } 60 \text{ nm}/\text{MoS}_3$

La première solution envisagée pour résoudre ce problème de stabilité a été d'augmenter l'épaisseur de la couche active de  $60 \text{ nm}$  à  $205 \text{ nm}$  pour limiter la dégradation de la couche active, l'acide sulfurique n'attaquant que la surface de la couche active. Les caractéristiques courant-tension des

photocathodes obtenues avec une épaisseur de 205 nm de la couche active PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM en utilisant la couche extractrice de trous NiO<sub>x</sub> sont représentées figure 21. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

Lors du premier cycle en photocathode, un potentiel de réduction à -0,1 mA.cm<sup>-2</sup> de 0,32 V est obtenu avec une épaisseur de 205 nm ce qui est 0,18 V plus faible qu'avec une épaisseur de 60 nm de couche active. Par contre la densité de courant à 0 V augmente à 1,00 mA.cm<sup>-2</sup>. Là encore dès le deuxième cycle la photocathode se dégrade.

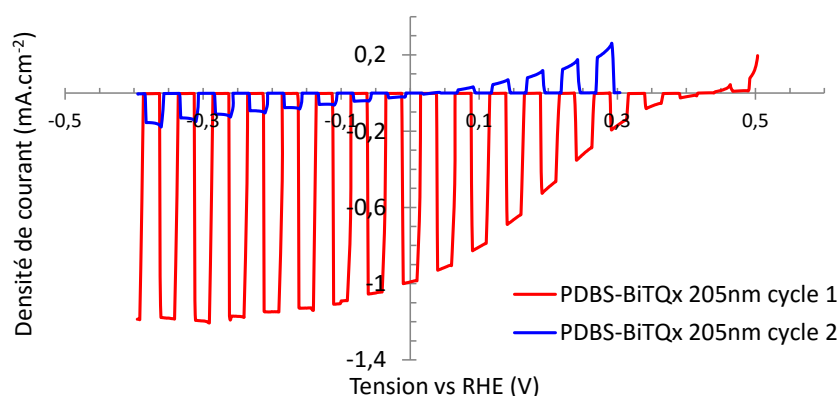


Figure 21 : Voltammogrammes mesurés à 50 mV.s<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse à 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous illumination alternée pour une photocathode ITO\NiO<sub>x</sub>\PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM 205 nm\MoS<sub>3</sub>.

La deuxième stratégie pour augmenter la stabilité des photocathodes a été de remplacer le polymère PDBS-BiTQx par le polymère PDBS-TQxF. Les fluors sur le polymère PDBS-TQxF peuvent apporter de l'hydrophobie et limiter la pénétration de la solution d'acide sulfurique dans la couche active. Les caractéristiques courant-tension des photocathodes obtenues avec le polymère PDBS-TQxF en utilisant la couche extractrice de trous NiO<sub>x</sub> sont représentées figure 22. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5.

En photocathode, le polymère PDBS-TQxF permet d'obtenir un potentiel de réduction à -0,1 mA.cm<sup>-2</sup> de 0,18 V et une densité de courant à 0 V de 0,56 mA.cm<sup>-2</sup>. Les performances sont plus faibles que celles obtenues avec le polymère PDBS-BiTQx. La stabilité de ce dispositif n'a pas été améliorée avec une diminution brutale des performances dès le deuxième cycle.

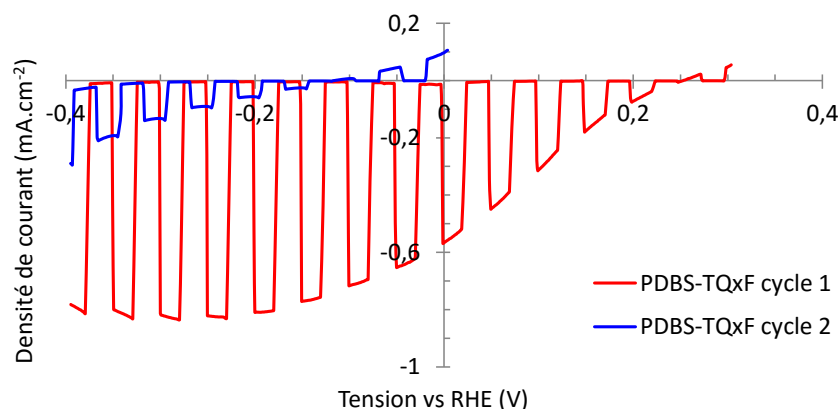


Figure 22 : Voltammogrammes mesurés à 50 mV.s<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse à 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous illumination alternée pour une photocathode ITO\NiO<sub>x</sub>\PDBS-TQxF:PC<sub>71</sub>BM 60 nm\MoS<sub>3</sub>.

Couche active		Epaisseur (nm)	$E_{0,1 \text{ mA.cm}^{-2}}$ (V)	$J_{0V}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
NiO <sub>x</sub>	PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	60	0,50	0,66
NiO <sub>x</sub>	PDBS-BiTQx : PC <sub>71</sub> BM 1 : 3	205	0,32	1,00
NiO <sub>x</sub>	PDBS-TQxF : PC <sub>71</sub> BM 1 : 2	75	0,18	0,56

Tableau 5 : Caractéristiques obtenues avec les photocathodes possédant une couche extractrice de NiO<sub>x</sub>.

- Couche extractrice MoO<sub>x</sub>

Les précédentes études réalisées avec des photocathodes composées d'une couche active à base de P3HT ont montré de meilleures performances lorsque la couche extractrice de trous NiO<sub>x</sub> est remplacée par du MoO<sub>x</sub>. Les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TQxF ont donc été testés en photocathodes avec une couche extractrice de trous de MoO<sub>x</sub>. Les résultats sont présentés figure 23 et 24 et regroupés dans le tableau 6.

Les photocathodes avec la couche de MoO<sub>x</sub> ont des potentiels de réduction à -0,1 mA.cm<sup>-2</sup> de 0,28 V avec le PDBS-BiTQx et de -0,06 V avec le PDBS-TQxF. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues avec la couche de NiO<sub>x</sub>. La densité de courant à 0 V est de 1,07 mA.cm<sup>-2</sup> pour le polymère PDBS-BiTQx, ce qui est 0,4 mA.cm<sup>-2</sup> plus élevé qu'avec la couche de NiO<sub>x</sub>. Par contre, elle est nulle pour le polymère PDBS-TQxF.

Les stabilités des dispositifs sont sensiblement améliorées lorsque la couche de MoO<sub>x</sub> est utilisée. Au bout de 5 cycles la densité de courant générée par la photocathode à base de PDBS-BiTQx est encore égale à 0,5 mA.cm<sup>-2</sup>. De même les photocathodes à base de PDBS-TQxF semblent présenter une plus grande stabilité que leurs analogues avec le PDBS-BiTQx.

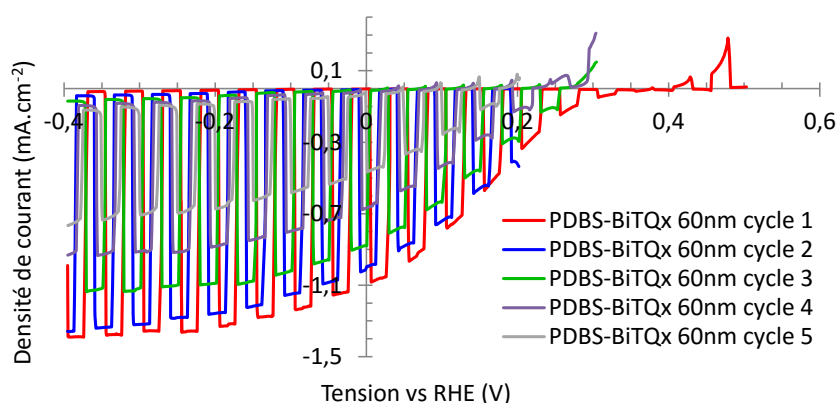


Figure 23 : Voltammogrammes mesurés à 50 mV.s<sup>-1</sup> dans une solution aqueuse à 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sous illumination alternée pour une photocathode ITO/MoO<sub>x</sub>/PDBS-BiTQx:PC<sub>71</sub>BM 60 nm/MoS<sub>3</sub>

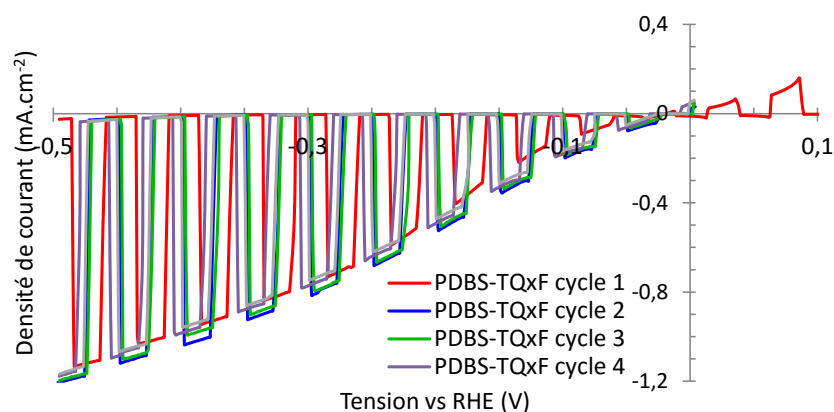


Figure 24 : Voltammogrammes mesurés à  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  dans une solution aqueuse à  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous illumination alternée pour une photocathode  $\text{ITO}/\text{MoO}_x/\text{PDBS-TQxF}:\text{PC}_{71}\text{BM}/\text{MoS}_3$ .

Couche active		Epaisseur (nm)	$E_{0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}}$ (V)	$J_{0V}$ ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )
$\text{MoO}_x$	PDBS-BiTQx : $\text{PC}_{71}\text{BM}$ 1 : 3	60	0,28	1,07
$\text{MoO}_x$	PDBS-TQxF : $\text{PC}_{71}\text{BM}$ 1 : 2	75	-0,06	0

Tableau 6 : Caractéristiques obtenues avec les photocathodes possédant une couche extractrice de  $\text{MoO}_x$ .

- Stabilité

Les photocathodes réalisées avec les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TQxF ont montré des problèmes de stabilité alors que les photocathodes à base du polymère P3HT restent stables.<sup>53</sup> Lors du dépôt des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TQxF, le DIO a été utilisé en tant qu'additif pour obtenir une meilleure morphologie. Cependant, cet additif n'a pas besoin d'être utilisé dans le cas du P3HT. Pour vérifier l'influence du DIO sur la stabilité des photocathodes, des couches actives à base de PDBS-BiTQx: $\text{PC}_{71}\text{BM}$  ont été déposées sans ajout de DIO. Les résultats de ces mélanges testés en photocathodes sont présentés figures 25 et 26 et regroupés dans le tableau 7.

Les performances des photocathodes obtenues avec le polymère PDBS-BiTQx déposé sans DIO sont plus faibles que lorsque du DIO est ajouté. Avec  $\text{NiO}_x$  le potentiel de réduction à  $-0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  diminue à  $0,31 \text{ V}$  et la densité de courant à  $0 \text{ V}$  diminue à  $0,46 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Avec du  $\text{MoO}_x$ , le potentiel de réduction à  $-0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  diminue à  $0,02 \text{ V}$  et la densité de courant à  $0 \text{ V}$  diminue à  $0,12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Ces baisses de performances peuvent être attribuées à la moins bonne morphologie de la couche active comme il a été vu dans les chapitres 2 et 3.

Dans le cas du  $\text{NiO}_x$  les performances des dispositifs chutent rapidement dès le deuxième cycle. Alors que dans le cas du  $\text{MoO}_x$ , la baisse du photo-courant semble plus lente en absence de DIO.



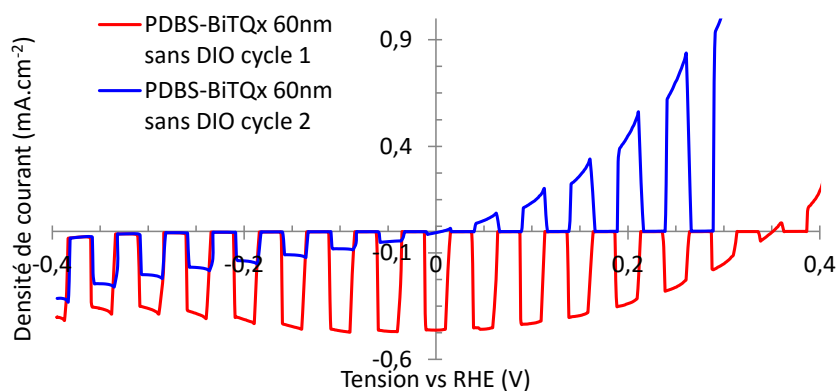


Figure 25 : Voltammogrammes mesurés à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution aqueuse à  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous illumination alternée pour une photocathode  $\text{ITO}\backslash\text{NiO}_x\backslash\text{PDBS-TQxF:PC}_{71}\text{BM } 60 \text{ nm sans DIO}\backslash\text{MoS}_3$ .

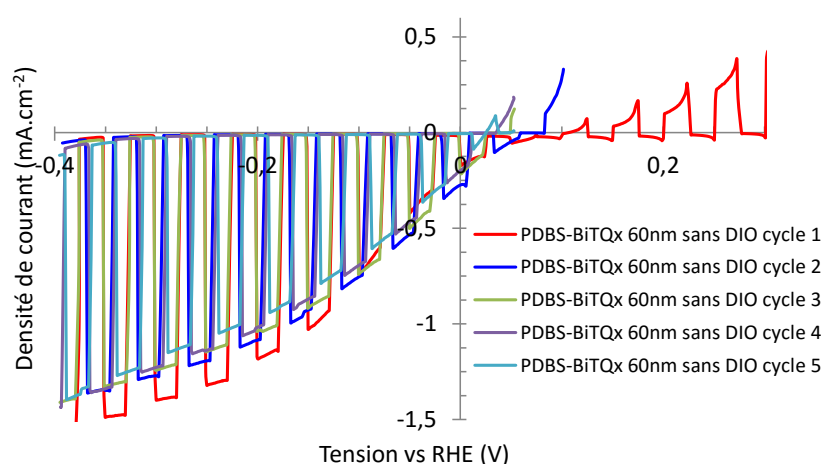


Figure 26 : Voltammogrammes mesurés à  $50 \text{ mV.s}^{-1}$  dans une solution aqueuse à  $0,5 \text{ M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sous illumination alternée pour une photocathode  $\text{ITO}\backslash\text{MoO}_x\backslash\text{PDBS-TQxF:PC}_{71}\text{BM } 60 \text{ nm sans DIO}\backslash\text{MoS}_3$ .

Couche active		Epaisseur (nm)	$E_{0,1 \text{ mA.cm}^{-2}}$ (V)	$J_{0V}$ ( $\text{mA.cm}^{-2}$ )
$\text{NiO}_x$	PDBS-BiTQx : $\text{PC}_{71}\text{BM } 1 : 3$ sans DIO	60	0,31	0,46
$\text{MoO}_x$	PDBS-BiTQx : $\text{PC}_{71}\text{BM } 1 : 3$ sans DIO	60	0,02	0,12

Tableau 7 : Caractéristiques des photocathodes obtenues avec le polymère PDBS-BiTQx déposé sans DIO.

Pour mieux comparer les stabilités des photocathodes entre elles, des courbes de chronoampérométrie à  $0 \text{ V}$  ont été réalisées. Les courbes normalisées sont présentées figure 27.

Avec une couche extractrice de trous de  $\text{NiO}_x$  les stabilités atteignent une dizaine de secondes indépendamment des conditions de dépôt de la couche active et du polymère utilisé. Avec la couche extractrice de trous de  $\text{MoO}_x$ , les stabilités sont légèrement améliorées. Les photocathodes à base du polymère PDBS-BiTQx sont stables 120 secondes et jusqu'à 275 secondes lorsque le DIO n'est pas utilisé lors du dépôt de la couche active. La stabilité semble légèrement meilleure pour les photocathodes à base de PDBS-TQxF avec 45 % de perte au bout de 600 secondes.

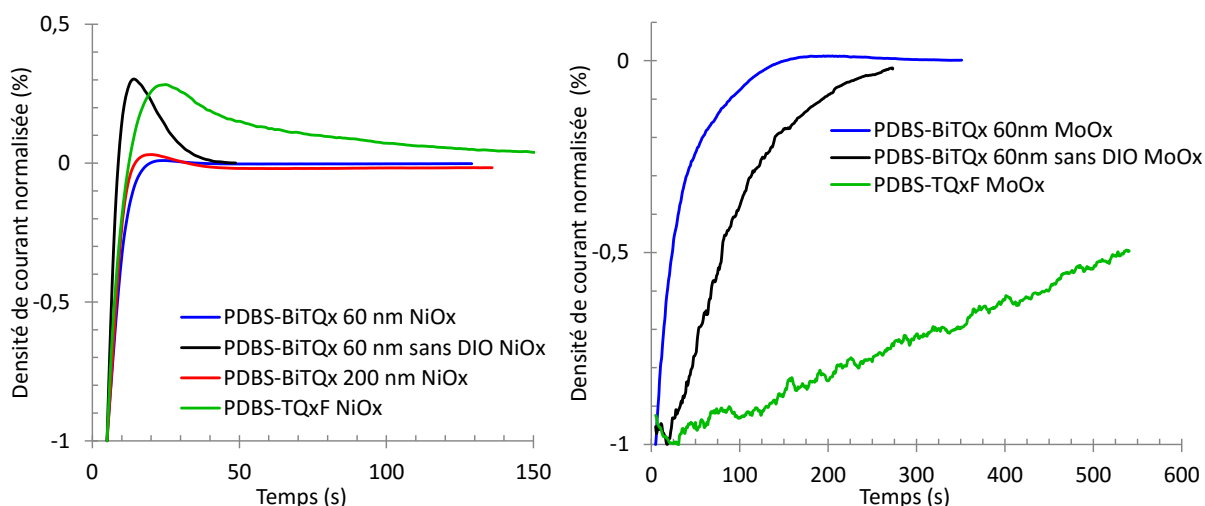


Figure 27 : Chronoamperométrie à 0 V vs RHE dans une solution aqueuse d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  sous éclairage. Avec une couche extractrice de trous de  $\text{NiO}_x$  (à gauche) et  $\text{MoO}_x$  (à droite).

Les stabilités des photocathodes semblent donc dépendre de la couche extractrice de trous utilisée ce qui est surprenant étant donné qu'elle se situe à l'opposé de l'interface catalyseur/acide sulfurique. De plus la stabilité semble dépendre du polymère utilisé. Les photocathodes testées avec le P3HT sont stables alors qu'elles se dégradent rapidement avec le PDBS-BiTQx. Pour vérifier la stabilité du polymère PDBS-BiTQx des mesures par spectroscopie UV-visible ont été réalisées sur le polymère PDBS-BiTQx. Un film de PDBS-BiTQx a été déposé sur un substrat de verre puis son spectre d'absorption a été mesuré. Ensuite, ce film a été plongé dans une solution d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  et son spectre d'absorption a de nouveau été mesuré. Les spectres d'absorption UV-visible sont représentés figure 28.

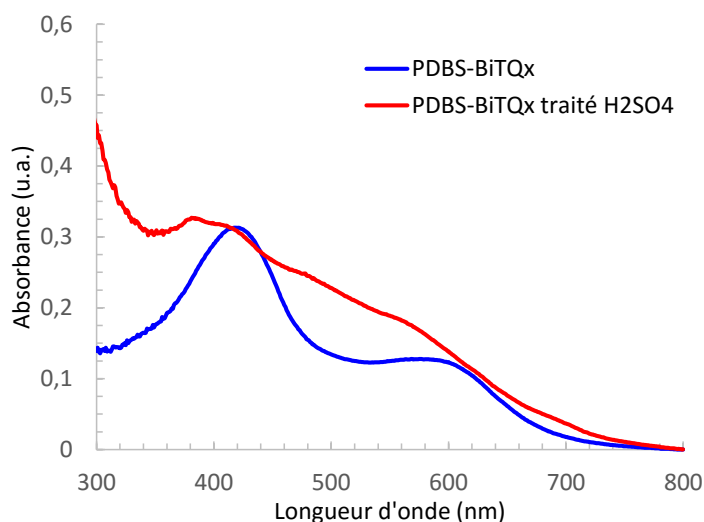


Figure 28 : Spectres d'absorption UV-visible des polymères PDBS-BiTQx en film.

En film le polymère PDBS-BiTQx présente une première bande correspondant aux transitions  $\pi-\pi^*$  des différents cycles aromatiques autour de 400 nm puis une bande à transfert de charge autour de 600 nm. Après un traitement avec une solution aqueuse d'acide sulfurique à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , ces deux bandes caractéristiques sont moins visibles faisant place à une bande beaucoup plus large entre 350 nm et 650 nm. Un dopage acide du polymère est exclu car il n'apparaît aucune bande

polaronique dans la partie infra rouge du spectre.<sup>54,55</sup> Le polymère PDBS-BiTQx semble donc se dégrader en présence d'une solution d'acide sulfurique. Une hypothèse serait la possible protonation des atomes d'azote sur la quinoxaline. Des calculs théoriques sur la quinoxaline ont montré le réarrangement des transitions  $\pi-\pi^*$ ,  $n-\pi^*$  et  $\sigma-\pi^*$  après protonation et la création d'interactions entre les états  $^1(\pi-\pi^*)$  et  $^1(n-\pi^*)$ .<sup>56</sup> Des études supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le mécanisme de dégradation des polymères et pour proposer des solutions.

### 3. Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'utilisation de mélanges ternaires dans les cellules solaires à hétérojonction volumique. Les premiers mélanges ternaires ont été réalisés en utilisant le polymère accepteur PC-TQx combiné à deux accepteurs dérivés du fullerène. Les performances obtenues avec le polymère PC-TQx ont pu être significativement améliorées grâce à l'utilisation du couple PC<sub>71</sub>BM/IC<sub>61</sub>BA. Dans ce cas l'IC<sub>61</sub>BA semble jouer le rôle d'accepteur d'électrons cascade. Il a permis d'améliorer l'extraction des charges de la couche active et d'augmenter la  $V_{OC}$  des dispositifs photovoltaïques. Des rendements de conversion photovoltaïque de 3,75 % ont été obtenus contre 2,89 % pour le meilleur mélange binaire. L'alignement en cascade des niveaux d'énergie dans le mélange ternaire a permis d'augmenter la densité de courant des dispositifs photovoltaïques à 9,01 mA.cm<sup>-2</sup> alors qu'un maximum de 7,02 mA.cm<sup>-2</sup> avait été atteint pour les mélanges binaires.

Dans un deuxième temps un mélange binaire comportant deux polymères et un accepteur a été réalisé. Les polymères utilisés dans cette étude ont été le PDBS-TQx et le PDBS-DTQx car ils montrent une bonne complémentarité d'absorption. Ils ont été combinés au PC<sub>71</sub>BM. Le rendement de conversion atteint par ce mélange ternaire est de 1,72 %, ce qui est plus faible que les mélanges binaires correspondant. Cette diminution semble s'expliquer par une moins bonne morphologie de la couche active déterminée par AFM. Par contre la tension en circuit ouvert obtenue en mélange ternaire atteint 0,95 V ce qui est 0,10 V plus élevé que celle de la meilleure cellule solaire à mélange binaire correspondant. Ce résultat est un des premiers cas reportés dans la littérature. En effet, les tensions en circuit ouvert obtenues avec des mélanges ternaires sont généralement intermédiaires à celles obtenues avec les mélanges binaires correspondant. Des études supplémentaires pour déterminer les énergies d'états à transfert de charges sont nécessaires pour comprendre l'origine de l'augmentation observée dans ce travail. De plus d'autres ratios PDBS-TQx/PDBS-DTQx doivent être testés pour avoir une vue complète de l'évolution des performances de ces dispositifs à mélange ternaire. Pour augmenter les performances des mélanges ternaires, des polymères à faible largeur de bande interdite comme le PTB7 pourrait être utilisés en combinaison du PDBS-TQx et du PC<sub>71</sub>BM.

Les deux approches de mélanges ternaires (deux donneurs et un accepteur ou deux accepteurs et un donneur), ont été étudiées. Les mélanges ternaires deux accepteurs et un donneur ont permis d'améliorer les performances photovoltaïques et sont faciles à réaliser grâce à la proximité des paramètres moléculaires de l'IC<sub>61</sub>BA et du PC<sub>71</sub>BM. Les mélanges ternaires deux donneurs et un accepteur n'ont pas permis d'augmenter les rendements de conversion photovoltaïque des dispositifs, pourtant ces mélanges semblent les plus prometteurs dans la littérature. Cependant, il est beaucoup plus difficile d'optimiser des mélanges ternaires comportant deux polymères donneurs en raison des différences de propriétés entre polymères (masses molaires, solubilité ...).

Enfin, les polymères synthétisés dans le cadre de cette thèse ont montré en dispositifs photovoltaïques des tensions en circuit ouvert supérieures à celles obtenues avec le couple P3HT :PC<sub>71</sub>BM. Cette caractéristique est très importante pour certaines applications notamment pour augmenter les performances des photocathodes. Les deux polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TQxF ont pu être testés en remplacement du P3HT dans des photocathodes.

Les premiers résultats ont montré qu'il était possible d'utiliser ces deux polymères dans des photocathodes pour produire de l'hydrogène. Il existe encore peu d'exemples dans la littérature d'utilisation de polymères dans les photocathodes.

Les performances du polymère PDBS-TQxF se sont révélées plus faibles que celles obtenues avec le P3HT. Avec une couche extractrice de trous de NiO<sub>x</sub>, le polymère PDBS-BiTQx a permis d'atteindre un potentiel de réduction à -0,1 mA.cm<sup>-2</sup> de 0,50 V, ce qui est, comme attendu, 100 mV plus élevé qu'avec les dispositifs à base de P3HT. Avec une couche extractrice de trous de MoO<sub>x</sub> les performances obtenues avec les polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TQxF ont été plus faibles que celles obtenues avec le P3HT. De plus, les photocathodes réalisées ont montré des problèmes de stabilité. Ce manque de stabilité n'est pas totalement compris et semble lié à la couche extractrice de trous, au polymère et à l'additif utilisés. Pour augmenter la stabilité des photocathodes le catalyseur poreux MoS<sub>3</sub> pourrait être remplacé par un catalyseur moins poreux. Une couche d'interface robuste entre le catalyseur MoS<sub>3</sub> et la couche active pourrait également être ajoutée pour éviter la pénétration de l'acide sulfurique dans la couche active.

Les polymères utilisés dans les photocathodes ont montré des premiers résultats très prometteurs. Le prochain point à étudier pour les futurs développements des dispositifs est la stabilité des polymères en milieu acide.

## 4. Références

- (1) Liu, Y.; Zhao, J.; Li, Z.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H.; Jiang, K.; Lin, H.; Ade, H.; Yan, H. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (2) Yusoff, A. R. bin M.; Kim, D.; Kim, H. P.; Shneider, F. K.; da Silva, W. J.; Jang, J. *Energy Env. Sci* **2015**, *8* (1), 303–316.
- (3) Chen, L.-M.; Xu, Z.; Hong, Z.; Yang, Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (13), 2575.
- (4) Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (13), 2499.
- (5) Dkhil, S. B.; Duché, D.; Gaceur, M.; Thakur, A. K.; Aboura, F. B.; Escoubas, L.; Simon, J.-J.; Guerrero, A.; Bisquert, J.; Garcia-Belmonte, G.; Bao, Q.; Fahlman, M.; Videlot-Ackermann, C.; Margeat, O.; Ackermann, J. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (18), n/a – n/a.
- (6) Kim, Y.; Cook, S.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C. *Synth. Met.* **2005**, *152* (1-3), 105–108.
- (7) Chen, Y.-C.; Hsu, C.-Y.; Lin, R. Y.-Y.; Ho, K.-C.; Lin, J. T. *ChemSusChem* **2013**, *6* (1), 20–35.
- (8) Ye, L.; Xu, H.-H.; Yu, H.; Xu, W.-Y.; Li, H.; Wang, H.; Zhao, N.; Xu, J.-B. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (35), 20094–20099.
- (9) Liu, W.; Shi, H.; Fu, W.; Zuo, L.; Wang, L.; Chen, H. *Org. Electron.* **2015**, *25*, 219–224.
- (10) Lu, L.; Chen, W.; Xu, T.; Yu, L. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7327.
- (11) Gupta, V.; Bharti, V.; Kumar, M.; Chand, S.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (30), 4398–4404.
- (12) Williams, G.; Aziz, H. *Org. Electron.* **2015**, *17*, 229–239.
- (13) Huang, T.-Y.; Patra, D.; Hsiao, Y.-S.; Chang, S. H.; Wu, C.-G.; Ho, K.-C.; Chu, C.-W. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (19), 10512–10518.
- (14) Ko, S.-J.; Lee, W.; Choi, H.; Walker, B.; Yum, S.; Kim, S.; Shin, T. J.; Woo, H. Y.; Kim, J. Y. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (5), n/a – n/a.
- (15) Zhang, J.; Zhang, Y.; Fang, J.; Lu, K.; Wang, Z.; Ma, W.; Wei, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, No. 137, 8176–8183.
- (16) Khlyabich, P. P.; Rudenko, A. E.; Thompson, B. C.; Loo, Y.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (34), 5557–5563.
- (17) Yang, L.; Yan, L.; You, W. *J Phys Chem Lett* **2013**, No. 4, 1802–1810.
- (18) Honda, S.; Ohkita, H.; Benten, H.; Ito, S. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (35), 6596.
- (19) Sharma, G. D.; Singh, S. P.; Roy, M. S.; Mikroyannidis, J. A. *Org. Electron.* **2012**, *13* (9), 1756–1762.
- (20) Koppe, M.; Egelhaaf, H.-J.; Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J.; Schilinsky, P.; Hoth, C. N. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (2), 338–346.
- (21) Dexter, D. L. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21* (5), 836.
- (22) Goh, T.; Huang, J.-S.; Bartolome, B.; Sfeir, M. Y.; Vaisman, M.; Lee, M. L.; Taylor, A. D. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (36), 18611–18621.
- (23) Xu, W.-L.; Wu, B.; Zheng, F.; Yang, X.-Y.; Jin, H.-D.; Zhu, F.; Hao, X.-T. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (38), 21913–21920.
- (24) Yao, K.; Liu, C.; Chen, Y.; Chen, L.; Li, F.; Liu, K.; Sun, R.; Wang, P.; Yang, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (15), 7342.
- (25) Hardin, B. E.; Hoke, E. T.; Armstrong, P. B.; Yum, J.-H.; Comte, P.; Torres, T.; Fréchet, J. M. J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Nat. Photonics* **2009**, *3* (7), 406–411.
- (26) Jadhav, P. J.; Mohanty, A.; Sussman, J.; Lee, J.; Baldo, M. A. *Nano Lett.* **2011**, *11* (4), 1495–1498.
- (27) Ojala, A.; Bürckstümmer, H.; Stolte, M.; Sens, R.; Reichelt, H.; Erk, P.; Hwang, J.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (45), 5398–5403.
- (28) Yang, L.; Zhou, H.; Price, S. C.; You, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (12), 5432–5435.
- (29) Khlyabich, P. P.; Burkhart, B.; Thompson, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (22), 9074–9077.
- (30) Ameri, T.; Min, J.; Li, N.; Machui, F.; Baran, D.; Forster, M.; Schottler, K. J.; Dolfen, D.; Scherf, U.; Brabec, C. J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (10), 1198–1202.

- (31) Bruno, A.; Borriello, C.; Haque, S. A.; Minarini, C.; Di Luccio, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (33), 17998.
- (32) Dimitrov, S. D.; Wheeler, S.; Niedzialek, D.; Schroeder, B. C.; Utzat, H.; Frost, J. M.; Yao, J.; Gillett, A.; Tuladhar, P. S.; McCulloch, I.; Nelson, J.; Durrant, J. R. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6501.
- (33) Khlyabich, P. P.; Rudenko, A. E.; Street, R. A.; Thompson, B. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (13), 9913–9919.
- (34) Mollinger, S. A.; Vandewal, K.; Salleo, A. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (23).
- (35) Murali, M. G.; Rao, A. D.; Yadav, S.; Ramamurthy, P. C. *Polym Chem* **2015**, *6* (6), 962–972.
- (36) Rousseau, T.; Cravino, A.; Bura, T.; Ulrich, G.; Ziessel, R.; Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (16), 2298.
- (37) Singh, C. R.; Sommer, M.; Himmerlich, M.; Wicklein, A.; Krischok, S.; Thelakkat, M.; Hoppe, H. *Phys. Status Solidi RRL - Rapid Res. Lett.* **2011**, *5* (7), 247–249.
- (38) Wei, Q.; Nishizawa, T.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (11), 2211–2216.
- (39) Liu, J.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (6).
- (40) Spadafora, E. J.; Demadrille, R.; Ratier, B.; Grévin, B. *Nano Lett.* **2010**, *10* (9), 3337–3342.
- (41) Esswein, A. J.; Nocera, D. G. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (10), 4022–4047.
- (42) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6474–6502.
- (43) Reece, S. Y.; Hamel, J. A.; Sung, K.; Jarvi, T. D.; Esswein, A. J.; Pijpers, J. J. H.; Nocera, D. G. *Science* **2011**, *334* (6056), 645–648.
- (44) Rocheleau, R. E.; Miller, E. L.; Misra, A. *Energy Fuels* **1998**, *12* (1), 3–10.
- (45) Yamada, Y.; Matsuki, N.; Ohmori, T.; Mametsuka, H.; Kondo, M.; Matsuda, A.; Suzuki, E. *Int. J. Hydrog. Energy* **2003**, *28* (11), 1167–1169.
- (46) Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Brisse, R.; Laberty-Robert, C.; Campidelli, S.; de Bettignies, R.; Artero, V.; Palacin, S.; Jusselme, B. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (9), 2706.
- (47) Lichta, S.; Wanga, B.; Mukerjia, S.; Sogab, T.; Umenob, M.; Tributsch, H. *Int. J. Hydrog. Energy* **2001**, *26*, 653–659.
- (48) Walter, M. G.; Warren, E. L.; McKone, J. R.; Boettcher, S. W.; Mi, Q.; Santori, E. A.; Lewis, N. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (11), 6446–6473.
- (49) Tran, P. D.; Artero, V.; Fontecave, M. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (6), 727.
- (50) Du, P.; Eisenberg, R. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (3), 6012.
- (51) Thoi, V. S.; Sun, Y.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (6), 2388–2400.
- (52) Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (11), 864–868.
- (53) Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Brisse, R.; Cornut, R.; Artero, V.; Jusselme, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (30), 16395–16403.
- (54) Hwang, J.; Tanner, D. B.; Schwendeman, I.; Reynolds, J. R. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (11).
- (55) Khatib, O.; Mueller, A. S.; Stinson, H. T.; Yuen, J. D.; Heeger, A. J.; Basov, D. N. *Phys. Rev. B* **2014**, *90* (23).
- (56) Waluk, J. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *63* (3), 579–583.



## Conclusion générale et perspectives



## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse présente la synthèse, la caractérisation et l'étude de dix nouveaux polymères  $\pi$ -conjugués pour des applications principalement dans le domaine du photovoltaïque organique et plus particulièrement des cellules solaires à hétérojonction en volume. Un premier aspect de la thèse est centré sur les propriétés intrinsèques des polymères et, le second concerne les caractéristiques en dispositifs photovoltaïques de ces polymères. Les polymères ont été conçus selon une approche de design moléculaire « donneur-accepteur » en combinant une unité riche en électrons de type quinoxaline ou dithienoquinoxaline et une unité pauvre en électrons de type dibenzosilole ou carbazole. Ces polymères ont été synthétisés par couplage de Suzuki ou par hétéroarylation directe. Enfin, ils ont été testés en dispositifs photovoltaïques au laboratoire sur la nouvelle plateforme Hybriden à l'INAC au CEA de Grenoble inaugurée en septembre 2014. Les procédés de fabrication des cellules solaires ont été développés et les résultats atteints sont au niveau de ceux obtenus à INES sur ces mêmes matériaux.

Les polymères synthétisés répondent au cahier des charges fixé pour l'utilisation en tant que polymère à grande largeur de bande interdite dans les cellules solaires à multi-jonctions avec :

- Une absorption jusqu'à 650 nm
- Un niveau énergétique HOMO inférieur à - 5,0 eV pour augmenter la tension en circuit ouvert du dispositif photovoltaïque
- Une bonne solubilité avec de bonnes propriétés filmogènes
- Des rendements de conversion photovoltaïques jusqu'à 5,1 %.

Les polymères peuvent être vus comme un assemblage de blocs donneurs, espaceurs, accepteurs, substituants selon une architecture représentée figure 1.

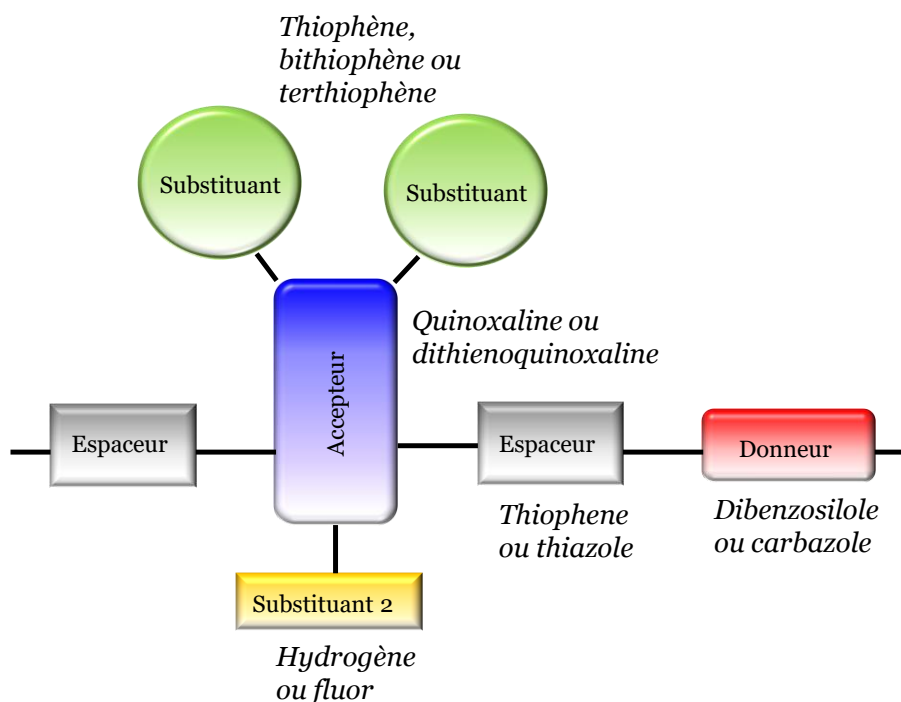


Figure 1 : Structure schématique des polymères  $\pi$ -conjugués de cette étude.

Dans un premier temps l'unité riche en électrons dibenzosilole a été copolymérisée avec différentes unités quinoxaline substituées par un groupement thiophène. Des variations structurales ont été réalisées sur l'unité quinoxaline en remplaçant les espaceurs thiophènes par des espaceurs thiazoles ou en remplaçant les hydrogènes de la partie benzénique par des atomes de fluor. L'unité quinoxaline a également été modifiée pour conduire à l'unité dithienoquinoxaline. Ensuite, les substituants thiophènes de la partie pyrazine de la quinoxaline ont été remplacés par des substituants bithiophènes ou terthiophènes. Enfin, l'unité riche en électrons dibenzosilole a été remplacée par l'unité carbazole.

Les polymérisations par couplage de Suzuki ont permis d'atteindre des hauts poids moléculaires pour tous les polymères avec des substituants thiophènes qui ont ensuite été purifiés par chélation et par Soxhlet. Dans les mêmes conditions de polymérisation, les masses molaires des polymères avec les substituants bithiophènes et terthiophènes sont plus faibles. Cette diminution est encore accentuée lorsque le dibenzosilole est remplacé par le carbazole. La méthode de polymérisation par hétéroarylation directe utilisée pour la préparation de certains polymères n'a pas permis d'obtenir des hautes masses molaires mais ce pourrait être dû à la plus faible réactivité des monomères.

Les caractéristiques optiques ont confirmé la grande largeur de bande interdite des polymères synthétisés avec une absorption jusqu'à 650 nm des polymères à base de quinoxaline et de dibenzosilole et jusqu'à 550 nm pour le polymère à base de dithienoquinoxaline et de dibenzosilole. L'introduction des groupements bithiophènes et terthiophènes a permis de renforcer l'absorption des polymères PDBS-BiTQx et PDBS-TerTQx entre 430 nm et 530 nm mais a diminué l'intensité de la bande à transfert de charge aux plus grandes longueurs d'ondes. Le remplacement de l'unité dibenzosilole par l'unité carbazole a conduit à un décalage de la limite de la zone d'absorption autour de 700 nm.

Tous les polymères synthétisés au cours de cette thèse présentent des niveaux énergétiques pour les orbitales frontières HOMO en dessous de -5,0 eV. L'ajout de fluor ou le remplacement des espaceurs thiophènes par des espaceurs thiazoles permet de diminuer significativement ce niveau énergétique des polymères sans modifier pour autant leur largeur de bande interdite. Dans une moindre mesure le remplacement des substituants thiophènes par des substituants bithiophènes ou terthiophènes permet également de baisser le niveau énergétique des orbitales HOMO des polymères.

A l'inverse, l'augmentation des niveaux énergétiques HOMO des polymères grâce au remplacement de l'unité dibenzosilole par l'unité carbazole a été démontrée. Ce qui contribue à une réduction de la largeur de la bande interdite. Ces derniers polymères sont donc classifiés dans la catégorie des polymères à largeur de bande interdite intermédiaire.

Des modélisations théoriques et des études de diffraction par rayons X sur des films de polymères ont été réalisées et ont notamment permis d'apporter des informations complémentaires sur la planéité et l'organisation des polymères. Les substituants bithiophènes et terthiophènes semblent apporter un encombrement stérique important ce qui défavorise les interactions par empilement des orbitales  $\pi$  entre les chaînes et diminuent les propriétés de transport des polymères correspondants.

L'évaluation des mobilités à l'aide de transistors à effet de champ, a permis de valider ces hypothèses et de démontrer des effets importants de la substitution des quinoxalines sur le transport des charges. La meilleure mobilité des trous a été obtenue avec le polymère PDBS-TQxF avec une valeur

de mobilité de  $9,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm.V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Cette mobilité améliorée a été attribuée à la plus forte structuration du polymère induite par les atomes de fluor. Au contraire il a été mis en évidence que les motifs thiazoles ne semblent pas être appropriés comme unités espaceurs pour obtenir des valeurs élevées de mobilités. Le motif carbazole a quant à lui permis de doubler les mobilités des trous dans les polymères PC-TQx et PC-BiTQx, ce qui peut être attribué à la plus grande densité électronique du carbazole et à une meilleure planéité de l'ensemble de la chaîne induite par ce motif. Pour cette famille de polymères, là encore, les substituants bithiophènes et terthiophènes augmentent le désordre des chaînes de polymères et augmentent les distances inter-chaînes ce qui diminuent les valeurs des mobilités des trous dans les polymères.

Les matériaux ont été étudiés en cellules à hétérojonction volumique et une optimisation systématique des paramètres de fabrication (ratio entre les composants, épaisseurs, additifs et solvants de dépôts...). Certains résultats sont à souligner, parmi ces polymères, le PDBS-TQx présente des performances améliorées par rapport au mélange P3HT:PCBM, référence dans ce domaine pour la catégorie des polymères à large bande interdite. En dispositifs photovoltaïques, avec ce matériau, la meilleure performance a atteint un rendement de conversion photovoltaïque de 5,14 % sur  $0,28 \text{ cm}^2$ , une tension en circuit ouvert de 0,85 V, une densité de courant de  $9,72 \text{ mA.cm}^{-2}$  et un facteur de forme de 0,62. Cette meilleure performance a pu être expliquée grâce à une étude des caractéristiques courant-tension des cellules solaires qui a montré un faible taux de recombinaisons mono moléculaire et bimoléculaire pour ces dispositifs photovoltaïques.

Un rendement de 2,12 % a également été atteint avec le polymère PDBS-DTQx, ce qui représente une excellente performance avec un polymère de largeur de bande interdite de 2,27 eV. Des tensions en circuit ouvert de 1,05 V, proche des plus hautes valeurs rapportées dans la littérature, ont été atteintes en cellules solaires simple jonction avec le polymère PDBS-BiTQx en combinaison avec l'IC<sub>61</sub>BA. La meilleure performance pour les dispositifs à base de polymères à motifs carbazole a été obtenue avec les dispositifs à base de PC-TQx avec 2,85 % de rendement de conversion photovoltaïque, 0,93 V de tension en circuit ouvert,  $5,38 \text{ mA.cm}^{-2}$  de densité de courant, et 0,57 de facteur de forme.

Le concept de mélange ternaire récemment introduit dans le domaine a pu être exploré grâce aux propriétés adaptées de certains polymères synthétisés dans cette thèse. La première stratégie a consisté à fabriquer une cellule solaire comportant une couche active constituée de deux polymères donneurs et un accepteur fullerène, PDBS-TQx<sub>0,5</sub>:PDBS-DTQx<sub>0,5</sub>:PC<sub>71</sub>BM<sub>2</sub>, et a permis d'obtenir une tension en circuit ouvert de 0,95 V, soit 0,10 V supérieur aux mélanges binaires correspondants. Cette augmentation est peu décrite dans la littérature. Cependant les rendements de conversion photovoltaïque ont légèrement diminué. Cette stratégie semble très prometteuse mais elle reste compliquée à mettre en œuvre en raison des paramètres macromoléculaires des polymères très différents qui rendent le contrôle de la morphologie de la couche active des mélanges ternaires complexe.

La deuxième stratégie de mélanger un polymère donneur avec deux accepteurs dérivés du fullerène est plus facile à mettre en œuvre car les deux accepteurs ont des propriétés chimiques très proches. Les alignements en cascade des niveaux énergétiques des matériaux PC-TQx, IC<sub>61</sub>BA et PC<sub>71</sub>BM ont permis d'améliorer les densités de courant des cellules solaires à mélange ternaire jusqu'à  $9,01 \text{ mA.cm}^{-2}$  et d'atteindre un rendement de conversion photovoltaïque de 3,75 %.

Enfin, quelques polymères ont été utilisés avec succès dans des photocathodes pour la génération de dihydrogène. Les polymères utilisés dans ce type d'application sont encore rares dans la littérature. Les premiers résultats ont montré qu'il était possible d'augmenter le potentiel de départ de réduction à 0,50 V grâce à l'utilisation du polymère PDBS-BiTQx, contre 0,40 V pour le P3HT. Cette augmentation est directement attribuable au niveau énergétique HOMO plus bas du polymère PDBS-BiTQx.

Pour compléter ce travail, plusieurs axes d'études peuvent être envisagés.

Le premier concerne l'amélioration de la pureté des polymères synthétisés. Le chélatant sodium diethyldithiocarbamate a été utilisé dans cette étude pour améliorer la pureté des polymères en éliminant les résidus catalytiques. Cependant, d'autres pistes peuvent être utilisées pour approfondir ce travail.<sup>1</sup> Une pureté élevée doit être atteinte pour obtenir des performances photovoltaïques élevées. Pour cela, différentes purifications seront réalisées sur un batch de polymère (EDTA, ether couronne...). Les différents lots seront analysés par ICP-AES (Spectroscopie d'émission atomique à torche plasma) pour doser les impuretés.

Le deuxième concerne l'optimisation des dispositifs photovoltaïques. Des paramètres supplémentaires seront étudiés tels que le changement d'additif, le changement des interfaces, l'étude de la température de la solution lors du dépôt, l'influence des paramètres de rotation (vitesse, temps) lors de l'étape de dépôt. Une optimisation plus approfondie de tous ces paramètres pourrait permettre d'améliorer les rendements de conversion photovoltaïque obtenus avec ces polymères.

Le troisième axe concerne l'étude des dispositifs photovoltaïques. Des mesures d'IPCE ont déjà été réalisées sur quelques dispositifs photovoltaïques mais ne sont pas présentées ici car l'appareil de mesure n'avait pas été calibré. La seule conclusion pouvant être tirée de ces mesures est une corrélation des spectres d'absorption des couches actives avec les spectres de photo-réponse des cellules. Une caractérisation par mesure d'IPCE des dispositifs photovoltaïques les plus performants doit être réalisée dès la remise en marche de l'appareil après calibration sur la plateforme Hybriden. Une analyse des mobilités des trous et des électrons dans les dispositifs photovoltaïques doit être réalisée pour comprendre pourquoi les densités de courant des cellules solaires sont plus élevées lorsque des faibles épaisseurs de couche active sont utilisées.

Le quatrième axe porte sur la conception de cellules solaires organiques à multi-jonctions. Durant le projet Tandori, des cellules solaires tandem devaient être réalisées avec les polymères à grande largeur de bande interdite synthétisés ici. Pour des raisons de disponibilité, la mise au point des cellules tandem à INES a été réalisée sur des polymères commerciaux (HBG3 et LBG2) et effectuée selon une architecture inverse pour améliorer la stabilité des dispositifs et faciliter les procédés de fabrication. Les spectres d'absorption de ces deux polymères sont représentés figure 2. Une superposition de l'absorption des deux matériaux est visible entre 550 et 700 nm.

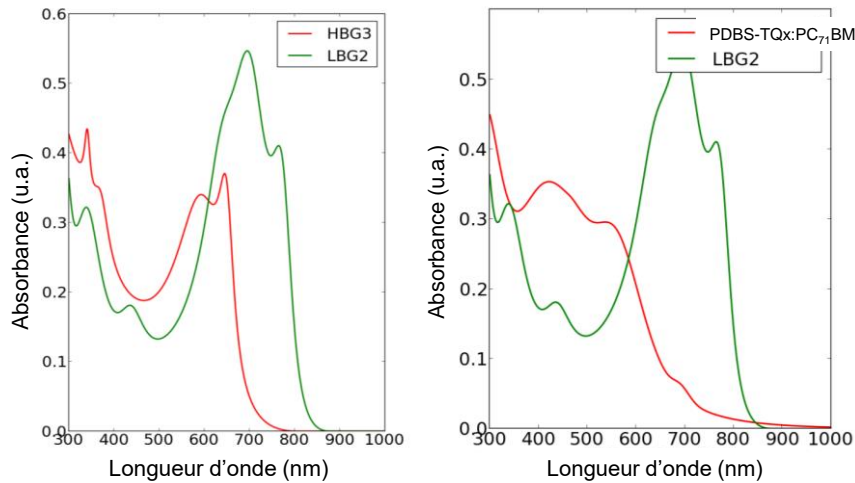


Figure 2 : Spectres d'absorption des polymères HBG3, LBG2 et du mélange PDBS-TQx:PC<sub>71</sub>BM en film.

Cette superposition est réduite lorsque le polymère PDBS-TQx est utilisé en combinaison du LBG2. Les cellules solaires tandem à base de ces deux derniers matériaux doivent donc, en théorie, absorber une plus grande quantité de photons. Cette absorption est un paramètre clé en vue d'obtenir des performances élevées en dispositifs photovoltaïques. Avant de réaliser les cellules solaires tandem, des modélisations optiques ont été réalisées par l'équipe du professeur Jean-Jacques Simon à l'IM2NP pour déterminer les épaisseurs idéales des différentes couches actives d'une cellule solaire tandem comportant le polymère PDBS-TQx et le matériau LBG2. Les résultats sont présentés figure 3.

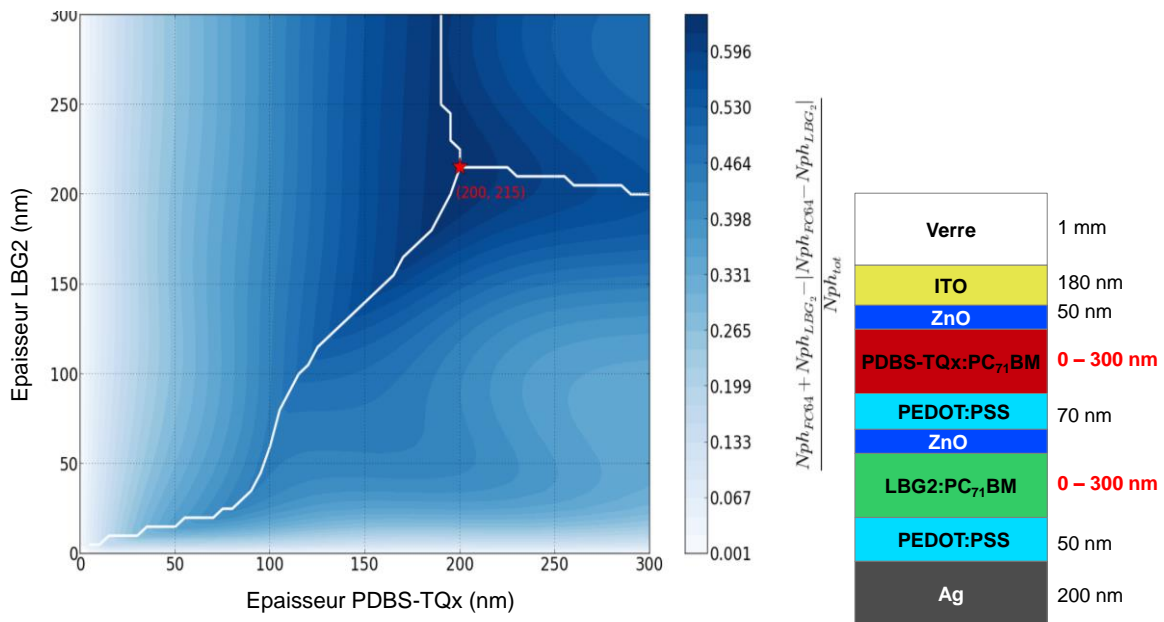


Figure 3 : Quantité de photons collectés en fonction de l'épaisseur des couches actives LBG2:PC<sub>71</sub>BM et PDBS-TQx:PC<sub>71</sub>BM selon une structure tandem inverse représentée à droite.

Cette modélisation montre que la quantité de photons collectés est maximale pour une épaisseur de 200 nm de PDBS-TQx et de 215 nm de LBG2.

Avant d'être testé en cellule solaire tandem inverse, le polymère PDBS-TQx a été testé par le Dr. Nicolas Leclerc à l'ICPEES en cellule solaire simple jonction selon une architecture inverse et les premiers résultats ont montré un rendement de conversion photovoltaïque de 3,3 %. Après ces résultats encourageants, les cellules solaires tandem seront réalisées à INES. D'autre part, le polymère PDBS-TQx sera combiné au polymère à faible largeur de bande interdite PTB7 dans une cellule tandem.

Enfin, les tests préliminaires en mélange ternaire ont montré des résultats encourageants et seront complétés par l'étude de nouveaux mélanges ternaires PDBS-TQx:PDBS-DTQx:PC<sub>71</sub>BM. Cette étude pourrait apporter des éléments permettant d'expliquer les phénomènes responsables de l'augmentation de la tension en circuit ouvert observée dans ce travail.

- (1) Usluer, Ö.; Abbas, M.; Wantz, G.; Vignau, L.; Hirsch, L.; Grana, E.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Hadziioannou, G. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (11), 1134–1138.



## Experimental part



## 1. Instrumentation

**The thin layer chromatographies** (TLC) were carried out on Alugram Xtra SiLG/UV<sub>254</sub> Macherey Nagel sheets. The purification by column chromatography was carried out on silica gel Geduran Si<sub>60</sub> Merck (0.063-0.2 mm).

**<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F and <sup>13</sup>C NMR** spectra were recorded in chloroform-*d*, methylene chloride-*d*<sub>2</sub> or acetone-*d*<sub>6</sub> solutions on a Bruker AC200 or Bruker AC400 spectrometers. The multiplicity of the signal is described with the following abbreviation: s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), dd (doublet of doublets), m (multiplet), br (broad).

**Elemental analyses (C,H,N and S) and mass spectroscopy** measurements were carried out by CRMPO at the University of Rennes1 (France). EI-HRMS were carried out on a Bruker MaXis 4G (Upgrade du MicrO-Tof-Q 2) and elemental analysis on a Microanalyseur Flash EA1112.

**The molecular weight of the polymers** was measured by the Institut Parisien de la Chimie Moléculaire at the Sorbonne University or by the ICPEES in the university of Strasbourg and polystyrene was used as the standard (THF or CHCl<sub>3</sub> as eluent).

**Cyclic voltammetry** of polymer films were measured against Ag/AgCl as the reference electrode, Pd as counter electrode and Pt as working electrode in a 0.2 M electrolyte containing tetrabutylammonium hexafluoro-phosphate in acetonitrile with a scan rate of 50 mV/s.

**UV-visible absorption** spectra in solution and in thin film were carried out on a double beam spectrometer UVIKON XS Bio-Tek with a wavelength scan rate of 100 nm/min. For all the solution measurements a quartz cuvette with a 1 cm width was used. The thin layer measurements were carried out on a glass substrate.

**Fluorescence emission** spectra in solution were carried out on a F-4500 fluorescence spectrophotometer Hitachi using a quartz cell of 1 cm width. All the measurements were carried out with the following parameters:

Measurements type: wavelength scan

Scan mode: emission

Data mode: fluorescence

Scan speed: 1200 nm/min

Delay: 0 s

Excitation slit: 5.0 nm

Emission slit: 5.0 nm

PMT voltage: 700 V

Response: 2.0 s

**X-ray diffractogram on single crystal** were recorded using a Siemens D5000 X-ray diffractometer with a CuK<sub>α1</sub> radiation source ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ). The operation power was 40 kV, 30 mA and the collimator was 0.8 mm in diameter.

**X-Ray diffraction measurements on thin film** have been carried out in out-of-plane grazing incidence configuration with an incidence angle of 0.2°. The measurements were carried out on a Panalatyca

Empyrean diffractometer (CoK $\alpha_1$  radiation,  $\lambda = 1.789 \text{ \AA}$ ). The system was equipped with a mirror and a divergence slit of  $1/16^\circ$  on the incoming beam side while a PixCel3D rapid detector and Soller slits of  $0.04^\circ$  were used on the diffracted beam side. Continuous scans were recorded from  $2^\circ$  to  $50^\circ$  in  $2\theta$  during a typical recording time 3 hours.

**Atomic force microscopy (AFM) images** were recorded with Nanosurf Mobile S instrument in tapping mode. A  $10 \mu\text{m}$  scan head was used to carry out the AFM topography high resolution images and a  $110 \mu\text{m}$  scan head was used to measure the film thickness.

- Photovoltaic devices preparation and characterization.

Indium-tin oxide substrate were purchased from Solems, PEDOT:PSS Clevios PH500 was purchased from Heraeus, ICBA and PC<sub>71</sub>BM were purchased from SolenneBV and 1,8-diiodooctane (DIO) was purchased from Sigma Aldrich.

Patterned ITO glass substrates were cleaned using sequential sonication in water, acetone and isopropanol. The washed substrates were treated with a UV-ozone cleaner for 30 min, then, the hole transporting PEDOT:PSS (40 nm) was spin-coated (4000 rpm, 40 s) on the ITO glass, and dried at  $180^\circ\text{C}$  for 30 min. Polymer and PC<sub>71</sub>BM or ICBA in chlorobenzene were spin-coated (1500 rpm, 40 s) to the substrate in a glove box, DIO was used as a processing additive to optimized the morphology. Calcium (20 nm) and Aluminium layers (100 nm) were deposited by thermal evaporation under vacuum ( $10^{-7}$  mbar). The active area of the device was  $0.28 \text{ cm}^2$  or  $0.32 \text{ cm}^2$ . The current density-voltage characteristics of the devices in the dark and under white light illumination were measured using an AM 1.5G solar simulator. Current-voltage,  $I$ - $V$ , characteristics and Power Conversion Efficiencies of the solar cells, illuminated through the ITO, were measured in inert atmosphere via a computer controlled Keithley 1 SMU 2400 unit using  $100 \text{ mW.cm}^2$  air mass (AM 1.5)-simulated white light generated by a Oriel SP94023A (Xe Lamp) Solar simulator. These simulated conditions are consistent with most published works to date. A monocrystalline silicon solar cell, calibrated at the Fraunhofer Institut Solare Energiesysteme (Freiburg, Germany), was used as a reference cell to confirm stabilization of the  $100 \text{ mW.cm}^2$  illumination. The used apparatus was a standard system that is widely used and gives mismatch factors of around 4% in the 300 to 1100 nm range (INES simulator). The mismatch factors were obtained by comparison of simulated light with outdoor tests. The temperature of the polymer heterojunction, measured using a thermocouple (Pt100) mounted on the ITO substrate, reached  $30^\circ\text{C}$  during the first  $J$ - $V$  characterization.

- Organic field effect transistor devices preparation and characterization.

Organic field effect transistors were carried out at the Institut de Chimie et Procédés pour l'énergie, l'environnement et la Santé at the University of Strasbourg or at the University of Tsukuba.

University of Strasbourg process: Bottom contact field-effect transistors were elaborated on commercially available pre-patterned test structures whose source and drain contacts were composed of 30 nm thick gold and 10 nm thick Indium Tin Oxide (ITO) bilayers. A 230 nm thick silicon oxide was used as gate dielectric and n-doped ( $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) silicon crystal as gate electrode. The channel length and channel width were  $20 \mu\text{m}$  and  $10 \text{ mm}$  respectively. The test structures were cleaned in acetone and isopropyl alcohol and subsequently for 15 minutes in an ultra-violet ozone system. Then, hexamethyldisilazane (HMDS) was spin-coated (500 rpm for 5 s and then 4000 rpm for 50 s) under nitrogen ambient and followed by an annealing step at  $130^\circ\text{C}$  for 15 minutes. Finally,

5 mg.mL<sup>-1</sup> anhydrous chloroform polymer solutions were spin coated (1250 rpm for 60s and 2000 rpm for 120s) to complete the FET devices. The samples were then left overnight under vacuum (<10<sup>-6</sup> mbar) to remove residual solvent traces. Both, the FET elaboration and characterizations were performed in nitrogen ambient.

University of Tsukuba process: The SiO<sub>2</sub> (200 nm) / p-Si substrate was precleaned by ultrasonication in hot acetone and successively in isopropanol. 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane (HMDS) was spin-coated on the precleaned SiO<sub>2</sub> (200 nm) / p-Si substrate at 3000 rpm and dried at 110 °C under vacuum for 1 h. Solutions of the polymers in chloroform (10 mg.mL<sup>-1</sup>) were spin-coated onto HMDS modified SiO<sub>2</sub> (200 nm) / p-Si substrate under ambient conditions and dried at room temperature. The source and drain Au electrodes (50 nm) were deposited on the polymer films (channel length: 50 μm, channel width: 0.75 mm). The transfer characteristics (measured at drain voltage of – 50 V) of the OFETs based were measured under vacuum conditions using a GRAIL10-HELIPS-4-HT and a Keithley SCS4200 System. The hole mobilities were calculated from the slope of the plot of the square root of the drain current versus gate voltage.

- Photocathode characterization at the CEA Saclay

Electrochemical measurements were recorded by BioLogic Model VSP 0254. A three-electrode configuration was used. For polarisation and electrolysis measurements, a glassy carbon plate was used as the auxiliary electrode and an Ag/AgCl (KCl 3.5 M) electrode was used as the reference electrode. Potentials are quoted against the Reversible Hydrogen Electrode (i.e. the apparent standard potential of the H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> couple at the given pH), which is the electrochemical potential of the solution under conditions of hydrogen evolution at the photocathode. The potential of the Reversible Hydrogen Electrode (RHE) is defined as  $E_{\text{RHE}} = -0.059 \text{ pH}$ . Thus potentials measured versus the Ag/AgCl electrode can be converted versus the RHE by using the following formula:  $E_{\text{vs RHE}} = E_{\text{vs Ag/AgCl}} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} + 0.059 \text{ pH}$ . With a pH of 0, the formula becomes:  $E_{\text{vs RHE}} = E_{\text{vs Ag/AgCl}} + 0.205 \text{ (V)}$ . The [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> couple ( $E^{\circ} = 0.56 \text{ V vs. SHE in HCl } 0.1 \text{ M}$ )<sup>1</sup> has then been used for the standardization of the measurements.

The samples were illuminated with a 200 W mercury-xenon lamp (Oriel, ozone free) operated at 101 W coupled with a Spectra-Physics 59472 UV cut-off filter ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ). Irradiance at the substrate surface was measured to ~ 100 mW.cm<sup>-2</sup> thanks to a Coherent PowerMax-USB PM150-50C Power Sensor.

## 2. Synthesis

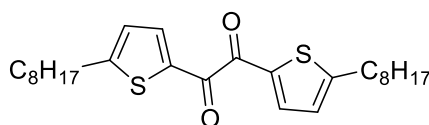
### a) Materials

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Acros organics, Strem Chemicals, Alfa Aesar, Fluorochem or TCI Chemicals and used without further purification. N-Bromosuccinimide (NBS) was purchased from Aldrich, recrystallized from water prior to use and dried. Solvent tetrahydrofuran was distilled over sodium-benzophenone under an atmosphere of dry argon prior to use, the other solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Fluka, Acros or Carlo Erba without further purification.

### b) Monomer synthesis

- Synthesis of diketone precursors

#### 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**)



**1**

2-n-octylthiophene (8.00 g, 40.74 mmol, 1 eq.) was solubilised in distilled THF (20 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  under argon. Then a solution of n-butyllithium in hexane (17.7 mL, 44.25 mmol, 2.5M, 1.1 eq.) was added dropwise. Temperature was kept between  $-78^{\circ}\text{C}$  and  $-50^{\circ}\text{C}$  during 2 hours. This mixture was added dropwise on a solution of LiBr (3.54 g, 40.76 mmol, 1 eq.) and of CuBr (5.85 g, 40.78 mmol, 1 eq.) in distilled THF (65 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  under argon. After 15 minutes 2.33 g (18.35 mmol, 0.45 eq.) of oxalylchloride was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 2.5 hours the reaction was stopped by adding a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The organic compound was extracted by  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed by saturated aqueous solution of NaCl, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The solid powder was recrystallized in hexane, dipped in liquid nitrogen and filtered. Finally, compound **1** was obtained as a yellow powder (7.13 g, 87 %).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_2$

**Molecular weight:**  $446.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

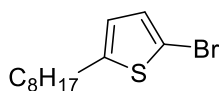
**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.86 (d,  $J = 3.8 \text{ Hz}$ , 2H), 6.88 (d,  $J = 3.8 \text{ Hz}$ , 2H), 2.88 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 4H), 1.72 (m, 4H), 1.27 (m, 20H), 0.88 (m, 6H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 182.6, 160.0, 137.7, 136.5, 126.4, 31.8, 31.3, 30.8, 29.2, 29.1, 29.0, 22.6, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 69.91; H, 8.57; O, 7.16; S, 14.35; found: C, 69.59; H, 8.52; S, 13.96.

**EI HRMS:**  $m/z$  ( $\text{M}^+$ ): calcd, 447.23915; found, 447.2397.

#### 2-bromo-5-octylthiophene (**2**)



**2**

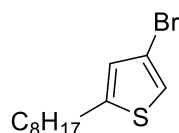
*N*-bromosuccinimide (2.27 g, 12,70 mmol, 1 eq.) were added on a solution of 2-octylthiophene (2.50 g, 12,70 mmol, 1 eq.) in  $\text{CHCl}_3$  (20 mL) and acetic acid (2 mL) at  $0^\circ\text{C}$ . The temperature slowly increased to room temperature. The mixture was stirred during 15 hours. The organic compound was concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with hexane as eluent. Finally, compound **2** was obtained as a colorless liquid (3.25 g, 93 %).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SBr}$

**Molecular weight:**  $275.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz):  $\delta$  (ppm): 6.84 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , 1H), 6.53 (d,  $J = 3.6 \text{ Hz}$ , 1H), 2.73 (t,  $J = 7.6 \text{ Hz}$ , 2H), 1.66 (m, 2H), 1.27 (m, 10H), 0.88 (m, 3H).

### 4-bromo-2-octylthiophene (**3**)



**3**

A solution of *n*-butyllithium in hexane (4.54 mL, 11.30 mmol, 2.5 M, 1.25 eq.) was added dropwise to the mixture of diisopropylamine (2.20 mL, 15.60 mmol, 1.7 eq.) in anhydrous THF (50 mL) at  $-78^\circ\text{C}$  under argon. Temperature was kept between  $-78^\circ\text{C}$  and  $-50^\circ\text{C}$  during 30 minutes, then the mixture was allowed to rise to room temperature. This freshly prepared mixture of Lithium diisopropylamide was added dropwise to the mixture of 2-bromo-5-*n*-octylthiophene (2.50 g, 9.10 mmol, 1 eq.) in THF (25 mL) under argon at  $-78^\circ\text{C}$ . After 16 hours, the mixture was quenched with water. The organic compound was extracted with dichloromethane and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The organic layer was filtered through silica in hexane and distilled in Kugelrohr vacuum oven. Finally, compound **3** was obtained as a colorless oil (2.28 g, 91 %).

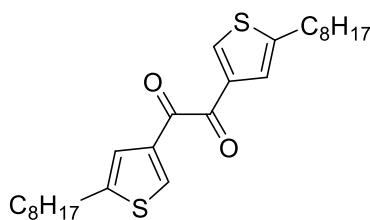
**Chemical formula:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SBr}$

**Molecular weight:**  $275.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.00 (d,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H), 6.69 (d,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H), 2.77 (t,  $J = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H), 1.64 (m, 2H), 1.27 (m, 10H), 0.88 (br, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 147.1, 126.6, 120.0, 108.5, 31.8, 31.3, 30.0, 29.3, 29.2, 29.0, 22.7, 14.1.

### 1,2-bis(5-octylthiophen-3-yl)ethane-1,2-dione (**4**)



**4**

4-bromo-2-octylthiophene (**3**) (1.20 g, 4.36 mmol, 1 eq.) was solubilised in distilled THF (10 mL) at  $-78^\circ\text{C}$  under argon. Then a solution of *n*-butyllithium in hexane (1.87 mL, 4.78 mmol, 2.5 M, 1.1

eq.) was added dropwise. Temperature was kept between  $-78^{\circ}\text{C}$  and  $-15^{\circ}\text{C}$  during 3 hours. This mixture was added dropwise on a solution of LiBr (0.38 g, 4.36 mmol, 1 eq.) and CuBr (0.62 g, 4.36 mmol, 1 eq.) in distilled THF (20 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  under argon. After 15 minutes oxalylchloride (0.17 mL, 1.96 mmol, 0.45 eq.) was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 2.5 hours the reaction was stopped by adding a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The organic compound was extracted by  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed by saturated aqueous solution of NaCl, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The solid powder was recrystallized in hexane, dipped in liquid nitrogen and filtered. Finally, compound **4** was obtained as a yellow powder (0.30 g, 35% yield).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{S}_2$

**Molecular weight:**  $446.71 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

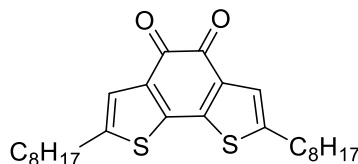
**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.09 (s, 2H), 7.33 (s, 2H), 2.81 (t,  $J = 7.4\text{Hz}$ , 4H), 1.68 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 20H), 0.88 (m, 6H)

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 186.4, 147.7, 137.4, 135.8, 123.6, 31.8, 31.3, 29.9, 29.3, 29.2, 29.0, 22.6, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 69.91; H, 8.57; O, 7.16; S, 14.36. Found: C, 69.59; H, 8.52; N, 0; S, 13.96.

**EI HRMS:  $m/z$  ( $\text{M}^+$ ):** calcd, 447.23915; found, 447.2393.

### 2,7-dioctylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**5**)



**5**

Anhydrous  $\text{FeCl}_3$  (0.27 g, 1.68 mmol, 3 eq.) was added in DCM (7 mL). Then 1,2-bis(5-octylthiophen-3-yl)ethane-1,2-dione (**4**) (0.25 g, 0.56 mmol, 1 eq.) was added in one portion. The mixture was stirred at room temperature for 2 hours. The mixture was quenched with chilled water. The organic compound was extracted with DCM, washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The solid powder was recrystallized in acetonitrile. Finally, compound **5** was obtained as purple needles (0.18 g, 72 %).

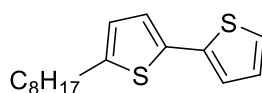
**Chemical formula:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2$

**Molecular weight:**  $444.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.12 (s, 2H), 2.75 (t,  $J = 7.2 \text{ Hz}$ , 4H), 1.67 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 20H), 0.88 (t, 6H).

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 146.5, 142.6, 134.6, 124.0, 31.8, 31.0, 29.8, 29.2, 29.1, 28.9, 22.6, 14.1.

### 5-octyl-2,2'-bithiophene (**6**)



**6**

2-bromo-5-octylthiophene (**2**) (2.00 g, 7.27 mmol, 1 eq.), 5,5-dimethyl-2-(thiophen-2-yl)-1,3,2-dioxaborinane (1.71 g, 8.72 mmol, 1.2 eq.) and Tetrakis(triphenylphosphine)palladium (0.42 g, 0.36 mmol, 0.05 eq.) was dissolved in DMF (30 mL) under argon. Degassed potassium phosphate solution was added to the mixture and heated at 100°C for the night. Mixture reaction was poured with water and extracted with diethyl ether dry with sodium sulfate and concentrated in reduced pressure. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 5 % of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally compound **6** was obtained as a yellow oil (1.53 g, 75 %).

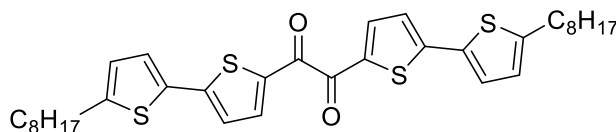
**Chemical formula:** C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 278.47 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.16 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H), 7.09 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 6.9 (m, 2 H), 6.67 (d, *J* = 3.4 Hz, 1 H), 2.78 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.67 (q, *J* = 7.2 Hz, 2 H), 1.26 (m, 10 H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 145.4, 138.0, 134.7, 127.6, 124.7, 123.7, 123.4, 123.0, 31.9, 31.6, 30.1, 29.3, 29.2, 29.1, 22.7, 14.1.

### 1,2-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethane-1,2-dione (**7**)



7

5-octyl-2,2'-bithiophene (**6**) (1.53 g, 5.49 mmol, 1 eq.) was solubilised in distilled THF (10 mL) at -78°C under argon. Then a solution of n-butyllithium in hexane (2.40 mL, 6.04 mmol, 2.5M, 1.1 eq.) was added dropwise. Temperature was kept between -78°C and -50°C during 2 hours. This mixture was added dropwise on a solution of LiBr (0.48 g, 5.50 mmol, 1 eq.) and of CuBr (0.78 g, 5.50 mmol, 1 eq.) in 10 mL of distilled THF at -78°C under argon. After 15 minutes oxalylchloride (0.31 g, 2.44 mmol, 0.45 eq.) was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 2.5 hours the reaction was stopped by adding a saturated aqueous solution of NH<sub>4</sub>Cl. The organic compound was extracted by Et<sub>2</sub>O, washed by saturated aqueous solution of NaCl, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The solid powder was recrystallized in hexane, dipped in liquid nitrogen and filtered. Finally, compound **7** was obtained as a red powder (0.58 g, 34 %).

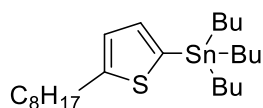
**Chemical formula:** C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>S<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 610.95 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.99 (d, *J* = 4.1 Hz, 2 H), 7.24 (d, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 7.15 (d, *J* = 4.1 Hz, 2 H), 6.75 (d, *J* = 3.6 Hz, 2 H), 2.81(t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.69 (q, *J* = 7.2 Hz, 4 H), 1.27 (m, 20 H), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ (ppm): 181.9, 150.9, 149.5, 139.0, 136.1, 133.9, 126.8, 126.1, 124.4, 32.3, 32.0, 30.8, 29.8, 29.7, 29.5, 23.1, 14.6.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 66.84; H, 6.93; O, 5.24; S, 20.99; found: C, 66.93; H, 6.77; S, 21.49.

Tributyltin-5-octylthiophene (**8**)

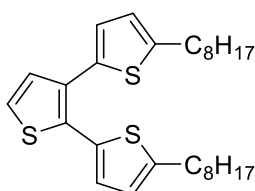
8

n-BuLi (12.70 mL, 28.0 mmol, 2.2 M solution in hexane, 1.1 eq.) was added dropwise to a solution of 2-octylthiophene (5.00 g, 25.5 mmol, 1 eq.) in dry THF (30 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  under argon. After 1 hour, tributyltinchloride (9.60 g, 28.00 mmol, 1.1 eq.) was added. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 3 hours the reaction was stopped by adding a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The organic compound was extracted by  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed by saturated aqueous solution of  $\text{NaCl}$ , dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The crude compound was titrated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy at 90% and used without further purification.

**Chemical formula:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{SSn}$

**Molecular weight:**  $485.40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 6.99 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 6.90 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 1.7-0.8 (m, 44H).

5,5''-dioctyl-2,2':3',2''-terthiophene (**9**)

9

2,3 dibromothiophene (2.35 g, 9.71 mmol, 1 eq.) and the crude stannylated compound (**8**) (10.4 g, 21.4 mmol, 2.2 eq.) were dissolved in anhydrous DMF (20 mL) under argon. Then, tetrakis-(triphenylphosphine)-palladium (0.56 mg, 0.48 mmol, 0.05 eq.) was added. The mixture was stirred at  $105^{\circ}\text{C}$  overnight. Then, the solvent was removed. The organic compound was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed with a 1 M aqueous solution of  $\text{HCl}$ , dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The organic compound was purified by chromatography over silica with hexane as eluent. Finally, compound **9** was obtained as a yellow oil (4.19 g, 91 %).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{S}_3$

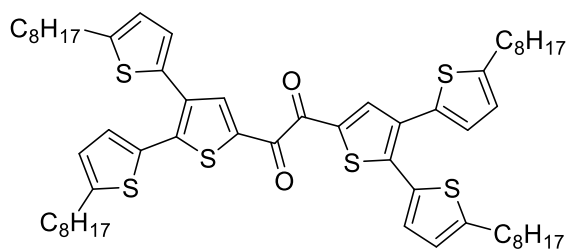
**Molecular weight:**  $278.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.21, (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H), 7.11, (d,  $J = 5.3$  Hz, 1H), 6.93 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 6.86 (d,  $J = 3.5$  Hz, 1H), 6.67 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 6.65 (d,  $J = 3.6$  Hz, 1H), 2.75 (t,  $J = 2.75$  Hz, 4H), 1.7-1.5 (m, 4H), 1.4-1.2 (m, 20H), 1.0-0.8 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 148.0, 146.5, 135.4, 132.7, 132.5, 131.8, 130.1, 128.1, 126.4, 124.6, 124.4, 124.4, 32.3, 32.1, 32.1, 30.6, 30.6, 29.8, 29.7, 29.6, 29.6, 23.1, 14.6.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 71.13; H, 8.53; S, 20.34, found: C, 71.14; H, 8.51; S, 20.32



**1,2-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)ethane-1,2-dione (10)**

10

5,5''-dioctyl-2,2':3',2''-terthiophene (**9**) (0.55 g, 1.16 mmol, 1 eq.) were solubilised in distilled THF (5 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  under argon. Then *n*-butyllithium in hexane (0.63 mL, 1.40 mmol, 2.2M, 1.2 eq.) was added dropwise. Temperature was kept between  $-78^{\circ}\text{C}$  and  $-50^{\circ}\text{C}$  during 2 hours. This mixture was added dropwise on a solution of LiBr (0.10 g, 1.16 mmol, 1 eq.) and CuBr (0.17 g, 1.16 mmol, 1 eq.) in distilled THF (10 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  under argon. After 15 minutes oxalylchloride (0.066 g, 0.52 mmol, 0.45 eq.) was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 2.5 hours the reaction was stopped by adding a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The organic compound was extracted by  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed by saturated aqueous solution of NaCl, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The crude product was purified by chromatography over silica with 50 % of  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. Finally, compound **10** was obtained as a red solid (0.25 g, 48 %).

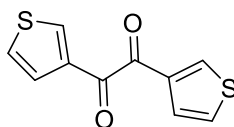
**Chemical formula:**  $\text{C}_{58}\text{H}_{78}\text{S}_6\text{O}_2$

**Molecular weight:** 999.62 g.mol $^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.99 (s, 2H), 7.11 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 6.89 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 6.70 (m, 4H), 2.78 (m, 8H), 1.66 (m, 8H), 1.4-1.2 (m, 40H), 0.883 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 149.9, 147.5, 140.3, 134.3, 132.8, 132.5, 131.6, 128.653, 127.6, 124.7, 124.3, 31.9, 31.8, 31.7, 31.4, 30.2, 30.1, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 22.7, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 69.69; H, 7.87; O, 3.20; S, 19.24, found: C, 69.87; H, 7.85; S, 19.17

**1,2-di(thiophen-3-yl)ethane-1,2-dione (11)**

11

3-bromothiophene (7.50 g, 46.0 mmol, 1 eq.) were solubilised in anhydrous hexane (30 mL) and distilled THF (3.0 mL) at  $-20^{\circ}\text{C}$  under argon. Then a solution of *n*-butyllithium in hexane (20.24 mL, 50.60 mmol, 2.5M, 1.1 eq.) was added dropwise. Temperature was kept between  $-40^{\circ}\text{C}$  and  $-20^{\circ}\text{C}$  during 2 hours. This mixture was added dropwise on a solution of LiBr (4.00 g, 46.00 mmol, 1 eq.) and CuBr (6.60 g, 46.00 mmol, 1 eq.) in distilled THF (50 mL) at  $-40^{\circ}\text{C}$  under argon. After 15 minutes of oxalylchloride (2.63 g, 20.70 mmol, 0.45 eq.) was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 15 hours the reaction was stopped by adding a saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The organic compound was extracted by  $\text{Et}_2\text{O}$ , washed by saturated

aqueous solution of NaCl, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The organic compound was purified by recrystallization in hexane. Finally, compound **11** was obtained as a yellow powder (2.60 g, 51%).

**Chemical formula:** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

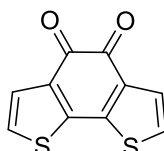
**Molecular weight:** 222.28 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 8.36 (dd, *J* = 4.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.70 (dd, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.39 (dd, *J* = 6.8 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm): 185.7, 137.6, 137.7, 127.5, 126.9.

EI HRMS: *m/z* (*M*<sup>+</sup>): calcd, 221.9809; found, 221.9806.

### benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**12**)



**12**

Anhydrous FeCl<sub>3</sub> (5.69 g, 35.09 mmol, 3 eq.) was added in 30 mL of anhydrous dichloromethane. Then 1,2-di(thiophen-3-yl)ethane-1,2-dione (**11**) (2.60 g, 11.70 mmol, 1 eq.) was added in one portion. The mixture was stirred at room temperature for 2 hours. The mixture was quenched with chilled water. The organic compound was extracted with chloroform, washed with water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The solid powder was recrystallized in acetonitrile. Finally, compound **12** was obtained as purple needles (2.57 g, 99 %).

**Chemical formula:** C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

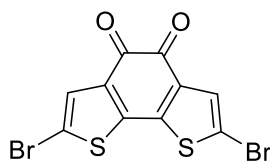
**Molecular weight:** 220.26 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 7.51 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ (ppm): 174.6, 143.9, 135.1, 127.8, 125.6.

EI HRMS: *m/z* (*M*<sup>+</sup>): calcd, 219.9652; found, 219.9649.

### 2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**13**)



**13**

*N*-bromosuccinimide (3.23 g, 18.17 mmol, 2 eq.) was added on a solution of benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**12**) (2.00 g, 9.08 mmol, 1 eq.) in DMF (20 mL) at 60°C. After 24 hours, the mixture was quenched with HCl 2M and extracted with chloroform. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with CHCl<sub>3</sub> as eluent. Finally, compound **13** was obtained as purple needles (2.75 g, 80%).

**Chemical formula:** C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 378.05 g.mol<sup>-1</sup>

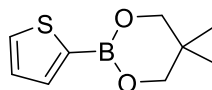
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.46 (s, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  (ppm): 172.6, 143.6, 135.4, 130.1, 114.6.

EI HRMS:  $m/z$  ( $\text{M}^+$ ): calcd, 375.7863; found, 375.7867.

- Synthesis of Quinoxaline based monomers

#### 5,5-dimethyl-2-(thien-2-yl)[1,3,2]dioxoborinane (**14**)



**14**

2-thienylboronic acid (10.0 g, 78.10 mmol, 1 eq.) and of 2,2-dimethyl-1,3-propanediol (16.30 g, 156.30 mmol, 2 eq.) were solubilized in  $\text{Et}_2\text{O}$  (130 mL) with  $\text{MgSO}_4$  at room temperature. The mixture was stirred during 1 hour. The organic compound was filtered, washed with water, dried over  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed. Finally, compound **14** was obtained as a white powder (12.01 g, 79 %).

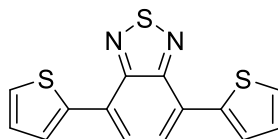
**Chemical formula:**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{SO}_2\text{B}$

**Molecular weight:**  $196.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.57 (m, 2H), 7.17 (dd,  $J = 4.6 \text{ Hz}$ ,  $J = 3.4 \text{ Hz}$ , 1H), 3.77 (s, 4H), 1.03 (s, 6H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 135.5, 131.2, 128.0, 72.3, 32.0, 21.8.

#### 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**15**)



**15**

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (2.00 g, 6.80 mmol, 1 eq.), 5,5-dimethyl-2-(thien-2-yl)[1,3,2]dioxoborinane (**14**) (4.00 g, 20.41 mmol, 3 eq.), tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (0.25 g, 0.27 mmol, 0.04 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (0.16 g, 0.54 mmol, 0.08 eq.) were solubilised in toluene (10 mL) under argon. A solution of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8.84 mL, 17.69 mmol, 2M, 2.6 eq.) in water was degassed by bubbling argon in it during 1 hour and then added in the reaction mixture. The flask was dipped in a thermostated oil bath at  $90^\circ\text{C}$  and kept under argon. The reaction was monitored by TLC. After 24 hours, the temperature was decreased to room temperature. Water was added and organic compounds were extracted by  $\text{Et}_2\text{O}$ . The organic layer was washed by water, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 50 % of  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. The red solid powder was recrystallized in ethanol. Finally, compound **15** was obtained as red needles (1.25 g, 61 %).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{S}_3\text{N}_2$

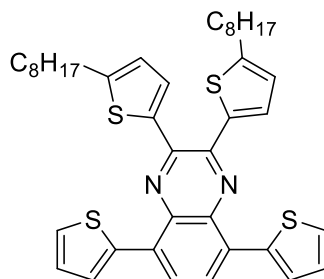
**Molecular weight:**  $300.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.12 (dd,  $J = 3.8\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ , 2H), 7.88 (s, 2H), 7.46 (dd,  $J = 5.2\text{Hz}$ ,  $J = 1.2\text{Hz}$ , 2H), 7.22 (dd,  $J = 5.2\text{Hz}$ ,  $J = 3.8\text{Hz}$ , 2H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz):  $\delta$  (ppm): 152.6; 139.3; 128.0; 127.5; 126.8; 126.0; 125.7

EI HRMS:  $m/z$  ( $\text{M}^+$ ): calcd, 300.99279; found, 300.9928.

### 2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)Quinoxaline (TQx) (16)



16

4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (**15**) (0.26 g, 0.86 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.68 g, 10.00 mmol, 11.6 eq.) were added to a mixture of acetic acid (20 mL), ethanol (5 mL) and water (5 mL) and heated to 100°C under nitrogen for 4 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**) (0.35 g, 0.78 mmol, 0.9 eq.). The mixture was heated at 70°C for 15 h. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 20 % of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. Finally, compound **16** was obtained as an orange solid (0.34 g, 63%).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{46}\text{S}_4\text{N}_2$

**Molecular weight:** 683.06  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

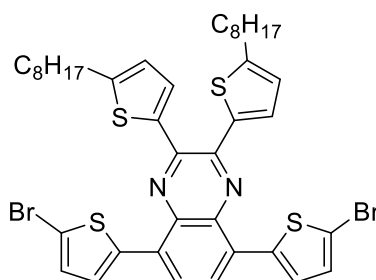
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.02 (s, 2H), 7.88 (d,  $J = 3.6\text{ Hz}$ , 2H), 7.53 (d,  $J = 5.2\text{ Hz}$ , 2H), 7.41 (d,  $J = 3.6\text{ Hz}$ , 2H), 7.19 (dd,  $J = 5.2\text{ Hz}$ ,  $J = 3.6\text{ Hz}$ , 2H), 6.72 (d,  $J = 3.6\text{ Hz}$ , 2H), 2.89 (t,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 4H), 1.76 (m, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.89 (m, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 150.9, 144.8, 139.2, 138.8, 136.4, 130.7, 130.0, 128.3, 126.9, 126.7, 126.7, 124.6, 31.8, 31.5, 30.4, 29.3, 29.2, 29.2, 22.6 and 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 70.34; H, 6.79; N, 4.10; S, 18.77. Found: C, 70.30; H, 6.81; N, 4.02; S, 18.60.

EI HRMS:  $m/z$  ( $\text{M}^+$ ): calcd, 683.26166; found, 683.2617.

### 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)Quinoxaline (TQx-Br) (17)



17

*N*-bromosuccinimide (0.18 g, 0.99 mmol, 2 eq.) was added on a solution of 2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (**16**) (0.34 g, 0.50 mmol, 1 eq.) in CHCl<sub>3</sub> (20 mL) and acetic acid (3 mL) at 0°C. The temperature slowly increased to room temperature. After 15 hours, the organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 20 % of CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **17** was obtained as an orange solid (0.35 g, 83 %).

**Chemical formula:** C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 840.85 g.mol<sup>-1</sup>

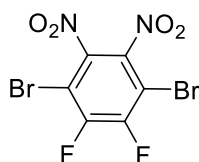
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.83 (s, 2H), 7.48 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 6.72 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 2.91 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.84-1.73 (m, 4H), 1.51-1.23 (m, 20H), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 151.3, 145.1, 139.6, 138.6, 135.7, 130.2, 129.9, 129.1, 125.7, 125.5, 124.6, 116.5, 31.8, 31.4, 30.4, 29.3, 29.2, 29.1, 22.6 and 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 57.14; H, 5.27; Br, 19.01; N, 3.33; S, 15.25. Found: C, 57.01; H, 5.33; N, 3.17; S, 14.90.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 839.08268; found, 839.0826.

#### 1,4-dibromo-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzene (**18**)



**18**

Fuming acid nitric (10 mL, 90%) was added slowly to concentrated sulfuric acid solution (10 mL) at 0°C in an ice water bath. Then 1,4-dibromo-2,3-difluorobenzene (1.35 g, 4.96 mmol, 1 eq.) were added dropwise. The temperature slowly increased to room temperature, then, the solution was stirred at 67°C overnight. The red mixture was poured into ice water (100 mL) and the yellow precipitate was collected by filtration. The yellow powder was washed with hexane. The desired compound was purified by chromatography over silica with 20% of dichloromethane in hexane as eluent. Finally, compound **18** was obtained as a white solid (0.41 g, 23 %).

**Chemical formula:** C<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

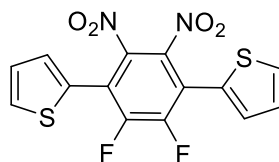
**Molecular weight:** 361.88 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ (ppm): -113.9 (s)

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 151.2 (d), 148.6 (d), 105.7

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 359.81929; found, 359.8186.

#### 1,4-Bis(2-thienyl)-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzene (**19**)



**19**

1,4-dibromo-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzene (**18**) (0.40 g, 1.10 mmol, 1 eq.), 2-tributylstannylthiophene (0.77 mL, 2.42 mmol, 2.2 eq.) and tetrakis-(triphenylphosphine)-palladium (63.9 mg, 0.055 mmol, 0.05 eq.) were put in a Schlenk flask, and purged with argon. Then, anhydrous toluene (20 mL) was added. The Schlenk flask was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon for 72 hours. Then, the solvent was removed and the residue was purified by chromatography over silica with 25% of dichloromethane in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **19** was obtained as a yellow powder (0.35 g, 85%).

**Chemical formula:** C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 368.33 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (Acetone-d<sub>6</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.92 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.40 (dd, *J* = 3.6 Hz, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.29 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H).

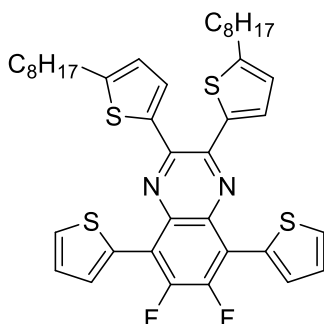
<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 150.3 (d), 147.7 (d), 130.7, 130.4, 128.0 and 125.0.

<sup>19</sup>F NMR (CDCl<sub>3</sub>, 376 MHz): δ (ppm): -125.7 (s).

**Elemental Analysis:** calcd: C, 45.65; H, 1.64; F, 10.32; N, 7.61; O, 17.37; S, 17.41. Found: C, 45.97; H, 1.76; N, 7.20; S, 18.54.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 368.98153; found, 368.9811.

### 6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)Quinoxaline (TQxF) (**20**)



**20**

1,4-Bis(2-thienyl)-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzene (**19**) (0.20 g, 0.54 mmol, 1 eq.) was solubilised in ethanol (10 mL) and aqueous solution of hydrochloric acid 30% (4 mL). The flask was dipped in a thermostated oil bath at 70°C. Then, tin(II)chloride (0.62 g, 3.26 mmol, 6 eq.) was added. After 1.5 hour, the temperature slowly decreased to room temperature. Then CHCl<sub>3</sub> (8 mL) and aqueous solution of NH<sub>3</sub> 28% (3.20 mL) were added. The mixture was stirred 1.5 hour at room temperature. Then, the organic compound was extracted by CHCl<sub>3</sub>, washed by a 0.5 M aqueous solution of NaOH, washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The orange compound obtained was solubilised in acetic acid (10 mL) under argon, then 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**) (0.24 g, 0.54 mmol, 1 eq.) was added. The flask was dipped in a thermostated oil bath at 70°C. After 18 hours, the temperature was decreased to room temperature. Water was added and organic compounds were extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 20 % of CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **20** was obtained as a yellow solid (0.15 g, 40 %).

**Chemical formula:** C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 719.04 g.mol<sup>-1</sup>

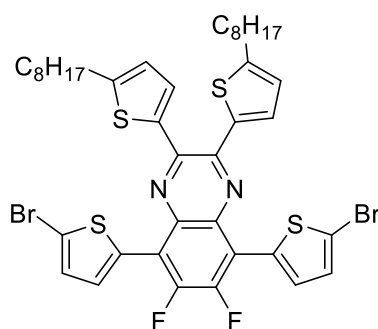
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.01 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 7.66 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 7.41 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 7.25 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 6.72 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 1.75 (q,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.89 (m, 6H);

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 151.2, 138.4, 130.9, 130.8, 130.8, 130.7, 130.2, 129.7, 126.5, 124.7, 31.9, 31.5, 30.4, 29.3, 29.3, 29.2, 22.7 and 14.1;

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  (ppm): -129.8 ppm (s).

**Elemental Analysis:** calcd: C, 66.82; H, 6.17; F, 5.28; N, 3.90; S, 17.83. Found: C, 66.87; H, 6.11; N, 3.64; S, 17.64.

#### 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)Quinoxaline (TQxF-Br) (**21**)



**21**

*N*-bromosuccinimide (0.075 g, 0.42 mmol, 2 eq.) was added on a solution of 6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (**20**) (0.15 g, 0.21 mmol, 1 eq.) in  $\text{CHCl}_3$  (10 mL) and acetic acid (1.50 mL) at  $0^\circ\text{C}$ . The temperature slowly increased to room temperature. After 15 hours, the organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 20 % of  $\text{CHCl}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. Finally, compound **21** was obtained as an orange solid (0.17 g, 90 %).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{S}_4\text{N}_2\text{Br}_2\text{F}_2$

**Molecular weight:**  $876.83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.69 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 7.36 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 7.11 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 6.72 (d,  $J = 4.0$  Hz, 2H), 2.90 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.90 (m, 6H);

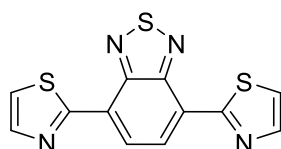
$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 151.7, 149.3 (dd,  $^1J_{\text{CF}} = 258.5$  Hz,  $^2J_{\text{CF}} = 19.0$  Hz), 144.9, 138.0, 133.1, 132.4, 130.8, 130.5, 129.2, 124.8, 118.5, 116.7, 31.9, 31.5, 30.5, 29.4, 29.3, 29.2, 22.7 and 14.2;

$^{19}\text{F NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  (ppm): -129.4 ppm (s).

**Elemental Analysis:** calcd: C, 54.79; H, 4.83; Br, 18.23; F, 4.33; N, 3.19; S, 14.63. Found: C, 54.91; H, 4.90; N, 3.14; S, 14.65.

**EI HRMS:  $m/z$  ( $\text{M}^+$ ):** calcd, 875.06384; found, 875.0636.

#### 4,7-di(thiazol-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**22**)



**22**

4,7-dibromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (0.50 g, 1.70 mmol, 1 eq.), Pd-Herrmann (0.08 g, 0.08 mmol, 0.05 eq.), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (0.06 g, 0.17 mmol, 0.1 eq.), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.22 g, 3.74 mmol, 2.2 eq.), and PivOH (0.05 g, 0.051 mmol, 0.03 eq.) were put in a Schlenk under argon. Dried toluene (10 mL) was added followed by thiazole (0.29 g, 3.40 mmol, 2 eq.). The Schlenk flask was dipped in a thermostated oil bath at 120°C. After 16 hours, the temperature was decreased to room temperature. The organic layer was concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 10 % of EtOAc in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent followed by a recrystallization in CHCl<sub>3</sub>/methanol. Finally, compound **22** was obtained as an orange solid (0.41 g, 79%).

**Chemical formula:** C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

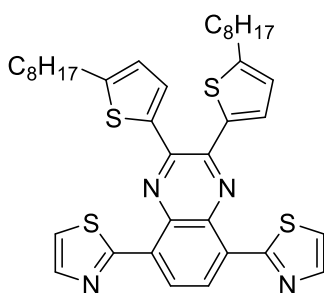
**Molecular weight:** 302.39 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm): 8.74 (s, 1H), 8.06 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 7.63 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm): 161.9, 152.0, 143.5, 127.4, 126.6, 122.3.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 302.9827; found, 302.9839.

### 2,2'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)dithiazole (TzC2Qx) (**23**)



**23**

4,7-di(thiazol-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**22**) (0.11 g, 0.36 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.29 g, 4.40 mmol, 12.2 eq.) were added to a mixture of acetic acid (10 mL), ethanol (2.50 mL) and water (2.50 mL) and heated to 100°C under argon for 3 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**) (0.15 g, 0.32 mmol, 0.9 eq.). The mixture was heated at 65°C for 15 hours. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 10 % of ethyl acetate in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **23** was obtained as an orange solid (0.17 g, 69 %).

**Chemical formula:** C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

**Molecular weight:** 685.04 g.mol<sup>-1</sup>

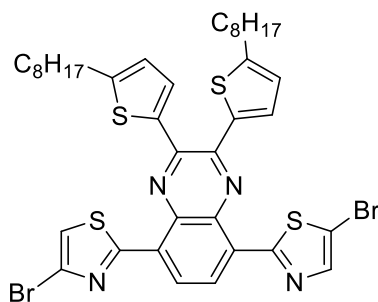
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 8.87 (s, 2H), 8.03 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 2.92 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.78 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.90 (m, 6H);

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 161.3, 151.6, 145.8, 142.3, 138.5, 136.1, 130.9, 130.7, 128.2, 124.8, 123.1, 31.9, 31.5, 30.4, 29.35, 29.27, 29.2, 22.7 and 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 66.63; H, 6.47; N, 8.18; S, 18.72. Found: C, 66.56; H, 6.49; N, 7.99; S, 18.25.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 685.25216; found, 685.2522.



**2,2'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)bis(5-bromothiazole) (24)****24**

*N*-bromosuccinimide (0.05 g, 0.31 mmol, 2 eq.) was added on a solution of 2,2'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)dithiazole (**23**) (0.10 g, 0.15 mmol, 1 eq.) in CHCl<sub>3</sub> (10 mL) and acetic acid (1.5 mL) at 0°C. The temperature slowly increased to room temperature. After 15 hours, the organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 10 % of ethyl acetate in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **24** was obtained as an orange solid (0.12 g, 93 %).

**Chemical formula:** C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

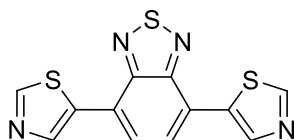
**Molecular weight:** 842.83 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 8.73 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.42 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.77 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 2.94 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.80 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.89 (m, 6H);

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 162.0, 152.1, 146.3, 143.5, 138.1, 135.8, 131.0, 127.4, 125.0, 113.8, 31.9, 31.5, 30.4, 29.4, 29.24, 29.18, 22.7 and 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 54.15; H, 5.02; Br, 18.96; N, 6.65; S, 15.22. Found: C, 50.47; H, 4.97; N, 5.91; S, 13.56.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 841.07318; found, 841.0731.

**4,7-Di(thiazol-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (25)****25**

4,7-dibromobenzo[*c*][1,2,5]thiadiazole (0.50 g, 1.70 mmol, 1 eq.), Pd-Herrmann (0.08 g, 0.08 mmol, 0.05 eq.), 3,4,5,6-tetramethyl-*t*-Bu-X-Phos (0.08 g, 0.51 mmol, 0.3 eq.), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.22 g, 3.74 mmol, 2.2 eq.), and PivOH (0.05 g, 0.51 mmol, 0.3 eq.) were put in a Schlenk under argon. Dried DMAc (10 mL) was added followed by thiazole (0.29 g, 3.40 mmol, 2 eq.). The Schlenk tube was dipped in a thermostated oil bath at 120°C. After 16 hours, the temperature was decreased to room temperature. The organic compound was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, washed with water and dried with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The organic layer was concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 10 % of EtOAc in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent followed by a recrystallization in CHCl<sub>3</sub>/methanol. Finally, compound **25** was obtained as an orange solid (0.39 g, 75 %).

**Chemical formula:** C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>S<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

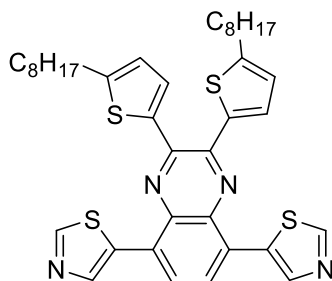
**Molecular weight:** 302.39 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm): 8.92 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 7.87 (s, 1H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ (ppm): 154.0, 152.3, 142.9, 134.0, 126.8, 124.2.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 302.9827; found, 302.9842.

### 5,5'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)dithiazole (TzC5Qx) (**26**)



**26**

4,7-di(thiazol-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**25**) (0.15 g, 0.51 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.39 g, 6.1 mmol, 12 eq.) were added to acetic acid (10 mL), ethanol (2.50 mL) and water (2.50 mL) and heated to 100°C under argon for 3 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**) (0.21 g, 0.46 mmol, 0.9 eq.). The mixture was heated at 65°C for 15 h. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with ethyl acetate as eluent. Finally, compound **26** was obtained as an orange solid was obtained (0.10 g, 29 %).

**Chemical formula:** C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>N<sub>4</sub>

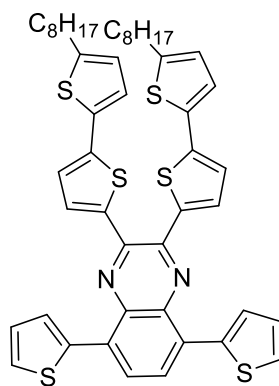
**Molecular weight:** 685.04 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.97 (s, 2H), 8.60 (s, 2H), 8.12 (s, 2H), 7.41 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.77 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 2.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.89 (m, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 156.2, 152.1, 146.2, 142.4, 139.0, 136.5, 133.3, 130.8, 129.4, 127.5, 125.3, 32.3, 32.0, 30.8, 29.75, 29.69, 29.6, 23.1, 14.3.

**EI HRMS: m/z (M<sup>+</sup>):** calcd, 684.24333; found, 684.2440.

### 2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)-5,8-dihydroquinoxaline (BiTQx) (**27**)



**27**

4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**15**) (0.22 g, 0.73 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.57 g, 8.73 mmol, 12 eq.) were added to a mixture of acetic acid (30 mL), ethanol (7.5 mL) and water

(7.5 mL) and heated to 100°C under nitrogen for 4 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 1,2-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethane-1,2-dione (**7**) (0.40 g, 0.65 mmol, 0.9 eq.). The mixture was heated at 70°C for 15 h. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 20 % of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **27** was obtained as a red solid (0.40 g, 65 %).

**Chemical formula:** C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>S<sub>6</sub>N<sub>2</sub>

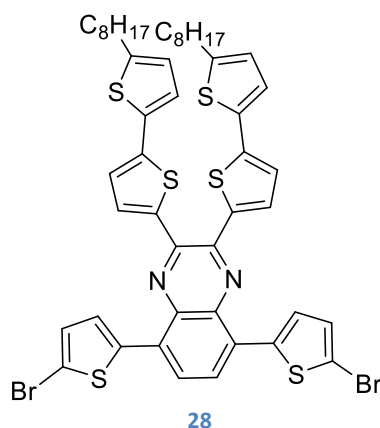
**Molecular weight:** 847.30 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.03 (s, 2H), 7.87 (d, *J* = 3.8 Hz, 2 H), 7.55 (d, *J* = 5.1 Hz, 2 H), 7.20 (m, 2H), 7.15 (d, *J* = 3.5 Hz, 2 H), 7.03 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.74 (d, *J* = 3.5 Hz, 2 H), 2.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.71 (q, *J* = 7.4 Hz, 4 H), 1.29 (m, 20H), 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 146.6, 144.3, 142.2, 139.6, 138.7, 136.5, 134.3, 130.8, 130.7, 128.6, 127.2, 126.8, 126.7, 125.0, 124.4, 123.3, 31.9, 31.6, 30.3, 29.3, 29.2, 29.1, 22.7, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 68.04; H, 5.95; N, 3.31; S, 22.70. Found: C, 67.61; H, 5.96; N, 3.30; S, 23.53.

### 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)Quinoxaline (BiTQx-Br) (**28**)



*N*-bromosuccinimide (0.08 g, 0.47 mmol, 2 eq.) was added on a solution of 2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (**27**) (0.20 g, 0.24 mmol, 1 eq.) in CHCl<sub>3</sub> (10 mL) and acetic acid (2.0 mL) at 0°C. The temperature slowly increased to room temperature. After 15 hours, the organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 20 % of CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **28** was obtained as a red solid (0.21 g, 86 %).

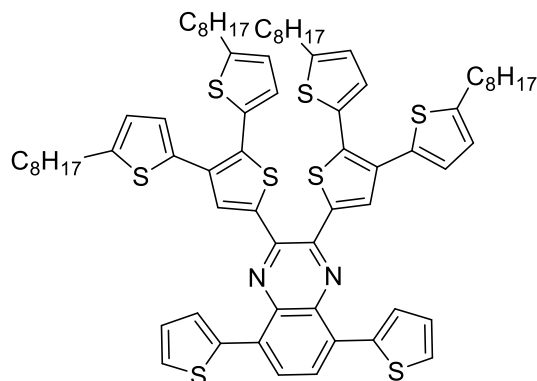
**Chemical formula:** C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>S<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 1005.09 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.90 (s, 2H), 7.51 (m, 4 H), 7.16 (d, *J* = 3.2 Hz, 2 H), 7.11 (d, *J* = 3.9 Hz, 2 H), 7.03 (d, *J* = 3.7 Hz, 2 H), 6.75 (m, 2H), 2.83 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.71 (q, *J* = 7.4 Hz, 4 H), 1.29 (m, 20H), 0.90 (t, *J* = 6.9 Hz, 6 H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ (ppm): 146.7, 144.3, 142.5, 139.4, 139.1, 135.7, 134.3, 131.0, 129.7, 129.1, 125.7, 125.6, 125.1, 124.5, 123.1, 116.7, 31.9, 31.6, 30.3, 29.4, 29.3, 29.1, 22.7, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 57.36; H, 4.81; Br, 15.90; N, 2.79; S, 19.14. Found: C, 57.19; H, 4.55; N, 2.73; S, 18.76.

2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (TerTQx) (**29**)**29**

4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**15**) (0.30 g, 1.00 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.52 g, 7.99 mmol, 8 eq.) were added to acetic acid (20 mL), ethanol (5 mL) and water (5 mL) and heated to 100°C under nitrogen for 5 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 1,2-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)ethane-1,2-dione (**10**) (0.66 g, 0.66 mmol, 0.66 eq.). The mixture was heated at 70°C for 15 hours. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 25 % of CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **29** was obtained as a red solid (0.78 g, 94 %).

**Chemical formula:** C<sub>72</sub>H<sub>86</sub>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub>

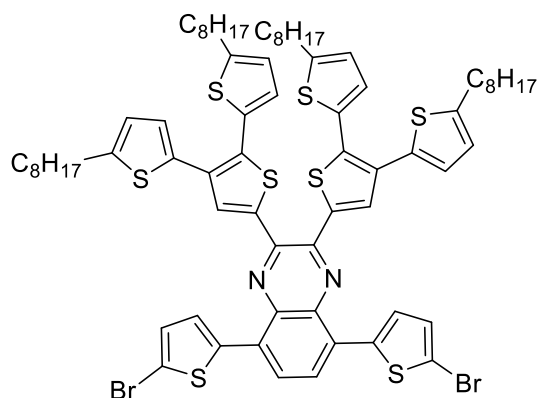
**Molecular weight:** 1235.97 g.mol<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.05, (s, 2H), 7.87, (dd, *J* = 3.7 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.56 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 0.8 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 5.0 Hz, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.72 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.66 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 2.78 (m, 8H), 1.75-1.55 (m, 8H), 1.45-1.15 (m, 40H), 1.0-0.8 (m, 12H).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz): δ (ppm): 148.1, 146.6, 144.0, 138.8, 138.6, 136.8, 136.6, 134.2, 132.8, 132.2, 131.9, 130.8, 128.7, 127.7, 127.5, 126.8, 126.7, 124.3, 124.0, 31.9, 31.7, 31.6, 30.2, 29.3, 29.3, 29.2, 22.7, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 69.97; H, 7.01; N, 2.27; S, 20.75. Found: C, 69.93; H, 6.98; N, 2.08; S, 20.63.

**5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)quinoxaline (TerTQx-Br) (30)**



30

*N*-bromosuccinimide (0.13 g, 0.73 mmol, 2 eq.) were added on a solution of 2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)quinoxaline (**29**) (0.45 g, 0.36 mmol, 1 eq.) in CHCl<sub>3</sub> (40 mL) and acetic acid (3 mL) at 0°C. The temperature slowly increased to room temperature. After 15 hours, the organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 25 % of CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally, compound **30** was obtained as a red solid (0.35 g, 69 %).

**Chemical formula:** C<sub>72</sub>H<sub>84</sub>S<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 1393.77 g.mol<sup>-1</sup>

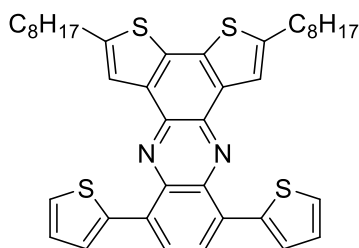
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 7.97, (s, 2H), 7.77, (s, 2H), 7.56 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 4.0Hz, 2H), 7.11 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 6.72 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.69 (d, *J* = 3.5 Hz, 2H), 2.79 (t, *J* = 7.6 Hz, 8H), 1.69 (q, *J* = 7.0 Hz, 8H), 1.40-1.20 (m, 40H), 0.89 (m, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 148.1, 146.7, 144.0, 139.2, 138.0, 137.4, 135.7, 134.1, 133.4, 132.2, 131.4, 129.7, 129.1, 127.6, 126.9, 125.7, 124.4, 124.1, 116.8, 31.91, 31.89, 31.7, 31.5, 30.2, 29.4, 29.4, 29.3, 29.3, 29.2, 29.2, 22.7, 14.1.

**Elemental Analysis:** Calcd: C, 62.05; H, 6.08; N, 2.01; S, 18.40. Found: C, 61.88; H, 6.05; N, 1.79; S, 18.14.

- Synthesis of Phenazine based monomers

**2,5-dioctyl-8,11-di(thiophen-2-yl)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine (TPz) (31)**



31

4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (**15**) (0.13 g, 0.43 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.35 g, 5.2 mmol, 12 eq.) were added to acetic acid (10 mL), ethanol (2.50 mL) and water (2.50 mL) and

heated to 100°C under nitrogen for 6 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 2,7-dioctylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**5**) (0.18 g, 0.39 mmol, 0.9 eq.). The mixture was heated at 70°C for 15 h. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with CHCl<sub>3</sub> as eluent. Finally, compound **31** was obtained as a red solid (0.15 g, 56 %).

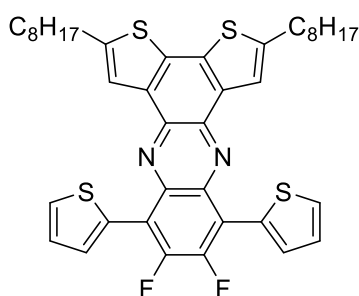
**Chemical formula:** C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 681.05 g.mol<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (THF-*d*<sub>6</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.38 (s, 2H), 8.31 (s, 2H), 8.02 (dd, *J* = 4.0 Hz, *J* = 0.6 Hz, 2H), 7.66 (dd, *J* = 4.6 Hz, *J* = 0.6 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 4.6 Hz, *J* = 4.0 Hz, 2H), 3.12 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.9 (m, 4H), 1.6-1.2 (m, 20H), 0.88 (m, 6H).

**Elemental Analysis:** Calcd: C, 70.54; H, 6.51; N, 4.11; S, 18.83. Found: C, 70.54; H, 6.54; N, 3.91; S, 18.99.

### 9,10-difluoro-2,5-dioctyl-8,11-di(thiophen-2-yl)dithieno[3,2-a:2',3'-c]phenazine (TPzF) (**32**)



**32**

1,4-Bis(2-thienyl)-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzene (**19**) (0.15 g, 0.41 mmol, 1 eq.) was solubilised in ethanol (10 mL) and aqueous solution of hydrochloric acid 30% (4 mL). The flask was dipped in a thermostated oil bath at 70°C. Then, tin(II)chloride (0.62 g, 3.26 mmol, 8 eq.) was added. After 1.5 hour, the temperature slowly decreased to room temperature. Then CHCl<sub>3</sub> (8 mL) and aqueous solution of NH<sub>3</sub> 28% (3.20 mL) were added. The mixture was stirred 1.5 hour at room temperature. Then, the organic compound was extracted by CHCl<sub>3</sub>, washed by a 0.5M aqueous solution of NaOH, washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The orange compound obtained was solubilised in acetic acid (10 mL) under argon, then 2,7-dioctylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**5**) (0.15 g, 0.37 mmol 0.9 eq.) were solubilized in acetic acid (10 mL) under argon. The flask was dipped in a thermostated oil bath at 70°C. After 18 hours, the temperature was decreased to room temperature. Water was added and organic compounds were extracted by CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic layer was washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 25 % of CHCl<sub>3</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. The orange solid was put under vacuum. Finally compound **32** was obtained as a yellow solid (0.10 g, 38 %).

**Chemical formula:** C<sub>40</sub>H<sub>42</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 717.03 g.mol<sup>-1</sup>

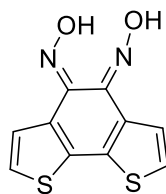
**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 8.08 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.69 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H), 7.28 (dd, *J* = 5.2 Hz, *J* = 3.6 Hz, 2H), 3.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.91 (m, 6H)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 145.7, 137.5, 137.3, 135.4, 135.1, 133.7, 131.1, 130.8, 130.6, 130.0, 126.5, 122.3, 31.9, 31.6, 30.8, 29.4, 29.3, 22.7, 14.1.

$^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 376 MHz):  $\delta$  (ppm): -127.6ppm (s)

- Synthesis of Dithienoquinoxaline based monomers

**(4Z,5Z)-benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione dioxime (33)**



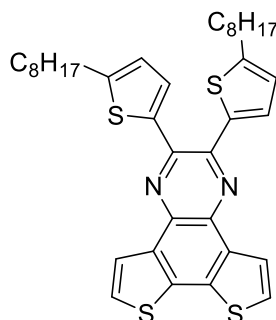
33

benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**12**) (0.86 g, 3.90 mmol, 1 eq.) and hydroxylamine hydrochloride (0.68 g, 9.80 mmol, 2.5 eq.) in pyridine (12.0 mL) and ethanol (45.0 mL) were refluxed 20 hours. Then the mixture was poured in water and acidified with concentrated hydrochloric acid until  $\text{pH} < 4$ . The mixture was filtrated to obtained compound **33** as an orange solid (0.66 g). The crude product was dried under vacuum and used without further purification.

**Chemical formula:**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2$

**Molecular weight:**  $250.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]Quinoxaline (34)**



34

(4Z,5Z)-benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione dioxime (**33**) (0.15 g, 0.60 mmol, 1 eq.) and zinc dust (0.47 g, 7.2 mmol, 12 eq.) were added to acetic acid (20 mL), ethanol (5.0 mL) and water (5.0 mL) and heated to  $100^\circ\text{C}$  under nitrogen for 6 hours. The insoluble solid was then removed by filtration and the filtrate was added to 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**) (0.27 g, 0.60 mmol, 1 eq.). The mixture was heated at  $70^\circ\text{C}$  for 15 h. The organic compound was concentrated and purified by chromatography over silica with 40 % of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. Finally, compound **34** was obtained as an orange solid (0.25 g, 65 %).

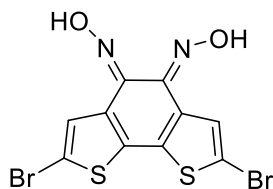
**Chemical formula:**  $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{S}_4\text{N}_2$

**Molecular weight:**  $630.99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.28 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 7.52 (d,  $J = 5.2$  Hz, 2H), 7.25 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 6.73 (d,  $J = 3.6$  Hz, 2H), 2.88 (t,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.76 (q,  $J = 7.6$  Hz, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.90 (m, 6H)

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 149.8, 144.3, 139.5, 135.7, 135.0, 134.6, 128.7, 124.7, 124.5, 124.3, 31.95, 31.6, 30.4, 29.3, 29.2, 29.2, 22.7, 14.1.

#### (4E,5E)-2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione dioxime (**35**)



**35**

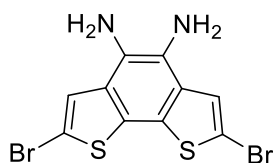
2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (**13**) (0.34 g, 0.89 mmol, 1 eq.) and hydroxylamine hydrochloride (0.55 g, 7.94 mmol, 9 eq.) in pyridine (4.0 mL) and ethanol (15.0 mL) were refluxed 20 hours. Then the mixture was poured in water and acidified with concentrated hydrochloric acid until pH < 4. The mixture was filtrated to obtained compound **35** as an orange solid (0.36 g). The crude product was dried under vacuum and used without further purification.

**Chemical formula:**  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{S}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2$

**Molecular weight:** 408.08  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.63 (s, 1H), 8.61 (s, 1H).

#### 2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-diamine (**36**)



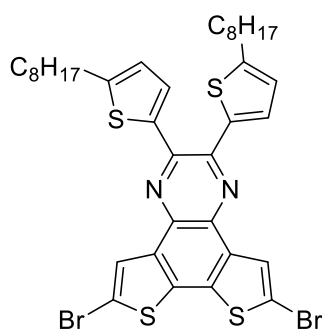
**36**

A solution of  $\text{SnCl}_2$  (anhydrous, 1.39 g, 7.35 mmol, 8.3 eq.) in concentrated hydrochloric acid (5 mL) was added to a mixture of (4E,5E)-2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione dioxime (**35**) (364 mg, 0.89 mmol, 1 eq.) in ethanol (10 mL) at 0 °C. The mixture was taken to reflux for 4 h. 1 eq. The compound **36** was obtained as a beige powder (339 mg). The crude product was dried under vacuum and used without further purification.

**Chemical formula:**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{N}_2\text{Br}_2$

**Molecular weight:** 378.10  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$



**6,9-dibromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline (37)****37**

2,7-dibromobenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-diamine (**36**) (0.33 g, 0.88 mmol, 1 eq.) and 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (**1**) (0.39 g, 0.88 mmol, 1 eq.) were solubilized to a mixture of acetic acid (10 mL) and chloroform (10 mL). The mixture was refluxed overnight. Then, the temperature slowly decreased to room temperature. The reaction mixture was filtrated. The solid compound was purified by chromatography over silica with 20 % of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally the compound **37** was obtained as a yellow solid (0.69 g, 98 %).

**Chemical formula:** C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>S<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

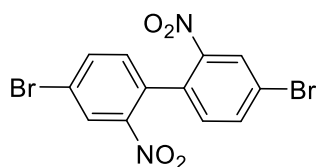
**Molecular weight:** 788.78 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.23 (s, 1H), 7.86 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 7.26 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 6.72 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 2.88 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H), 1.7 (m, 4H), 1.5-1.2 (m, 20H), 0.89 (m, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 160.0, 150.4, 145.0, 139.1, 137.7, 134.6, 134.3, 129.0, 126.9, 126.4, 124.8, 113.4, 31.9, 31.8, 31.6, 31.3, 30.8, 30.4, 29.3, 29.2, 29.2, 29.2, 29.1, 29.0, 22.7, 22.6, 14.1, 14.1.

**Elemental Analysis:** Calcd: C, 54.82; H, 5.11; Br, 20.26; N, 3.55; S, 16.26. Found: C, 59.58; H, 6.22; N, 2.34; S, 15.88.

- Synthesis of Dibenzosilole monomer

**4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (38)****38**

Copper powder (2.70 g, 42.40 mmol, 2.4 eq.) was added to a solution of 2,5-dinitrobenzene (5.00 g, 17.90 mmol, 1 eq.) in DMF (20 mL). The mixture was heated to 125° during 3 hours. Then the temperature decreased slowly to room temperature. Toluene was added. The inorganic salts were removed by filtration through celite and the organic layer was concentrated. The solid compound was purified by chromatography over silica with 40 % of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> as eluent. Finally compound **38** was obtained as a yellow solid (2.91 g, 81 %).

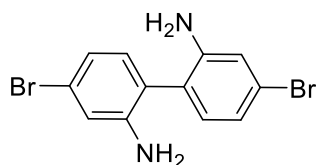
**Chemical formula:** C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 402.00 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.38 (d, *J* = 1.97 Hz, 2H), 7.83 (dd, *J* = 8.2, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 147.6, 136.8, 132.2, 128.3, 123.1.

#### 4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine (**39**)



**39**

4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (**38**) (5.00 g, 12.44 mmol, 1 eq.) was solubilised in ethanol (70 mL) and an aqueous solution of hydrochloric acid 30% (60 mL). The flask was dipped in a thermostated oil bath at 70°C. Then, tin(II)chloride (14.44 g, 74.60 mmol, 6 eq.) was added. After 1 hour, the temperature slowly decreased to room temperature. Then CHCl<sub>3</sub> (80 mL) and aqueous solution of NH<sub>3</sub> (40 mL, 28 %) were added. The mixture was stirred 1 hour at room temperature. Then, the organic compound was extracted by ethylacetate, washed by NaOH (0.5 M in water), washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. Finally, compound **39** was obtained as a brown-yellow powder (3.97 g, 93 %).

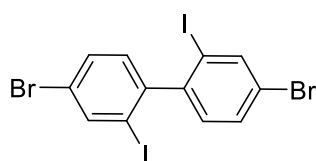
**Chemical formula:** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 342.03 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.02 (d, *J* = 1.8Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 8Hz, 2H), 6.82 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 4.66 (s, 4H).

<sup>13</sup>C NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 134.1, 131.7, 126.2, 123.7, 121.6, 119.3.

#### 4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl (**40**)



**40**

4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine (**39**) (3.90 g, 11.40 mmol, 1 eq.) was solubilised in acetonitrile (130 mL), water (130 mL) and hydrochloric acid (50 mL, 25 % in water). The reaction temperature was decreased to -15°C. Then, sodium nitrite (3.93 g, 56.96 mmol, 5 eq.) in water (18 mL) was added dropwise. After 1.5 hour, potassium iodide (18.90 g, 113.86 mmol, 10 eq.) in water (36 mL) was added dropwise. The flask was dipped in a thermostated oil bath at 80°C. After 24 hours, the temperature slowly decreased to room temperature. Then CHCl<sub>3</sub> (100 mL) were added. Then, the organic compound was extracted by CHCl<sub>3</sub>, washed by a saturated solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, filtered, washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub>, concentrated. The desired compound was purified by

chromatography over silica with hexane as eluent. Finally compound **40** was obtained as a white powder (3.19 g, 50 %).

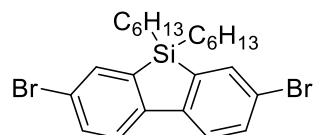
**Chemical formula:** C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>I<sub>2</sub>

**Molecular weight:** 563.80 g.mol<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.09 (d, *J* = 1.8Hz, 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.2Hz, *J* = 1.8Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.2Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 143.7, 137.9, 128.2, 127.6, 119.4, 96.8.

### 3,7-dibromo-5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole (**41**)



**41**

4,4'-dibromo-2,2'-diiodo-1,1'-biphenyl (**40**) (1.50 g, 2.66 mmol, 1 eq.) was solubilised in distilled THF (30 mL) under argon. The flask was dipped in acetone/liquid nitrogen at -78°C. Then, tert-butylolithium (6.26 mL, 10.64 mmol, 1.7 M, 4 eq.) in hexane was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to -50°C. After 45 minutes, dichlorodihexylsilane (1.48 mL, 5.32 mmol, 2 eq.) was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 22 hours, the reaction was stopped by adding water. The organic compound was extracted by Et<sub>2</sub>O, washed by water, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with hexane as eluent. Finally compound **41** was obtained as a colourless liquid (0.89 g, 66 %).

**Chemical formula:** C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>Si

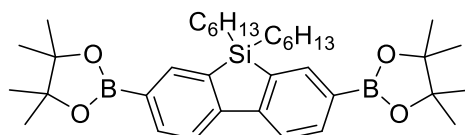
**Molecular weight:** 508.41 g.mol<sup>-1</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 7.68 (d, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 8.4 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H), 1.27 (m, 20H), 0.83 (m, 6H)

**<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 145.9, 140.4, 135.8, 133.0, 122.4, 122.1, 32.9, 31.2, 23.6, 22.5, 14.0, 11.9.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 56.70; H, 6.34; Br, 31.43; Si, 5.52. Found: C, 59.30; H, 7.72; N, 0; S, 0.

### 5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**)



**42**

3,7-dibromo-5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole (**41**) (1.38 g, 2.71 mmol, 1 eq.) were dissolved in distilled THF (60 mL) under argon at -78°C. Then n-butyllithium (4.90 mL, 10.80 mmol, 2.4 M in hexane, 4 eq.) was added dropwise. Temperature was kept between -78°C and -50°C during 1 hour. Then, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (2.20 mL, 10.80 mmol, 4 eq.) was added dropwise. The reaction temperature slowly increased to room temperature. After 64 hours, the

reaction was stopped by adding water. The organic compound was extracted by Et<sub>2</sub>O, washed by water, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 10% of ethyl acetate in hexane as eluent and recrystallized in isopropanol. Finally compound **42** was obtained as a white solid (0.95 g, 58 %).

**Chemical formula:** C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>O<sub>4</sub>B<sub>2</sub>Si

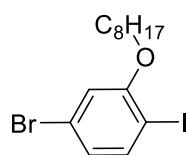
**Molecular weight:** 602.55 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 200 MHz): δ (ppm): 8.09 (s, 2H), 7.98 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.85 (dd, *J* = 7.8, *J* = 1.2 Hz, 2H), 1.36 (s, 24H), 1.33-1.13 (m, 16H), 1.12-1.00 (m, 4H), 0.80 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 151.0, 139.7, 137.5, 136.8, 120.5, 83.7, 33.0, 31.3, 24.9, 23.8, 22.6, 14.1, 12.3.

- Synthesis of Carbazole monomer

#### 4-bromo-1-iodo-2-(octyloxy)benzene (**43**)



**43**

In a two-necked flask, 3-fluoro-4-bromiodobenzene (5.00 g, 16.60 mmol, 1 eq.), 1-octanol (21.60 g, 165.00 mmol, 10 eq.), potassium tert-butoxide (*t*-BuOK) (2.20 g, 19.60 mmol, 1.2 eq.), and THF (80 mL) were mixed with stirring at 80 °C for 2 days. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into the water and saturated aqueous NH<sub>4</sub>Cl was added to a solution. The resultant solution was extracted with diethyl ether. The organic layer was washed with water and dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. After removal of the solvent, the product was purified by column chromatography on silica gel with hexane as eluent. Finally compound **43** was obtained as a colourless liquid was obtained (5.50 g, 81 %).

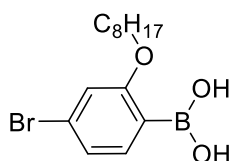
**Chemical formula:** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>BrIO

**Molecular weight:** 565.43 g.mol<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 7.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.89 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.84 (dd, *J* = 8.2 Hz, *J* = 2.0 Hz, 1H), 3.98 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 1.9-1.7 (m, 2H), 1.6-1.4 (m, 2H), 1.40-1.20 (m, 8H), 0.89 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ (ppm): 158.3, 140.0, 125.2, 122.8, 115.4, 84.8, 69.5, 31.8, 29.2, 28.9, 26.0, 22.7, 14.1.

#### (4-bromo-2-(octyloxy)phenyl)boronic acid (**44**)



**44**

In a two-necked flask, a solution of 4-bromo-1-iodo-2-(octyloxy)benzene (**43**) (5.50 g, 13.30 mmol, 1 eq.) in distilled THF (140 mL) was cooled at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  under an argon. A solution of n-butyllithium (8.90 mL, 14.69 mmol, 1.65 M in hexane, 1 eq.) was added dropwise to the reaction mixture, which was stirred for 20 min at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Triisopropyl borate ( $\text{B}(\text{OiPr})_3$ ) (10.50 mL, 39.90 mmol, 1.1 eq.) was added dropwise to the reaction mixture, which was gradually warmed to room temperature, and was stirred overnight. After cooling at  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 2 M aqueous HCl was added dropwise to the resultant mixture, which was stirred for 20 min and was extracted with diethyl ether. The organic layer was washed with brine and water, and dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The organic layer was concentrated. The desired compound was purified by column chromatography over silica with 25 % of EtOAc and 25% of DCM in hexane as eluent. Finally, compound **44** was obtained as a white solid (2.70 g, 61 %).

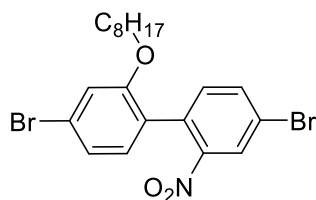
**Chemical formula:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{BrBO}_3$

**Molecular weight:**  $329.04\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 7.63 (d,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 1H), 7.09 (dd,  $J = 6.4\text{ Hz}$ ,  $J = 1.4\text{ Hz}$ , 1H), 6.97 (d,  $J = 1.4\text{ Hz}$ , 1H), 5.63 (s, 1H), 3.98 (t,  $J = 6.4\text{ Hz}$ , 2H), 1.82-1.74 (m, 2H), 1.43-1.35 (m, 2H), 1.31-1.19 (m, 8H), 0.82 (t,  $J = 7.3\text{ Hz}$ , 3H).

$^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 164.4, 137.9, 126.7, 124.3, 114.5, 68.95, 31.7, 29.2, 29.1, 29.1, 26.0, 22.6, 14.1.

#### 4,4'-dibromo-2-nitro-2'-(octyloxy)-1,1'-biphenyl (**45**)

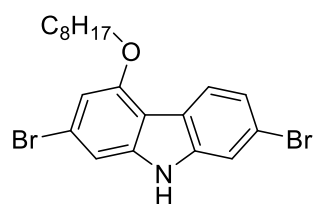


**45**

In a two-necked flask, (4-bromo-2-(octyloxy)phenyl)boronic acid (**44**) (0.45 g, 1.35 mmol, 1 eq.), 2,5-dibromonitrobenzene (0.38 g, 1.35 mmol, 1 eq.), benzene (1.80 mL), a solution of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.30 mL, 2.60 mmol, 2M in water, 2 eq.), and tetrakis(triphenylphosphine)palladium ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ) (7.36 mg, 6.37  $\mu\text{mol}$ , 0.05 eq.) were mixed with stirring at  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 72 h under argon. After cooling to room temperature, the resultant solution was extracted with diethyl ether. The organic layer was washed with water, and dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The organic layer was concentrated. The desired compound was purified by column chromatography over silica with 50% of DCM in hexane as eluent. Finally, compound **45** was obtained as a white solid (0.27 mg). The crude compound was used without further purification.

**Chemical formula:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NO}_3$

**Molecular weight:**  $485.22\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**2,7-dibromo-4-(octyloxy)-9H-carbazole (46)**

46

In a two-necked flask, 4,4'-dibromo-2-nitro-2'-(octyloxy)-1,1'-biphenyl (**45**) (0.27 g, 0.56 mmol, 1 eq.) and triethyl phosphite ( $\text{P}(\text{OEt})_3$ ) (0.90 mL) were mixed with stirring at 155 °C for 48 hours under argon. After cooling to room temperature,  $\text{P}(\text{OEt})_3$  was removed, and products were purified by column chromatography over silica with 50% of DCM in hexane as eluent. Finally, compound **46** was obtained as a white solid (0.10 g, 39 %).

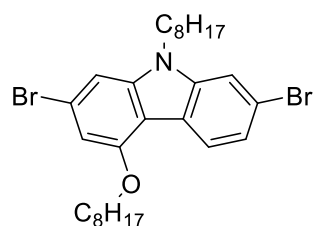
**Chemical formula:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{NO}$

**Molecular weight:** 453.22  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.06 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.53 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 7.35 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.17 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 6.79 (d,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 4.17 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 2.0-1.9 (m, 2H), 1.61-1.54 (m, 2H), 1.46-1.28 (m, 8H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H),

**$^{13}\text{C}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 155.7, 141.1, 139.4, 124.0, 123.4, 121.4, 120.1, 118.7, 113.1, 111.3, 106.5, 105.7, 68.5, 31.8, 29.3, 29.2, 26.1, 22.7, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 53.00; H, 5.12; N, 3.09. Found: C, 53.26; H, 5.23; N, 3.04.

**2,7-dibromo-9-octyl-4-(octyloxy)-9H-carbazole (47)**

47

Potassium hydroxide (0.10 g, 1.78 mmol), 2,7-dibromo-4-octyloxy-9H-carbazole (**46**) (0.66 g, 1.46 mmol, 1 eq.) and dimethyl sulfoxide (DMSO) (7.9 mL) were mixed with stirring at 60 °C for 1 hour. 1-bromooctane (0.33 g, 1.73 mmol, 1.2 eq.) was added to the reaction mixture, which was stirred overnight. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into the water. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. Finally compound **47** was obtained as a white solid (0.65 g, 79 %).

**Chemical formula:**  $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{NO}$

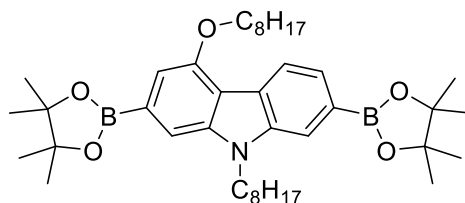
**Molecular weight:** 565.43  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**$^1\text{H}$  NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.08 (d,  $J = 8.2$  Hz), 7.48 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.31 (dd,  $J = 8.2$  Hz,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.13 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 6.79 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 4.17 (m, 4H), 1.96 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.10-1.25 (m, 18H), 0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.87 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 155.8, 142.3, 140.5, 124.0, 122.6, 120.9, 120.0, 118.6, 111.4, 110.6, 105.1, 104.9, 68.5, 43.5, 31.8, 31.8, 29.3, 29.3, 29.3, 29.2, 29.1, 28.8, 27.1, 26.2, 22.7, 22.6, 14.1, 14.1.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 59.48; H, 6.95; Br, 28.26; N, 2.48; O, 2.83. Found: C, 59.70; H, 6.94; N, 2.32.

### 9-octyl-4-(octyloxy)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**48**)



**48**

In a two-necked flask, 2,7-dibromo-9-octyl-4-(octyloxy)-9H-carbazole (**47**) (0.65 g, 1.14 mmol, 1 eq.), bis(pinacolato)diboron (0.91 g, 3.55 mmol, 3.1 eq.), potassium acetate (1.03 g, 10.50 mmol, 9.2 eq.), 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene-palladium(II)dichloride dichloromethane complex ( $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ ) (0.03 g, 0.03 mmol, 0.025 eq.) and dry DMF (11 mL) were mixed with stirring at 80 °C for 24 hours under an Ar atmosphere. After cooling to room temperature, the reaction mixture was poured into the water. The organic layer was washed with water, dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The desired compound was purified by chromatography over silica with 66 % of dichloromethane in  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  as eluent. Finally compound **48** was obtained as a colorless solid (0.31 g, 41 %).

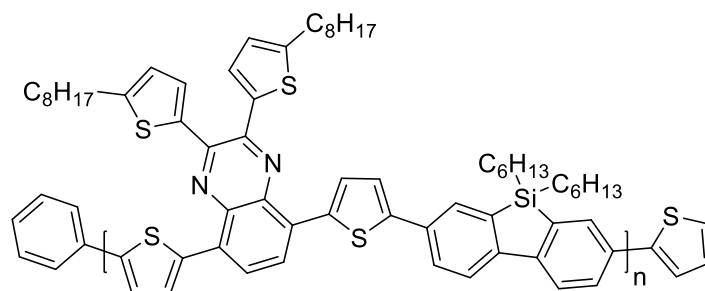
**Chemical formula:**  $\text{C}_{40}\text{H}_{63}\text{B}_2\text{NO}_5$

**Molecular weight:** 659.57  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.36 (d,  $J = 3.8$  Hz, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.70 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 4.36 (t,  $J = 3.8$  Hz, 2H), 4.30 (t,  $J = 3.2$  Hz, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.88 (m, 2H), 1.63 (m, 2H), 1.40 (s, 24H), 1.58-1.26 (m, 18H), 0.9-0.8 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  (ppm): 155.6, 142.0, 139.7, 125.1, 124.6, 122.7, 114.5, 108.3, 105.6, 83.7, 83.6, 68.0, 43.0, 31.9, 31.8, 29.5, 29.4, 29.3, 29.2, 27.0, 26.3, 24.9, 22.7, 22.6, 14.0.

**Elemental Analysis:** calcd: C, 72.84; H, 9.63; B, 3.28; N, 2.12; O, 12.13. Found: C, 73.03; H, 9.57; N, 1.97.

c) Polymer synthesis**Poly(5-(5-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole-3-yl)thiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-8-(thiophen-2-yl)Quinoxaline) (PDBS-TQx)**

49

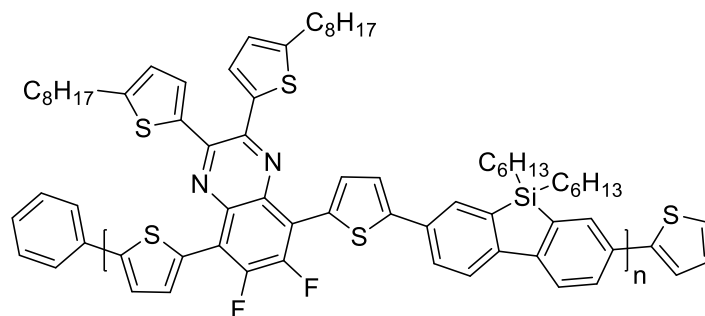
5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) (0.40 g, 0.66 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline (**17**) (0.53 g, 0.63 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (13 mL) and DMF (7 mL). The mixture was degazed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (11.5 mg, 0.01 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (14.6 mg, 0.05 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (2.77 mL, 1.39 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 28 hours, phenylboronic acid (0.18 g, 1.44 mmol, 2.3 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.77 g, 4.72 mmol, 7.5 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.67 g of purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **49** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.26 g, 40 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.0-6.5 (Aromatic protons), 3.0-0.2 (Aliphatic protons)

GPC (polystyrene calibration, THF, 40°C):  $M_n = 48.8$  kg/mol, PDI = 3.3



**Poly(5-(5-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silol-3-yl)thiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-8-(thiophen-2-yl)quinoxaline) (PDBS-TQxF)**



50

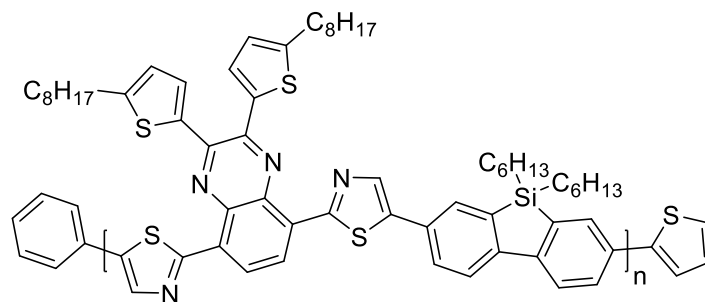
5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) (0.08 g, 0.13 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline (**21**) (0.11 g, 0.12 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (10 mL) and DMF (2.5 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (2.3 mg, 0.0025 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (2.9 mg, 0.01 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (0.55 mL, 0.28 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 90°C and kept under argon. After 28 hours, phenylboronic acid (35.0 mg, 0.29 mmol, 2.4 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.15 g, 0.94 mmol, 7.8 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.17 g of purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform, toluene and chlorobenzene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **50** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.11 g, 81 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.2-6.5 (Aromatic protons), 3.0-0.6 (Aliphatic protons)

$^{19}F$  NMR ( $CDCl_3$ , 376 MHz):  $\delta$  (ppm): -129.75 (m)

GPC (polystyrene calibration, THF, 40°C):  $M_n = 34.2$  kg/mol, PDI = 2.0

**Poly(2-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-8-(thiazol-2-yl)quinoxalin-5-yl)-5-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silol-3-yl)thiazole) (PDBS-TzC2Qx)**



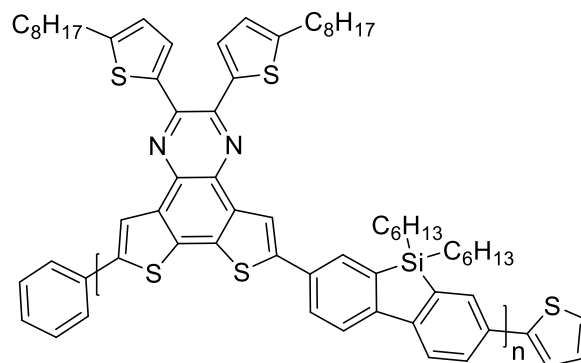
51

5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) (0.10 g, 0.16 mmol, 1.05 eq.) and 2,2'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)bis(5-bromothiazole) (**24**) (0.13 g, 0.15 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (6 mL) and DMF (2.5 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (2.8 mg, 0.003 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (3.5 mg, 0.01 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (0.66 mL, 0.33 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk tube was dipped in a thermostated oil bath at 90°C and kept under argon. After 28 hours, phenylboronic acid (42.0 mg, 0.34 mmol, 2.3 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.18 g, 1.12 mmol, 7.5 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 140 mg of purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **51** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (48.0 mg, 31 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 9.0-6.6 (Aromatic protons), 3.2-0.6 (Aliphatic protons)

GPC (polystyrene calibration, THF, 40°C):  $M_n = 18.9$  kg/mol, PDI = 2.2

**Poly(6-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole-3-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline) (PDBS-DTQx)**



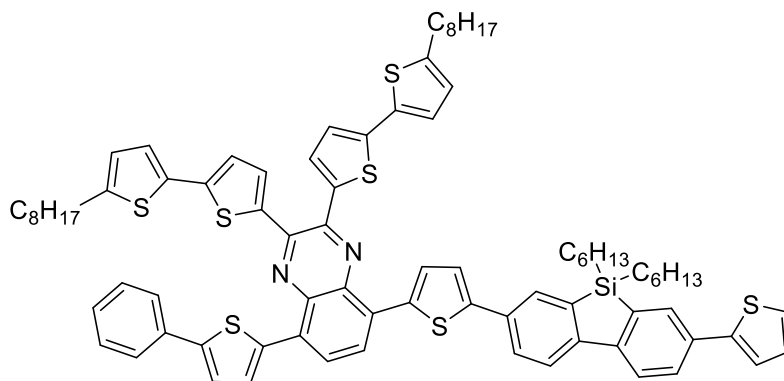
52

5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) (0.20 g, 0.33 mmol, 1.05 eq.) and 6,9-dibromo-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)dithieno[3,2-f:2',3'-h]quinoxaline (**37**) (0.25 g, 0.32 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (6 mL) and DMF (2 mL). The mixture was degazed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (6.0 mg, 0.006 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (7.0 mg, 0.025 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (1.40 mL, 0.70 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 28 hours, phenylboronic acid (80 mg, 0.67 mmol, 2.1 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.38 g, 2.34 mmol, 7.3 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.24 g of orange powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the orange polymer **52** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.24 g, 78 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.6-6.2 (Aromatic protons), 4.0-0.4 (Aliphatic protons)

GPC (polystyrene calibration,  $CHCl_3$ , 40°C):  $M_n$  19.1 = kg/mol, PDI = 2.1

**Poly(5-(5-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silol-3-yl)thiophen-2-yl)-2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-8-(thiophen-2-yl)Quinoxaline) (PDBS-BiTQx)**



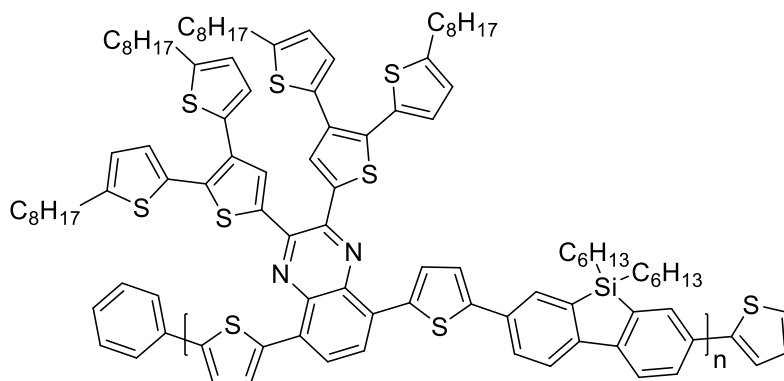
53

5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) (0.17 g, 0.28 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)Quinoxaline (**28**) (0.27 g, 0.27 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) and DMF (5 mL). The mixture was degazed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (4.9 mg, 0.005 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (6.2 mg, 0.021 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (1.20 mL, 0.59 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 48 hours, phenylboronic acid (75.0 mg, 0.61 mmol, 2.3 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.33 g, 2.00 mmol, 7.4 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The dark-brown powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.23 g of dark-brown powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol, 1 eq.) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **53** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.21 g, 88 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.1-6.5 (Aromatic protons), 3.0-0.7 (Aliphatic protons)

GPC (polystyrene calibration,  $CHCl_3$ , 50°C):  $M_n = 12.0$  kg/mol, PDI = 125

**Poly(5-(5-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silol-3-yl)thiophen-2-yl)-2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-8-(thiophen-2-yl)Quinoxaline) (PDBS-TerTQx)**



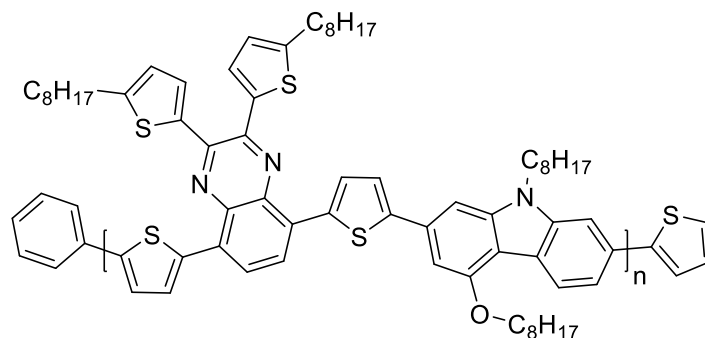
54

5,5-dihexyl-3,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-5H-dibenzo[b,d]silole (**42**) (0.15 g, 0.25 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)quinoxaline (**30**) (0.34 g, 0.24 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (5 mL) and DMF (5 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (4.4 mg, 0.05 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (5.6 mg, 0.02 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (1.07 mL, 0.53 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 48 hours, phenylboronic acid (67.0 mg, 0.55 mmol, 2.3 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.30 g, 1.80 mmol, 7.5 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.35 g of purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane and chloroform. The cyclohexane solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **54** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.32 g, 83 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.5-6.5 (Aromatic protons), 3.0-0.2 (Aliphatic protons)

GPC (polystyrene calibration,  $CHCl_3$ , 50°C):  $M_n = 11.4$  kg/mol, PDI = 6.0

**Poly(2-(5-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-8-(thiophen-2-yl)quinoxalin-5-yl)thiophen-2-yl)-9-octyl-4-(octyloxy)-9H-carbazole) (PC-TQx)**



55

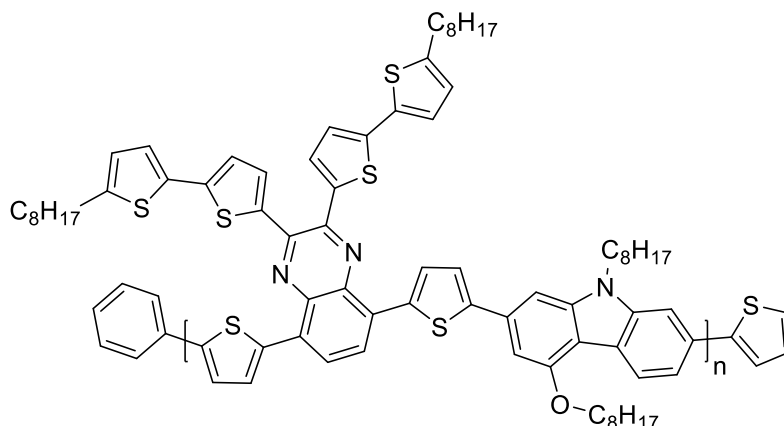
9-octyl-4-(octyloxy)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**48**) (0.10 g, 0.16 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline (**17**) (0.13 g, 0.15 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (3.2 mL) and DMF (3.2 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (2.5 mg, 0.003 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (3.2 mg, 0.01 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (0.64 mL, 0.32 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 48 hours, phenylboronic acid (43.0 mg, 0.35 mmol, 2.3 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.17 g, 1.07 mmol, 6.3 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.16 g of black-purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **55** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.11 g, 68 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.3-6.7 (Aromatic protons), 4.2 (br, aliphatic proton), 3.0-0.8 (Aliphatic protons).

GPC (polystyrene calibration, THF, 50°C):  $M_n = 21.3$  kg/mol, PDI = 2.1

Elemental Analysis: calcd: C, 75.02; H, 7.87; N, 3.86. Found: C, 74.83; H, 7.81; N, 3.81.

**Poly(2-(5-(2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)-8-(thiophen-2-yl)quinoxalin-5-yl)thiophen-2-yl)-9-octyl-4-(octyloxy)-9H-carbazole) (PC-BiTQx)**



56

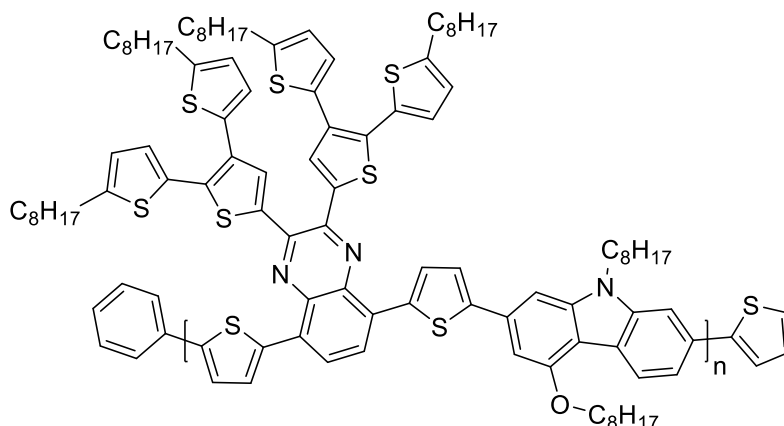
9-octyl-4-(octyloxy)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**48**) (0.10 g, 0.15 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)Quinoxaline (**28**) (0.14 g, 0.14 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (3.2 mL) and DMF (3.2 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (2.54 mg, 0.003 mmol, 0.02 eq.) and tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (3.2 mg, 0.01 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of  $K_2CO_3$  (0.60 mL, 0.30 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 48 hours, phenylboronic acid (43.0 mg, 0.35 mmol, 2.5 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.17 g, 1.07 mmol, 7.6 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.11 g of purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in  $CHCl_3$  (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into  $CHCl_3$ , the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **56** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (52.0 mg, 30 %).

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  (ppm): 8.4-6.6 (Aromatic protons), 4.2 (br, aliphatic proton), 2.8-0.8 (Aliphatic protons).

GPC (polystyrene calibration, THF, 50°C):  $M_n$  = 5.6 kg/mol, PDI = 1.1

Elemental Analysis: calcd: C, 72.86; H, 7.16; N, 3.35. Found: C, 68.07; H, 6.22; N, 3.07.

**Poly(2-(5-(2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)-8-(thiophen-2-yl)quinoxalin-5-yl)thiophen-2-yl)-9-octyl-4-(octyloxy)-9H-carbazole) (PC-TerTQx)**



57

9-octyl-4-(octyloxy)-2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9H-carbazole (**48**) (0.150 g, 0.23 mmol, 1.05 eq.) and 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5,5''-dioctyl-[2,2':3',2''-terthiophen]-5'-yl)quinoxaline (**30**) (0.30 g, 0.22 mmol, 1 eq.) were dissolved in toluene (4 mL) and DMF (4 mL). The mixture was degassed by freeze-pump-thaw. Then, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium (3.8 mg, 0.004 mmol, 0.02 eq.) and of tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (4.9 mg, 0.02 mmol, 0.08 eq.) were added. A solution of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.9 mL, 0.45 mmol, 0.5 M in water, 2.2 eq.) was degassed by bubbling argon in it during 15 hours, before adding it in the reaction mixture. The Schlenk was dipped in a thermostated oil bath at 95°C and kept under argon. After 48 hours, phenylboronic acid (0.18 g, 1.43 mmol, 6.5 eq.) were added. After 1 hour, 2-bromothiophene (0.77 g, 4.72 mmol, 21 eq.) were added. After 1 hour, the temperature was decreased to room temperature. The polymer was precipitated in methanol at 0°C and collected by filtration. The purple powder was dried under vacuum overnight. Finally, 0.29 g of purple powder were obtained. The polymer purification included two steps. The polymer was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into CHCl<sub>3</sub>, the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **57** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.26 g, 73 %).

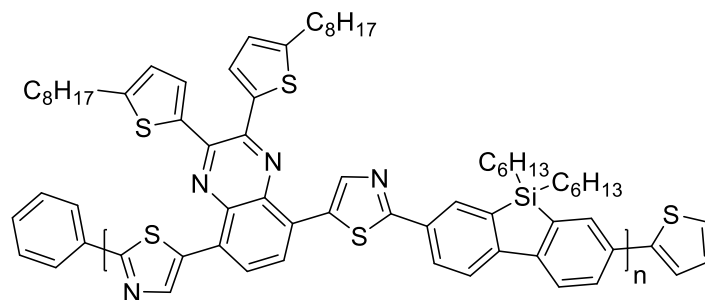
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 8.2-6.6 (Aromatic protons), 4.2 (br, aliphatic proton), 3.0-0.8 (Aliphatic protons)

GPC (polystyrene calibration, THF, 50°C): M<sub>n</sub> = 3.8 kg/mol, PDI = 1.0

Elemental Analysis: calcd: C, 73.17; H, 7.68; N, 2.56. Found: C, 73.37; H, 7.29; N, 1.99.



**Poly(5-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-8-(thiazol-5-yl)quinoxalin-5-yl)-2-(5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silol-3-yl)thiazole) (PDBS-TzC5Qx)**



58

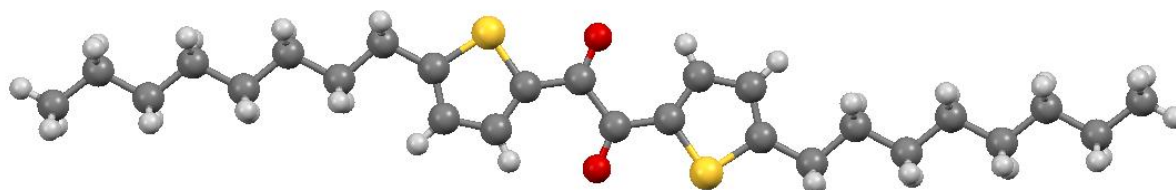
A flame dried Schlenk was charged with 5,5'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)dithiazole (**26**) (0.14 g, 0.21 mmol, 1 eq.), Pd-Herrmann (15.0 mg, 0.017 mmol, 0.08 eq.), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (12.0 mg, 0.034 mmol, 0.16 eq.), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.23 g, 0.62 mmol, 3 eq.) and PivAc (8.0 mg, 0.08 mmol, 0.4 eq.). Dried and degassed toluene (3.5 mL) was added under inert gas followed by 3,7-dibromo-5,5-dihexyl-5H-dibenzo[b,d]silole (**41**) (0.11 g, 0.21 mmol, 1 eq.) and the mixture was stirred for 14 h at 120°C. Then, the polymer crude was purified by precipitation in methanol, filtered and separated by Soxhlet extraction with methanol, acetone, cyclohexane and chloroform. The polymer was dissolved in CHCl<sub>3</sub> (5 mL) at 60°C. Then deionized water (100 mL) and sodium diethyldithiocarbamate (1.00 g, 5.84 mmol) were added. The mixture was stirred vigorously at reflux overnight. The polymer was extracted into CHCl<sub>3</sub>, the organic layer was washed with water and concentrated. Finally, the polymer was precipitated in methanol and collected by filtration. The precipitate was Soxhlet extracted in order with cyclohexane, chloroform and toluene. The chloroform solution was concentrated to a small volume and precipitated into methanol. Finally, the purple polymer **58** was collected by filtration and dried under vacuum overnight (0.11 g, 51 %).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ (ppm): 9.0 - 6.5 (Aromatic protons), 4.7 (br), 3.0 (br), 2.1-0.5 (Aliphatic protons).

GPC (polystyrene calibration, CHCl<sub>3</sub>, 50°C): M<sub>n</sub> = 6.2 kg/mol, PDI = 685

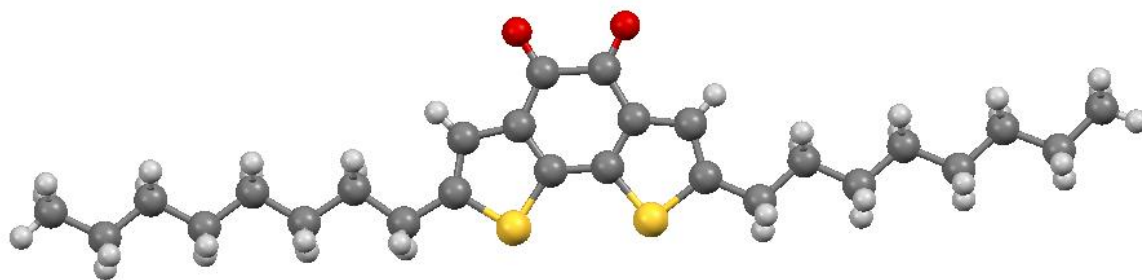
### 3. Tables of single crystal parameters determined by X-Ray diffraction

#### 1,2-bis(5-octylthiophen-2-yl)ethane-1,2-dione (1)



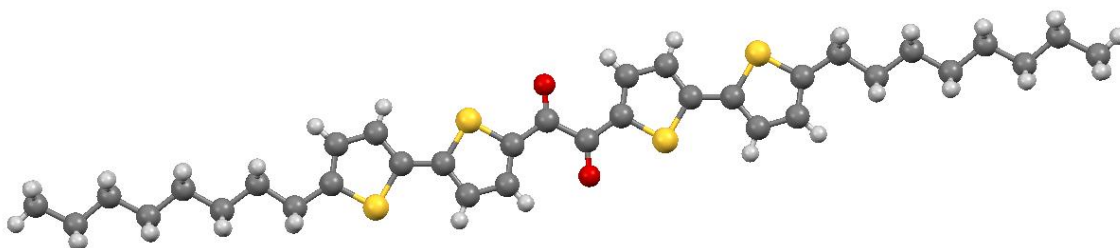
	Compound n°1
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
crystal size (mm)	0.797 x 0.100 x 0.047
crystal system	Triclinic
a (Å)	4.9710(3)
b (Å)	7.0183(4)
c (Å)	17.6116(11)
α (°)	89.960(5)
β (°)	84.255(5)
γ (°)	84.456(5)
V (Å <sup>3</sup> )	608.47(7)
Z	1
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.219
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.239
θ range (°)	3.488 to 30.501
Number of data collected	6836
Number of unique data	3650
R(int)	0.0500
R (all data)	0.0784
R <sub>w</sub> (all data)	0.1276
R (I>2σ(I))	0.0538
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1128
F(000)	242
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.0467/-0.510
Temperature (K)	150(2)

## 2,7-dioctylbenzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,5-dione (5)



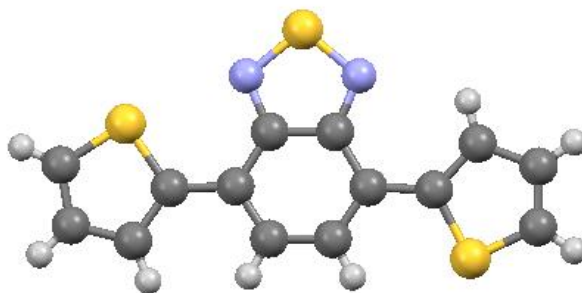
	Compound n°5
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
crystal size (mm)	0.927 x 0.452 x 0.045
crystal system	Triclinic
a (Å)	8.7504(3)
b (Å)	14.4427(4)
c (Å)	20.7052(7)
α (°)	70.415(3)
β (°)	80.348(3)
γ (°)	81.201(3)
V (Å <sup>3</sup> )	2417.19(14)
Z	4
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.222
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.240
θ range (°)	3.036 to 30.507
Number of data collected	58718
Number of unique data	14756
R(int)	0.0351
R (all data)	0.0694
R <sub>w</sub> (all data)	0.1192
R (I>2σ(I))	0.0475
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1085
F(000)	960
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> )	0.825/-0.421
Temperature (K)	150(2)

## 1,2-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)ethane-1,2-dione (7)



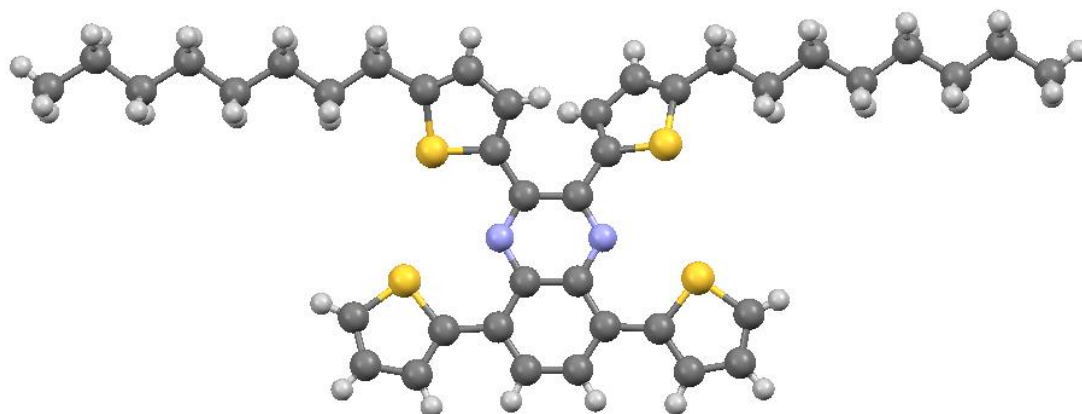
	Compound n°7
Empirical formula	C <sub>34</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
crystal size (mm)	0.454 x 0.103 x 0.055
crystal system	Triclinic
a (Å)	4.8826(5)
b (Å)	10.8496(9)
c (Å)	14.9310(13)
α (°)	79.817(7)
β (°)	81.541(8)
γ (°)	85.218(7)
V (Å <sup>3</sup> )	768.69(12)
Z	1
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.320
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.340
θ range (°)	3.643 to 30.507
Number of data collected	9237
Number of unique data	4625
R(int)	0.0315
R (all data)	0.0834
R <sub>w</sub> (all data)	0.1426
R (I>2σ(I))	0.0582
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1296
F(000)	326
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	1.632/-0.490
Temperature (K)	150(2)

## 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (15)



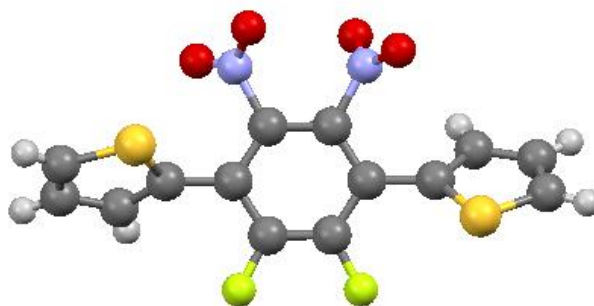
	BTD Compound n°15
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
crystal size (mm)	1.333 x 0.322 x 0.245
crystal system	Orthorhombic
a (Å)	12.7311(4)
b (Å)	9.8822(4)
c (Å)	19.9868(9)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	2514.57(17)
Z	8
Space group	Pbca
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.587
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.573
θ range (°)	3.80 to 30.50
Number of data collected	8091
Number of unique data	3791
R(int)	0.0272
R (all data)	0.0634
R <sub>w</sub> (all data)	0.1231
R (I>2σ(I))	0.0459
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1122
F(000)	1232
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.455/-0.526
Temperature (K)	150(2)

## 2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)-5,8-di(thiophen-2-yl)Quinoxaline (TQx) (16)



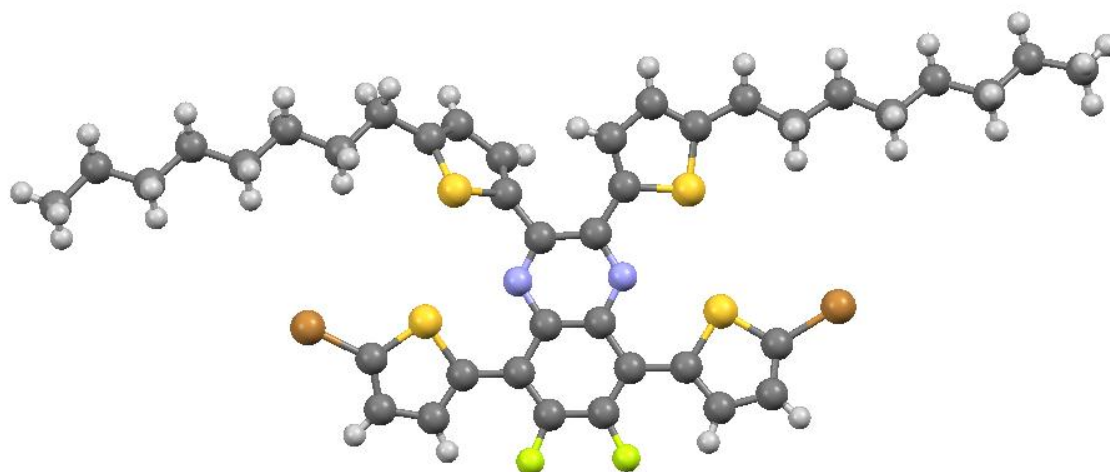
	TQx Compound n°16
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
crystal size (mm)	0.869 x 0.614 x 0.451
crystal system	Tetragonal
a (Å)	17.5664(3)
b (Å)	17.5664(3)
c (Å)	44.8654(11)
α (°)	90.00
β (°)	90.00
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	13844.4(5)
Z	16
Space group	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.311
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.307
θ range (°)	3.180 - 30.506
Number of data collected	21885
Number of unique data	10530
R(int)	0.0423
R (all data)	0.1014
R <sub>w</sub> (all data)	0.1373
R (I>2σ(I))	0.0556
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1151
F(000)	5824
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.379/-0.478
Temperature (K)	150(2)

## 1,4-Bis(2-thienyl)-2,3-difluoro-5,6-dinitrobenzene (19)



	Compound n°19
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
crystal size (mm)	0.600 x 0.150 x 0.100
crystal system	Monoclinic
a (Å)	13.640(3)
b (Å)	12.7131(11)
c (Å)	17.1189(16)
α (°)	90.00
β (°)	94.597(10)
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	2958.9(7)
Z	8
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.654
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.406
θ range (°)	3.153 to 30.507
Number of data collected	17870
Number of unique data	8997
R(int)	0.0356
R (all data)	0.1020
R <sub>w</sub> (all data)	0.1776
R (I > 2σ(I))	0.0651
R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0.1553
F(000)	1488
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	1.015/-0.785
Temperature (K)	150(2)

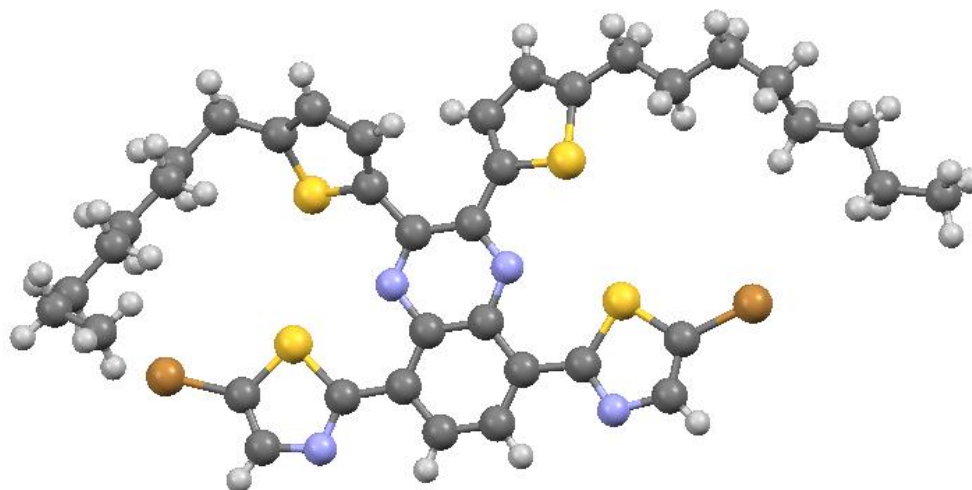
## 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-6,7-difluoro-2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)Quinoxaline (TQxF-Br) (21)



	TQxF-Br Compound n°21
Empirical formula	C <sub>40</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
crystal size (mm)	0.457 x 0.057 x 0.043
crystal system	Triclinic
a (Å)	16.7687(11)
b (Å)	18.2589(12)
c (Å)	20.6070(12)
α (°)	112.675(6)
β (°)	100.139(5)
γ (°)	92.575(5)
V (Å <sup>3</sup> )	5686.5(7)
Z	6
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.536
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.401
θ range (°)	3.215 - 26.372
Number of data collected	38407
Number of unique data	22546
R(int)	0.0686
R (all data)	0.1857
R <sub>w</sub> (all data)	0.1659
R (I>2σ(I))	0.0742
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1218
F(000)	2688
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	1.323/-0.828
Temperature (K)	150(2)

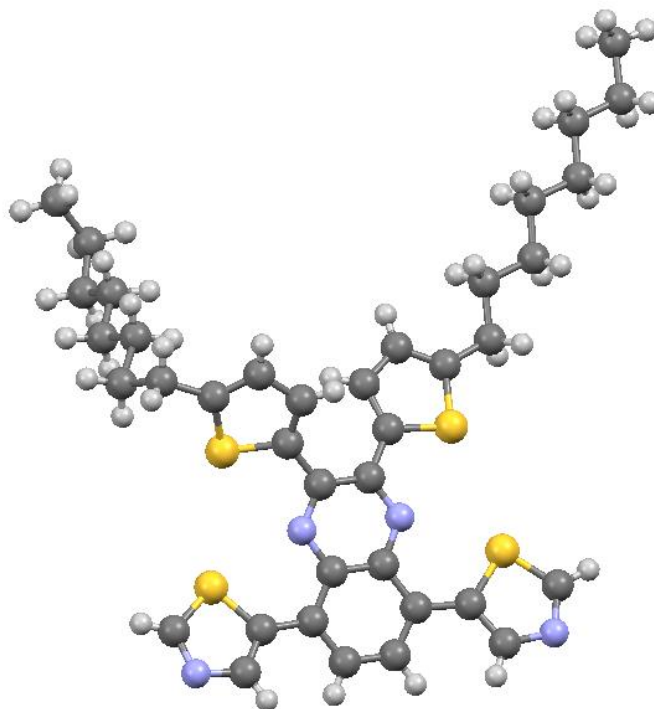


## 2,2'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)bis(5-bromothiazole)(TzC2Qx-Br) (24)



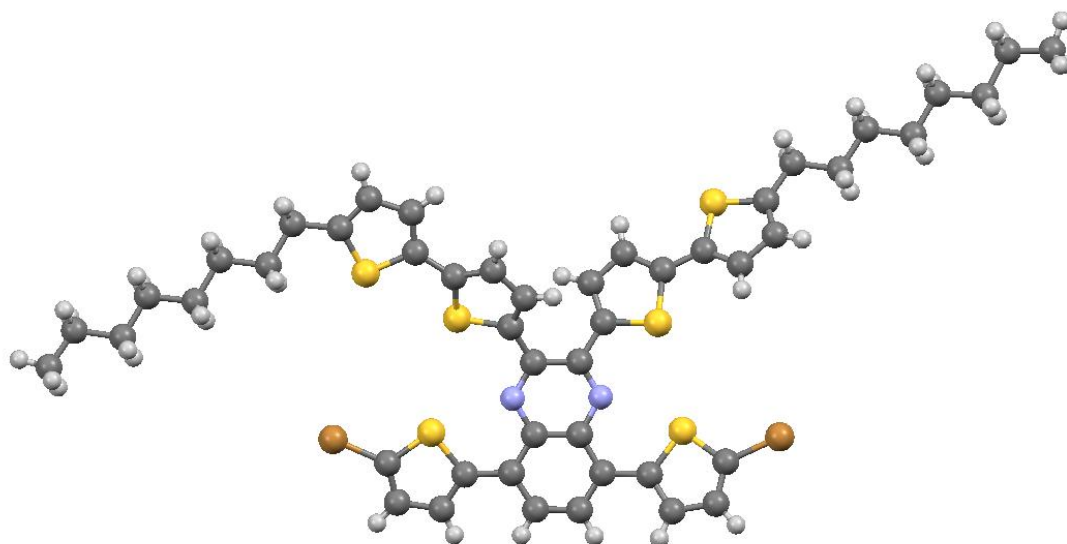
	TzC2Qx-Br Compound n°24
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
crystal size (mm)	0.727 x 0.628 x 0.013
crystal system	Triclinic
a (Å)	9.0551(6)
b (Å)	10.0299(7)
c (Å)	22.0044(12)
α (°)	91.596(5)
β (°)	97.865(5)
γ (°)	105.823(6)
V (Å <sup>3</sup> )	1900.2(2)
Z	2
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.473
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.386
θ range (°)	3.230 - 30.508
Number of data collected	21348
Number of unique data	11488
R(int)	0.0821
R (all data)	0.2292
R <sub>w</sub> (all data)	0.2507
R (I>2σ(I))	0.0870
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.1758
F(000)	864
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.785/-0.772
Temperature (K)	150(2)

## 5,5'-(2,3-bis(5-octylthiophen-2-yl)quinoxaline-5,8-diyl)dithiazole (TzC5Qx) (26)



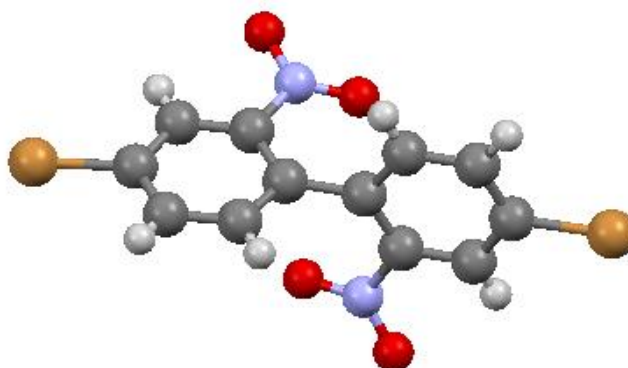
	TzC5Qx Compound n°26
Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> S <sub>4</sub>
crystal size (mm)	0.963 x 0.182 x 0.083
crystal system	Triclinic
a (Å)	10.4389(10)
b (Å)	13.2641(9)
c (Å)	14.0774(10)
α (°)	95.937(6)
β (°)	103.332(7)
γ (°)	111.250(8)
V (Å <sup>3</sup> )	1729.7(3)
Z	2
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.315
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.309
θ range (°)	3.145 to 30.506
Number of data collected	20941
Number of unique data	10406
R(int)	0.0421
R (all data)	0.0916
R <sub>w</sub> (all data)	0.1283
R (I > 2σ(I))	0.0547
R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0.1100
F(000)	728
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.461/-0.372
Temperature (K)	150(2)

## 5,8-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,3-bis(5'-octyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)Quinoxaline (BiTQx-Br) (28)



	BiTQx-Br Compound n°28
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
crystal size (mm)	0.325 x 0.170 x 0.033
crystal system	Triclinic
a (Å)	10.1238(6)
b (Å)	12.0462(7)
c (Å)	20.6885(11)
α (°)	80.170(5)
β (°)	89.081(4)
γ (°)	66.360(5)
V (Å <sup>3</sup> )	2273.5(2)
Z	2
Space group	<i>P</i> -1
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.468
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.095
θ range (°)	3.003 to 26.372
Number of data collected	18661
Number of unique data	9269
R(int)	0.0614
R (all data)	0.1209
R <sub>w</sub> (all data)	0.1112
R (I>2σ(I))	0.0617
R <sub>w</sub> (I>2σ(I))	0.0926
F(000)	1032
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.813/-0.416
Temperature (K)	150(2)

## 4,4'-dibromo-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (36)



	Compound n°36
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
crystal size (mm)	0.821 x 0.549 x 0.137
crystal system	Monoclinic
a (Å)	7.2081(11)
b (Å)	9.5782(15)
c (Å)	18.582(3)
α (°)	90.00
β (°)	97.660
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	1271.5(3)
Z	4
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
D <sub>calcd</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	2.100
μ (mm <sup>-1</sup> )	6.390
θ range (°)	3.368 to 30.506
Number of data collected	7887
Number of unique data	3857
R(int)	0.0338
R (all data)	0.0667
R <sub>w</sub> (all data)	0.0737
R (I > 2σ(I))	0.0401
R <sub>w</sub> (I > 2σ(I))	0.0660
F(000)	776
Peak/hole ((e.Å <sup>-3</sup> ))	0.565/-1.062
Temperature (K)	150(2)



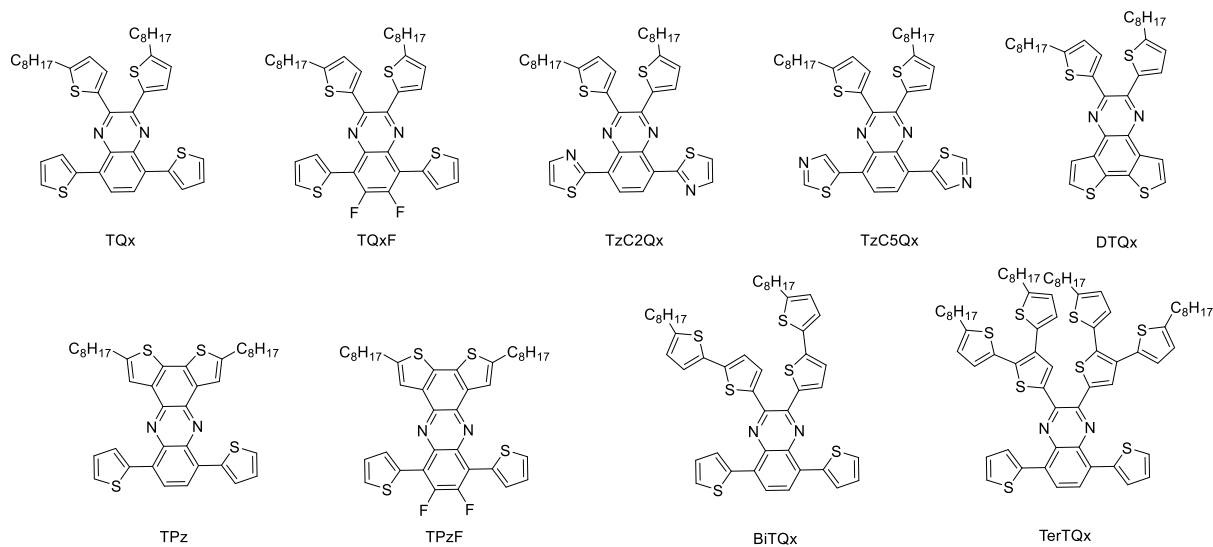


Figure 1 : Monomères quinoxaline et phénazine.

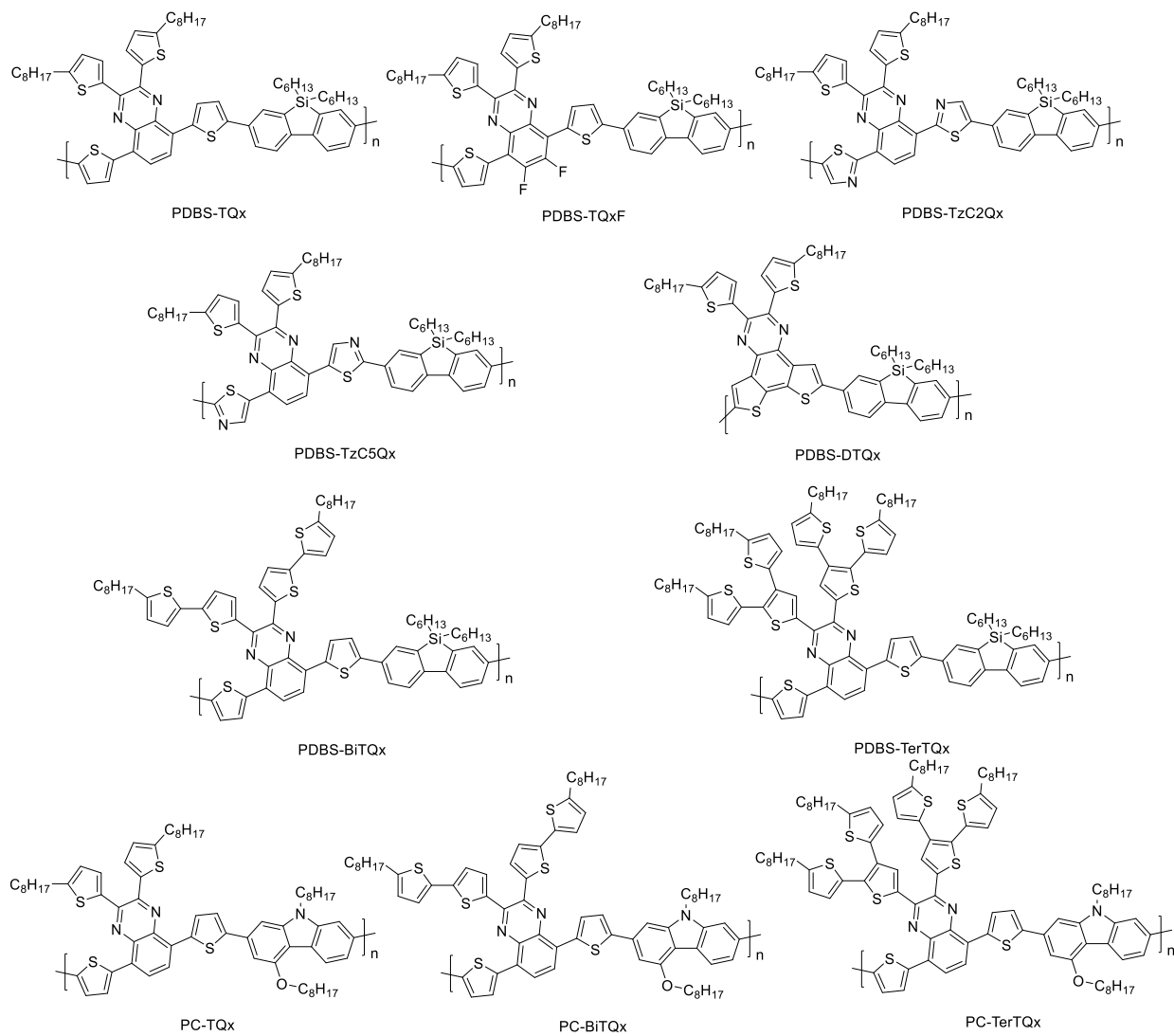


Figure 2 : Polymères



## Résumé

Une alternative aux énergies fossiles est le domaine du photovoltaïque organique qui a récemment commencé son transfert technologique des laboratoires de recherche vers l'industrie. De nombreux efforts de recherche sont réalisés sur les matériaux et les procédés pour augmenter les performances des cellules solaires organiques. Dans ce contexte, ce travail présente une étude complète allant de la conception de nouveaux polymères donneurs d'électrons à grande largeur de bande interdite à leur caractérisation en dispositifs photovoltaïques. La principale caractéristique recherchée a été de diminuer le niveau énergétique HOMO des polymères pour augmenter la tension en circuit ouvert des dispositifs photovoltaïques. L'approche « donneur-accepteur » a été utilisée pour obtenir les propriétés désirées. Des polymères comportant des unités pauvres en électrons, quinoxaline ou dithienoquinoxaline, et des unités riches en électrons, dibenzosilole ou carbazole, ont été synthétisés par couplage de Suzuki ou par hétéroarylation directe. Des masses molaires allant jusqu'à 56 kg.mol<sup>-1</sup> ont été obtenues. Le motif quinoxaline a été décliné sous forme de plusieurs molécules substituées par des atomes de fluor sur le benzène ou par des groupements thiophènes, bithiophènes et terthiophènes sur la partie pyrazine. Des espaceurs thiophènes ou thiazoles ont été utilisés pour relier l'unité riche en électrons et l'unité pauvre en électrons. Les relations entre les modifications structurales et les propriétés structurales et optoélectroniques des polymères ont été analysées. Les propriétés optiques ont été étudiées par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie de fluorescence et ont montré une absorption allant jusqu'à 550 nm pour les polymères à motifs dithienoquinoxaline-dibenzosilole, 650 nm pour les polymères à motifs quinoxaline-dibenzosilole et 700 nm pour la famille quinoxaline-carbazole. Ces valeurs correspondent à des largeurs de bande interdite comprises entre 1,8 eV et 2,3 eV. Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO des polymères ont été déterminés par électrochimie. Tous les polymères possèdent des niveaux énergétiques HOMO inférieurs à -5,0 eV. Les atomes de fluor et les espaceurs thiazoles ont permis d'abaisser les niveaux énergétiques HOMO des polymères jusqu'à -5,69 eV. Les structures des polymères ont été modélisées par DFT et étudiées par diffraction des rayons X. Les mobilités des trous des polymères ont été mesurées en transistor organique à effet de champ, des valeurs atteignant 9,0. 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ont été atteintes. Les polymères ont été testés en dispositifs photovoltaïques selon une architecture standard à hétérojonction volumique en mélange binaire et en mélange ternaire. En mélange avec le PC<sub>71</sub>BM ou l'IC<sub>61</sub>BA, ces polymères ont permis d'atteindre des tensions en circuit ouvert entre 0,65 V et 1,05 V et des rendements de conversion photovoltaïque jusqu'à 5,14 % sur une surface active de 0,28 cm<sup>2</sup>. Les morphologies des couches actives ont été étudiées par AFM afin de comprendre en détail les paramètres de fonctionnement des cellules obtenues. Les polymères présentés dans cette étude ont été utilisés dans des cellules solaires à mélange ternaire présentant de bonnes performances. Certains polymères ont été testés dans des photocathodes pour la production d'hydrogène et ont permis d'obtenir une amélioration du potentiel de réduction par rapport à celui obtenu avec les photocathodes à base de P3HT. Enfin, compte tenu de leurs propriétés optoélectroniques et de leurs performances photovoltaïques certains de ces polymères devraient pouvoir être employés de manière avantageuse en sous cellules de dispositifs tandem en remplacement du P3HT par exemple.

## Abstract

An alternative to fossil fuels are the organic photovoltaic cells which have recently started their technological transfer from research laboratories to industry. Many research efforts have been made on the modification of materials and processes to increase the performance of organic solar cells. In this context, this work presents a comprehensive study from the design of new electron-donor high band gap polymers to their characterisation in photovoltaic devices. The main requirement was to decrease the HOMO energy level of the polymers in order to increase the open circuit voltage of the solar cells. The "push-pull" approach was used to obtain the desired properties. Polymers with quinoxaline or dithienoquinoxaline as electron-deficient units and dibenzosilole or carbazole as electron-rich units were synthesized by Suzuki coupling or by direct heteroarylation. Molecular weights up to 56 kg.mol<sup>-1</sup> were obtained. The electron-withdrawing unit quinoxaline was substituted by fluorine atoms on the benzene moiety and by thiophene, bithiophene and terthiophene group on the pyrazine moiety. Thiophenes or thiazoles were used as spacers to link the electron-donating and the electron-withdrawing units. The relationship between the structural modification of the polymers and their optoelectronic properties were analysed. The optical properties were studied by UV-visible spectroscopy and fluorescence spectroscopy. Whereby it appears that polymers with dithienoquinoxaline-dibenzosilole units showed an absorption up to 550 nm and polymers with both quinoxaline-dibenzosilole units and quinoxaline-carbazole units showed an absorption up to 650-700 nm respectively. The corresponding optical band gaps were found to range from 1.8 eV to 2.3 eV. The HOMO and LUMO energy levels of the polymers were determined by electrochemistry. All polymers exhibited HOMO energy levels below -5.0 eV. Fluorine atoms and thiazole spacers significantly lowered the HOMO energy levels of the polymers up to -5.69 eV. DFT was used to model the polymer structures. X-ray diffraction was used to analyse the distances between the polymer chains. Hole mobilities were measured in organic field effect transistors and values of up to 9.0 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> were obtained. The polymers were tested in organic photovoltaic devices according to a standard bulk heterojunction structure in binary and ternary mixtures. In a blend with PC<sub>71</sub>BM or IC<sub>61</sub>BA, these polymers have led to open circuit voltages ranging from 0.65 V to 1.05 V and to power conversion efficiencies of up to 5.14 % on a surface area of 0.28 cm<sup>2</sup>. The active layer morphologies were studied by AFM. The polymers presented in this work were used in ternary blend solar cells. Some polymers were tested in photocathodes for hydrogen evolution and showed an improvement of the reduction potential compared to that of the photocathodes based on P3HT. Owing to their optoelectronic properties and their photovoltaic properties in standard device configurations, some of the materials developed in this study appear as valuable materials for future developments of organic tandem solar cells.