



HAL
open science

Isomères de position d'indacénodithiophènes : synthèse, propriétés et applications en transistors organiques à effet de champ

Jean-David Peltier

► To cite this version:

Jean-David Peltier. Isomères de position d'indacénodithiophènes : synthèse, propriétés et applications en transistors organiques à effet de champ. Electronique. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S138 . tel-01818107

HAL Id: tel-01818107

<https://theses.hal.science/tel-01818107v1>

Submitted on 18 Jun 2018

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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Matière, Molécules et Matériaux

présentée par

Jean-David Peltier

Préparée à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226)
Equipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Isomères de position
d'indacénodithiophènes : Synthèse, propriétés et applications en transistors organiques à effet de champ**

**Thèse soutenue à Rennes
le 20 décembre 2017**

devant le jury composé de :

Lionel HIRSCH

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Bordeaux / *Rapporteur*

Nicolas LECLERC

Chargé de Recherche CNRS à l'Université de Strasbourg / *Rapporteur*

Bertrand DONNIO

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Strasbourg / *Examineur*

Emmanuel JACQUES

Maître de Conférence à l'Université de Rennes 1 / *Co-directeur de thèse*

Joëlle RAULT-BERTHELOT

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1 / *Co-directrice de thèse*

Cyril PORIEL

Chargé de Recherche CNRS à l'Université de Rennes 1 / *Co-directeur de thèse*

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Matière, Molécules et Matériaux

présentée par

Jean-David Peltier

Préparée à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226)
Equipe Matière Condensée et Systèmes Electroactifs
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Isomères de position
d'indacénodithiophènes : Synthèse, propriétés et applications en transistors organiques à effet de champ**

**Thèse soutenue à Rennes
le 20 décembre 2017**

devant le jury composé de :

Lionel HIRSCH

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de
Bordeaux / *Rapporteur*

Nicolas LECLERC

Chargé de Recherche CNRS à l'Université de
Strasbourg / *Rapporteur*

Bertrand DONNIO

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de
Strasbourg / *Examineur*

Emmanuel JACQUES

Maître de Conférence à l'Université de Rennes 1 /
Co-directeur de thèse

Joëlle RAULT-BERTHELOT

Directeur de Recherche CNRS à l'Université de
Rennes 1 / *Co-directrice de thèse*

Cyril PORIEL

Chargé de Recherche CNRS à l'Université de
Rennes 1 / *Co-directeur de thèse*

Liste des abréviations

ϕ	Rendement quantique
AFM	Microscope à force atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BGBC	Grille basse-contact bas
BGTC	Grille basse-contact haut
BQP	Dihydrocyclopentadifluorène
BTC	(bis(triméthylsilyl)carbodiimide
CMOS	(Complementary Metal Oxide Semiconductor)
CV	Voltampérométrie cyclique
DABT	Diméthylaminobenzéthiol
DHIF	Dihydroindénofluorène
DMF	Diméthylformamide
DPV	Voltammétrie différentielle à impulsion
DSF-IF	Dispirofluorène-Indénofluorène
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
EBL	Couche Bloqueuse d'Electrons
EIL	Couche d'injection d'électrons
EML	Couche émissive
ETL	Couche de transport d'électrons
Gap	Ecart HOMO-LUMO
$^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY	$^1\text{H}/^1\text{H}$ correlation spectroscopy
HBL	Couche bloqueuse de trous
HIL	Couche d'injection de trous
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HOMO	orbitale moléculaire la plus haute occupée
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HTL	Couche de transport de trous
IDT	Indacénodithiophène

IETR	Institut d'Electronique et des Telecommunication de Rennes
IF	Indénofluorène
ISCR	Institut des Sciences Chimiques de Rennes
ITO	Oxyde d'indium-étain
LED	Diode électroluminescente
LPP	Pentaphénylène en échelle
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse vacante
N/A	Non disponible
NDI	Naphtalène 1,4,5,8-tetracarboxylique diimide
MSDS	Fiche de données de sécurité
MTR	Modèle de piégeage et dépiégeage des charges
ODT	1-octanedécaneéthiol
OFET	Transistor organique à effet de champ
OLED	Diode organique électroluminescente
OPV	Cellule organique photovoltaïque
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PEN	Poly(naphtalate d'éthylène)
PFBT	Pentafluorobenzéthiol
POM	Microscopie optique polarisée
SAM	Monocouche autoassemblée
SCO	Semi-conducteur organique
SU-8	SU-8 2000.5 Photoresist from Microchem (http://www.microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf)
SWAXS	Diffusion des rayons X aux faibles et grands angles
TGBC	Grille haute-contact bas
TGTC	Grille haute-contact haut
UAL	Unité Arithmétique Logique
VRH	Sauts à Distance Variable
XRD	Diffraction des rayons X

SOMMAIRE

Introduction	1
Chapitre 1 : Introduction aux transistors organiques à effet de champ. Revue bibliographique sur les matériaux organiques transporteurs d'électrons et sur les dérivés indacénodithiophènes	9
1 Introduction à l'électronique organique	11
1.1 Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	13
1.2 Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)	14
1.3 Les transistors organiques (OFETs)	15
1.3.1 Fonctionnement et valeurs caractéristiques	16
1.3.2 Architecture des dispositifs	22
1.3.3 Matériaux utilisés dans un OFET	24
1.3.4 Traitement des différentes couches	29
1.3.5 Transport de charges	32
2 Revue bibliographique : Matériaux organiques transporteurs d'électrons	34
2.1 Différentes stratégies de design pour matériaux transporteurs d'électrons	35
2.1.1 Caractéristiques recherchées pour la LUMO	35
2.1.2 Caractéristiques recherchées en solution et à l'état solide	36
2.2 Stratégies de design pour matériaux transporteurs d'électrons : Exemples sur la famille des naphthalènes diimides	36
2.2.1 Diminution de la LUMO, une analyse du mécanisme énergétique	37
2.2.2 Modification de l'empilement intermoléculaire : une analyse du mécanisme cinétique	38
2.2.3 Effet conjoint des mécanismes cinétique et énergétique	41
2.3 Oligoarylènes pontés : oligophénylènes pontés et oligothiophènes pontés	46
2.3.1 Oligophénylènes pontés	46
2.3.2 Indacénodithiophènes	51
3 Bibliographie du chapitre	53
Chapitre 2 : Dérivés $IDT(=C(CN)_2)_2$ et $IDT(=N-CN)_2$: Synthèse, caractérisation et fabrication de transistors de type n	61
1 Dérivés $IDT(=C(CN)_2)_2$	65
1.1 Investigations synthétiques	65
1.2 Etude des propriétés	69
1.2.1 Etude des propriétés électrochimiques	69
1.2.2 Calculs de modélisation moléculaire	72
1.2.3 Spectroscopie d'absorption	74
1.2.4 Propriétés d'auto-organisation	79
1.3 Applications en OFETs	83
1.3.1 Fabrication et structure des dispositifs classiques	83
1.3.2 Performances des dispositifs classiques	85
1.3.3 Modification de l'interface SCO/Electrode par greffage de DABT sur le drain et la source : Effet sur les performances	90
1.3.4 Etude de la stabilité au stress électrique des dispositifs avec et sans DABT	93
1.3.5 Etude de l'influence de la nature des SAMs sur les performances des OFETs	95

1.3.6	Effet de l'augmentation de l'épaisseur de la couche active et de la température de recuit sur les performances des OFETs	97
1.3.7	Fabrication et caractérisation d'OFETs sur substrats souples	101
1.3.8	Stabilité au stress électrique des dispositifs flexibles	103
2	Modification du groupement accepteur : les dérivés IDT(=N-CN)₂	105
2.1	Synthèse	105
2.2	Etude des propriétés	106
2.2.1	Analyse comparée des spectres RMN ¹ H des dérivés IDT(=C(CN) ₂) ₂ et IDT(=N-CN) ₂	106
2.2.2	Etude des propriétés électrochimiques	108
2.2.3	Calculs de modélisation moléculaire	109
2.2.4	Spectroscopie d'absorption	111
2.2.5	Structures cristallographiques	112
2.2.6	Propriétés d'auto-organisation	115
2.3	Incorporation de <i>para</i> -IDT(=N-CN) ₂ et de <i>méta</i> -IDT(=N-CN) ₂ dans des OFETs	117
3	Conclusion du chapitre	120
4	Bibliographie du chapitre	122
Chapitre 3 : Dérivés DSF-IDT et DSPA-IDT. Modulation des propriétés des fragments, incorporation d'unités fluorènes et phénylacridines		125
1	Incorporation d'une unité fluorène : dérivés DSF-IDT	128
1.1	Synthèse	128
1.2	Etude des propriétés	131
1.2.1	Etude des propriétés électrochimiques	131
1.2.2	Calculs de modélisation moléculaire	137
1.2.3	Propriétés photophysiques	137
1.2.4	Structures cristallographiques	142
1.2.5	Propriétés thermiques	145
2	Incorporation d'une unité phénylacridine : dérivés DSPA-IDT	147
2.1	Synthèse	147
2.2	Etude des propriétés	147
2.2.1	Analyse comparée des spectres RMN ¹ H des dérivés DSF-IDT et DSPA-IDT	147
2.2.2	Etude des propriétés électrochimiques	149
2.2.3	Calculs de modélisation moléculaire	151
2.2.4	Propriétés photophysiques	153
2.2.5	Propriétés d'auto-organisation	156
3	Conclusion du chapitre	158
4	Bibliographie du chapitre	160
Conclusion et perspectives		163
Annexes		171

Introduction

Le développement de la recherche dédiée à l'électronique organique a permis la fabrication et la commercialisation de dispositifs tels que des diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), des cellules solaires organiques (OPVs) et des transistors à effet de champ organiques (OFETs) possédant les mêmes caractéristiques que certains dispositifs classiques à base de semi-conducteurs inorganiques, dont principalement le silicium déposé à très basse température.¹

Le succès initial du silicium monocristallin en électronique tient à ses propriétés de conduction qui ont permis la réalisation de semi-conducteurs à fortes mobilités de charges autorisant la mise en œuvre de variations électriques rapides. Le silicium permet aussi des technologies de fabrication de circuits de dimensions extrêmement petites, conduisant à une miniaturisation extraordinaire (plusieurs milliers de circuits sur une puce de quelques mm² et plusieurs milliards pour les microprocesseurs complexes ou les dispositifs portables), mais les dimensions des atomes vont apporter une limite absolue à cette miniaturisation. A l'inverse, les propriétés macroscopiques du silicium sont moins bonnes que celles des matériaux organiques (l'allongement à la rupture est plus faible par exemple) : c'est un semi-conducteur fragile, ce qui interdit certaines utilisations, en particulier lorsqu'on a besoin de fonctions électroniques sur une surface de grande dimension.

En électronique organique, la chimie offre un nombre pratiquement infini de semi-conducteurs organiques (SCOs) compte tenu de la richesse des arrangements possibles entre les atomes pour former de « petites molécules » ou des « polymères ». Cependant, les propriétés de transport des SCOs correspondent à des mobilités de charges électriques beaucoup plus faibles que celles du silicium. Ils ne sont donc pas des substituts de ce dernier pour les applications de l'électronique rapide ou complexe, mais doivent être envisagés pour les très nombreuses applications qui n'exigent pas de hautes fréquences de fonctionnement.¹

A la différence des semi-conducteurs inorganiques, les matériaux organiques peuvent être mis en œuvre à basse température, ce qui permet alors de les déposer sur des substrats plastiques qui sont souples, flexibles, aisément formables, robustes, recyclables et qui peuvent aussi être transparents. Tout ceci ouvre la voie à des procédés inimaginables en électronique silicium, comme les procédés d'impression, qui sont comparativement de très bas coûts, ce qui permet des usages de grande diffusion. En effet, dans certains cas, ces SCOs peuvent être formulés sous forme d'encre et permettre de réaliser des circuits par impression d'une manière tout à fait analogue à ce que l'on fait dans l'imprimerie. On peut alors imaginer remplacer la technologie très sophistiquée des salles blanches et des installations sous vide et à hautes températures nécessaire au silicium par des technologies simples, éprouvées, beaucoup plus classiques et à basse température. Les motifs élémentaires obtenus par les technologies d'impression de matériau organique ont des dimensions minimales de l'ordre de la dizaine de microns et peuvent couvrir des supports de grandes surfaces de l'ordre du mètre carré. Les circuits peuvent être déposés sur toute une variété de supports, plats ou non, films plastiques, papier... On a donc toute latitude pour choisir le substrat à utiliser pour empiler les couches qui vont constituer le composant recherché. Les motifs réalisables en électronique organique imprimée ne sont pas aussi petits que ceux de l'électronique silicium, ils permettent en revanche de couvrir de très grandes surfaces telles que des murs, des sols ou des toits.

Les technologies d'impression et de mise en œuvre à basses températures changent profondément la logique de conception et d'utilisation des dispositifs ; les matériaux organiques ouvrent ainsi la voie à des applications non accessibles à la technologie silicium. La simplicité de la fabrication par les procédés de l'électronique imprimée entraîne un investissement pour une usine bien inférieur à celui d'une usine pour puces en silicium, notamment en raison d'un besoin d'un environnement moins contrôlé. Le démarrage de la fabrication est aussi beaucoup plus rapide : à partir d'un design de circuit il suffit d'un mois pour disposer du composant électronique imprimé sur substrat plastique.

Grace à tous ces avantages de l'électronique organique, on trouve aujourd'hui en vente des téléviseurs à écran courbe de quelques millimètres d'épaisseur (LG,² Sony,³ Panasonic⁴), des panneaux photovoltaïques organiques,⁵ des étiquettes intelligentes (tags RFID), des circuits électroniques, des capteurs à composants actifs dérivés de la chimie organique. La firme Apple vient tout juste d'annoncer qu'elle va équiper en OLED l'un des modèles de son futur iPhone et va donc accélérer l'intégration de ce type d'affichage sur les mobiles.⁶

C'est dans le domaine de l'électronique organique et plus particulièrement celui des **transistors à effet de champ de type n** que se situent mes travaux de thèse. En effet, si les OFETs (organic field-effect transistors) de type p sont arrivés aujourd'hui à maturité et conduisent à des mobilités à effet de champ de plusieurs dizaine de $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, ce n'est pas le cas des OFETs de type n dont les meilleures mobilités aujourd'hui dépassent rarement l'unité.^{7-9,10}

L'équipe des Drs. Poriel et Rault-Berthelot dans le groupe MaCSE de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dans laquelle j'ai effectué mes travaux de thèse travaille depuis quelques années en collaboration avec l'équipe du Dr. Jacques à l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes sur l'étude de la mise en forme d'OFETs de type n à couche active de la famille des oligophénylènes pontés (indénofluorènes (IF) et ladderpentaphénylènes (LPP)) substitués par des accepteurs de type dicyanovinylènes (voir Figure 1). Entre les premiers résultats obtenus pour des OFETs à base de **LPP(=C(CN)₂)₂** et ceux obtenus avec des OFET à base de **[1,2-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂** la mobilité à effet de champ a été multipliée par 900. On notera qu'elle reste toujours modeste, mais il a été possible de faire un inverseur pseudo CMOS à base de **[2,1-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂**.¹¹⁻¹³

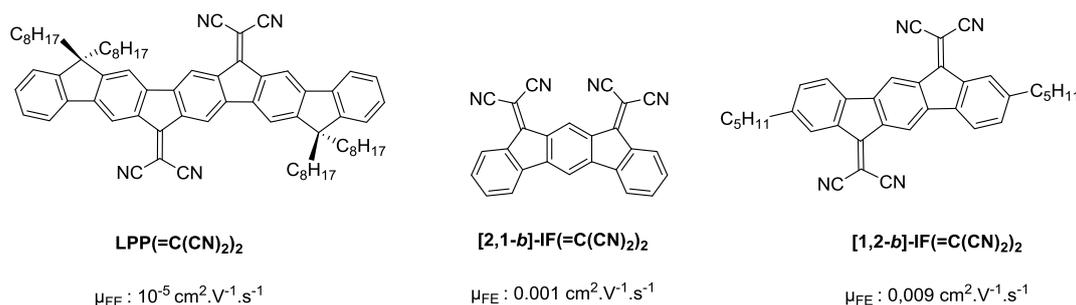


Figure 1. Structure moléculaire des dérivés déjà utilisés en OFETs de type n par l'équipe d'accueil avant mes travaux de thèse.

Fort de ces résultats et souhaitant tester des OFETs sur des substrats souples pour suivre l'évolution de la recherche dans le domaine, les deux équipes ont souhaité poursuivre leurs travaux en étudiant une nouvelle famille de matériaux moléculaires déficitaires en électrons et d'architecture moléculaire différente en choisissant d'y rajouter des atomes de soufre, bien connus pour favoriser les interactions intermoléculaires dans le corps conjugué.^{14,15}

Le corps aromatique central des molécules que j'ai préparées et étudiées est un corps à trois cycles aromatiques fusionnés, ressemblant donc au corps indénofluorène, mais possédant deux unités thiényles au lieu des unités phényles en positions externes (**para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**) (Figure 2).

Ces travaux de thèse ont été effectués à l'ISCR pour la partie « synthèse et étude des propriétés physicochimiques des molécules » et à l'IETR pour la partie « dispositifs électroniques » et ont été financés à part égale par la Région Bretagne et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

Le premier chapitre du manuscrit résumant mes travaux de thèse sera dédié à une introduction bibliographique sur les OFETs de type n divisée en trois parties. La première partie décrira le dispositif électronique, ses différents composants et ses modes de caractérisation. La seconde permettra une rationalisation des stratégies de design des SCO transporteurs d'électrons en s'appuyant sur l'étude d'une famille de molécules omniprésente dans ce domaine : Les naphthalènes-diimides. Enfin, la troisième partie décrira une autre famille de SCO, les oligophénylènes pontés, avec laquelle les deux équipes dans lesquelles j'ai effectué mes travaux de thèse ont obtenu leurs premiers résultats dans le domaine des OFETs de type n.

La première partie du chapitre 2 décrira la synthèse et l'étude des propriétés électroniques et physico-chimiques de deux dérivés indacénodithiophènes, **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. Leur utilisation en OFET de type n sera ensuite décrite ainsi que l'amélioration des performances des dispositifs *via* l'optimisation du recuit et de l'interface entre le SCO et les électrodes source et drain. Enfin, nous présenterons les tests préliminaires de dispositifs souples que nous avons fabriqués ainsi que l'étude de leur stabilité électrique sous stress mécanique.

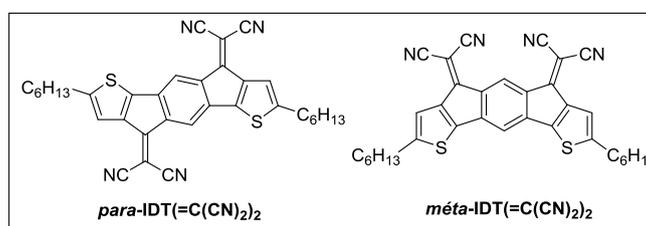


Figure 2 : Dérivés **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** : chapitre 2

Par la suite, une évolution de cette plateforme sera étudiée, l'objectif étant (i) d'augmenter la solubilité de ces dérivés tout en conservant une énergie de LUMO suffisamment basse pour permettre leur utilisation en tant que couche active d'OFET de type n et (ii) d'étudier une fonction électro-attractrice quasiment absente de la littérature.¹⁶ Pour ce faire, les fonctions dicyanovinylènes ont été substituées par des fonctions cyanoimines. Nous présenterons ainsi la synthèse et l'étude des propriétés physico-chimiques ainsi que les performances en tant que couche active d'OFETs de type n des dérivés **para-IDT(=N-CN)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂**. (Figure 3).

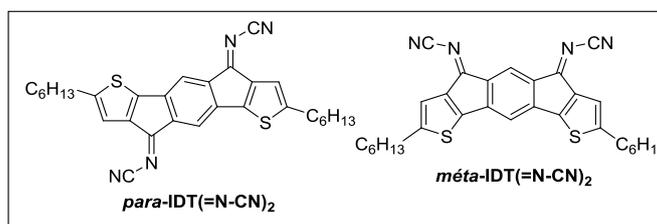


Figure 3 : Dérivés **para-IDT(=N-CN)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂** : chapitre 2

Le chapitre 3 portera lui sur la synthèse et l'étude de dérivés indacénodithiophène dont le design moléculaire s'appuie sur l'architecture 3π-2spiro développée ces dernières années par le groupe Rault-Poriel.¹⁷⁻²² Deux régioisomères, **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** seront tout d'abord présentés. Le but de ces travaux étant de permettre l'étude des propriétés intrinsèques des corps *para*- et *méta*-IDT, l'utilisation de groupements fluorènes liés à ces derniers par un pont spiro non conjugué et donc sans influence électronique forte sur les corps IDT s'est imposée.

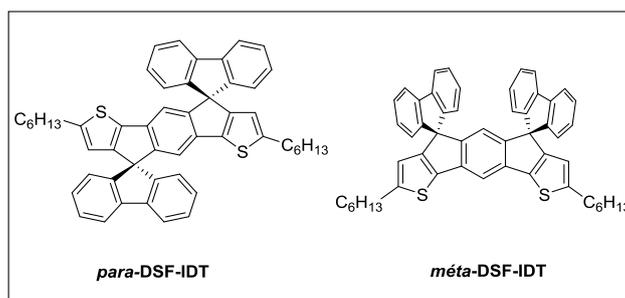


Figure 4 : Dérivés *para*-DSF-IDT et *méta*-DSF-IDT : chapitre 3

Enfin, la seconde partie du chapitre 3 traitera des deux régioisomères *para*-DSPA-IDT et *méta*-DSPA-IDT, dans lesquels un groupement donneur, la phénylacridine, intensément étudié dans le groupe pour la synthèse de molécules hôtes pour PhOLEDs, a été incorporé.

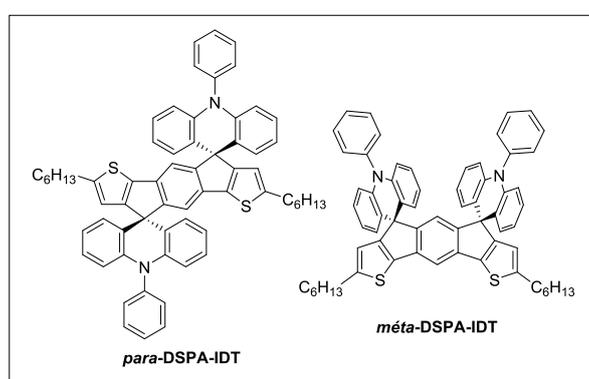


Figure 5 : Dérivés *para*-DSPA-IDT et *méta*-DSPA-IDT : chapitre 3

Toutes les molécules étudiées au cours de ces travaux de thèse ont été synthétisées par paires de régioisomères *para*- et *méta*-. Nous nous attacherons ainsi au cours de ce manuscrit à établir, pour chaque plateforme une relation structure-propriétés reliée à l'isomérisation de position.

La conclusion permettra enfin de faire une comparaison des relations structure-propriétés des deux séries d'isomères à cœur central *para*- ou *méta*-IDT et *para*- ou *méta*-IF et d'en tirer des conclusions sur les avantages et inconvénients de ces deux familles de semi-conducteurs organiques.

Actuellement ces travaux de thèse ont donné lieu à deux publications parues :

- 1) "Electron-Deficient Dihydroindaceno-Dithiophene regioisomers for n-type organic field-effect transistors" Jean-David Peltier, Benoit Heinrich, Bertrand Donnio, Joëlle Rault-Berthelot, Emmanuel Jacques, Cyril Poriel, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 8219-8232
- 2) "Modulating the physical and electronic properties over positional isomerism: the Dispirofluorene-Dihydroindacenodithiophene (DSF-IDT) family" Jean-David Peltier, Benoît Heinrich, Bertrand Donnio, Olivier Jeannin, Joëlle Rault-Berthelot, Cyril Poriel, *Chem. Eur. J* 2017, 23(68), 17290-17303.

D'autre part, à mon arrivée dans l'équipe à l'ISCR, j'ai participé à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique du 1-Ph-SBF, un des quatre isomères du Phényl-SBF. Ces travaux ont donné lieu à une troisième publication :

“Spirobifluorene Regioisomerism: A Structure–Property Relationship Study” Lambert Sicard, Cassandre Quinton, Jean-David Peltier, Denis Tondelier, Bernard Geffroy, Urelle Biapo, Rémi Métivier, Olivier Jeannin, Joëlle Rault-Berthelot, Cyril Poriel, *Chem. Eur. J.* 2017, 23(32), 7719 – 7727

Et j'ai également eu l'occasion de présenter mes travaux de thèse :

-sous forme de trois communications orales :

« Nouveaux Matériaux π -Conjugués pour Transistors Organiques de Type n » lors des journées doctorants 2016 de l'ADEME, à Angers, du 1 au 3 février 2016 et lors de la Journée des doctorants de l'UMR 6226, à Rennes, 16 octobre 2016

« Novel π -conjugated materials for n-type OFETs », lors d'un séminaire organisé par le groupe MaCSE, le 6 juin 2017 à St Jacut de la mer.

-sous forme d'un poster :

« Electron deficient dicyanovinylene-indacenodithiophenes for n-type organic field effect transistors », lors du colloque Science et Technologie des Systèmes Pi-conjugués, à Angers, du 12 au 16 octobre 2015.

Références

- (1) Chartier, I. In *Chimie et technologies de l'information*; EDP Sciences, 2014; pp 121–131.
- (2) <http://www.lg.com/fr>.
- (3) <https://www.sony.fr>.
- (4) <http://www.audiovideohd.fr/tests/491-Panasonic-EZ950-TX-55EZ950E-0.html>.
- (5) <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/avancees-photovoltaique-organique-40248/>.
- (6) <https://www.lesnumeriques.com/telephone-portable/apple-iphone-x-p41065/apple-presente-son-iphone-x-avec-ecran-oled-sans-bords-n66393.html>.
- (7) Quinn, J.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8654–8681.
- (8) Gao, X.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3099–3117.
- (9) Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C. A.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C. B.; Yuan, W.; Sirringhaus, H.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (6), 2338–2349.
- (10) Chang, J.; Lin, Z.; Zhang, C.; Hao, Y. In *Different Types of Field-Effect Transistors - Theory and Applications*; 2017.
- (11) Bebiche, S. OTFTs de type N à base de semi-conducteurs π -conjugués : Fabrication, performance et stabilité, Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 le 6 novembre 2015.
- (12) Romain, M.; Chevrier, M.; Bebiche, S.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (22), 5742–5753.
- (13) Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3292–3302.
- (14) Lin, Y.; Zhao, F.; He, Q.; Huo, L.; Wu, Y.; Parker, T. C.; Ma, W.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhu, D.; Heeger, A. J.; Marder, S. R.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (14), 4955–4961.
- (15) Yao, H.; Ye, L.; Hou, J.; Jang, B.; Han, G.; Cui, Y.; Su, G. M.; Wang, C.; Gao, B.; Yu, R.; Zhang, H.; Yi, Y.; Woo, H. Y.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2017**, 1700254.
- (16) Chen, S.; Zhao, Y.; Bolag, A.; Nishida, J. I.; Liu, Y.; Yamashita, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (8), 3994–4000.
- (17) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (36), 11328–11342.
- (18) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (3), 886–898.
- (19) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Vignau, L. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (50), 14031–14046.
- (20) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176–1180.
- (21) Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52* (52), 14147–14151.
- (22) Cocherel, N.; Poriel, C.; Vignau, L.; Bergamini, J. F.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2010**, *12* (3), 452–455.

Chapitre 1 : Introduction aux transistors organiques à effet de champ. Revue bibliographique sur les matériaux organiques transporteurs d'électrons et sur les dérivés indacénodithiophènes

Introduction	1
Chapitre 1 : Introduction aux transistors organiques à effet de champ. Revue bibliographique sur les matériaux organiques transporteurs d'électrons et sur les dérivés indacénodithiophènes	9
1 Introduction à l'électronique organique	11
1.1 Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	13
1.2 Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)	14
1.3 Les transistors organiques (OFETs)	15
1.3.1 Fonctionnement et valeurs caractéristiques	16
1.3.2 Architecture des dispositifs	22
1.3.3 Matériaux utilisés dans un OFET	24
1.3.4 Traitement des différentes couches	29
1.3.5 Transport de charges	32
2 Revue bibliographique : Matériaux organiques transporteurs d'électrons	34
2.1 Différentes stratégies de design pour matériaux transporteurs d'électrons	35
2.1.1 Caractéristiques recherchées pour la LUMO	35
2.1.2 Caractéristiques recherchées en solution et à l'état solide	36
2.2 Stratégies de design pour matériaux transporteurs d'électrons : Exemples sur la famille des naphthalènes diimides	36
2.2.1 Diminution de la LUMO, une analyse du mécanisme énergétique	37
2.2.2 Modification de l'empilement intermoléculaire : une analyse du mécanisme cinétique	38
2.2.3 Effet conjoint des mécanismes cinétique et énergétique	41
2.3 Oligoarylènes pontés : oligophénylènes pontés et oligothiophènes pontés	46
2.3.1 Oligophénylènes pontés	46
2.3.2 Indacénodithiophènes	51
3 Bibliographie du chapitre	53

1 Introduction à l'électronique organique

L'électronique organique, comme l'électronique traditionnelle repose sur les propriétés semi-conductrices des matériaux qu'elle emploie. Il est donc indispensable de discuter des propriétés d'un semi-conducteur organique (SCO).

Un semi-conducteur possède des propriétés électroniques intermédiaires entre celles d'un métal et celle d'un isolant (Figure 6). La conductivité électrique d'un métal provient du fait que la bande de valence (remplie d'électrons) et la bande de conduction (vide) se chevauchent. Les électrons de la bande de conduction sont donc libres d'aller et venir dans la bande de valence. A l'inverse, dans un matériau isolant, les bandes de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite importante (appelée également gap énergétique E_G), empêchant le passage des électrons dans la bande de conduction et donc le mouvement des porteurs de charge.

Dans un semi-conducteur, les bandes de valence et de conduction sont également séparées par une bande interdite mais celle-ci est plus étroite que celle d'un matériau isolant. Ainsi, à 0 K et dans l'obscurité un semi-conducteur est isolant. Ce n'est que lorsqu'une quantité d'énergie (lumineuse, thermique..) supérieure à E_G est fournie au matériau que des électrons passent dans la bande de conduction, permettant ainsi le mouvement des porteurs de charge. Le silicium est le semi-conducteur inorganique le plus couramment utilisé dans l'électronique traditionnelle. Il possède un E_G de 1,1 eV à 300K.¹

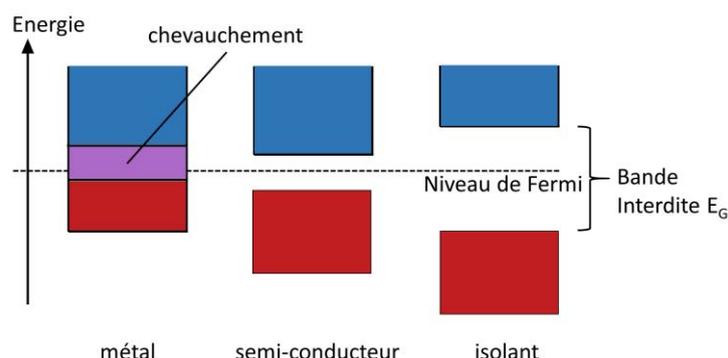


Figure 6 : Schéma de principe des bandes de conduction et de valence dans un solide (en ordonnée, l'énergie des électrons pouvant occuper ces bandes)

Un SCO est un matériau moléculaire composé de molécules conjuguées, c'est-à-dire qui comprennent une alternance de liaisons simples et doubles. C'est d'ailleurs avec le polyacétylène (Figure 7) que fut mis en évidence pour la première fois les propriétés semi-conductrices des matériaux organiques. Cette découverte, faite en 1976² par Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid, et Hideki Shirakawa leur permis d'ailleurs d'obtenir le prix Nobel de Chimie en 2000.³

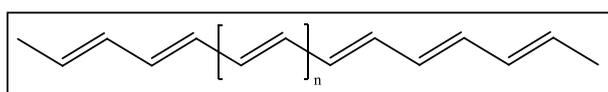


Figure 7 : Le polyacétylène

Les SCO sont composés d'un squelette carboné présentant une alternance de liaisons simples et doubles permise par l'hybridation sp^2 des atomes de carbone. C'est cette hybridation sp^2 qui

entraîne pour chaque atome la formation de trois orbitales sp^2 et d'une orbitale p_z perpendiculaire au plan formé par les orbitales sp^2 (Figure 8).

Dans la molécule d'éthylène, le recouvrement longitudinal de deux orbitales sp^2 de deux atomes de carbone voisins entraîne la formation d'une liaison σ . De même, le recouvrement latéral de deux orbitales p_z entraîne la formation d'une liaison π (Figure 8).

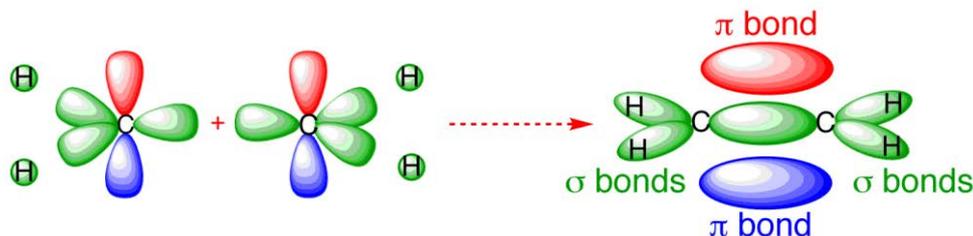


Figure 8 : Origine de la double liaison du carbone par recouvrement des orbitales moléculaires sp_2 et p_z

On retrouve alors au sein de ces liaisons deux types d'orbitales, les orbitales liantes et antiliantes, respectivement σ et σ^* pour la liaison σ et π et π^* pour la liaison π . Ce sont ces deux orbitales π et π^* qui définissent respectivement les niveaux HOMO et LUMO de la molécule. Lorsqu'on allonge la chaîne de carbones on augmente le nombre d'orbitales π et π^* de niveaux d'énergie discrets, c'est-à-dire distincts les uns des autres. Lorsque ce nombre devient infini, ces niveaux d'énergie ne sont plus discrets, ce qui entraîne la formation de deux bandes d'énergie : La bande de valence, équivalent pour une molécule à sa HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la bande de conduction, équivalent pour une molécule à sa LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La différence d'énergie entre ces deux bandes est appelée gap énergétique E_g ou bande interdite. Ce gap énergétique est assez large dans le cas des SCO. Ces derniers sont donc considérés comme isolants et ne deviennent conducteurs que suite à l'injection de charges.

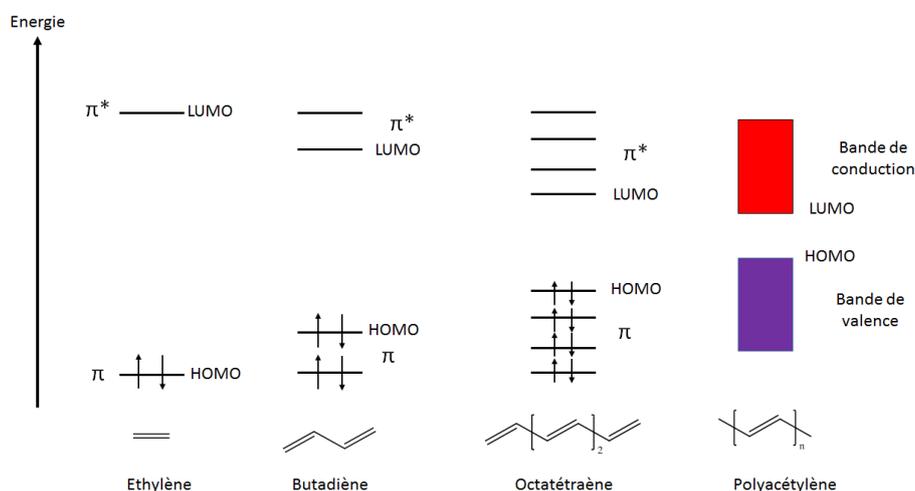


Figure 9 : Construction des bandes énergétiques d'un polymère conjugué à partir de l'éthylène

Il existe principalement trois domaines d'application au sein de l'électronique organique, le photovoltaïque organique (Organic PhotoVoltaic, OPV), les LEDs organiques (Organic Light-Emitting Diode, OLED) et les transistors organiques à effet de champ (Organic Field-Effect Transistor, OFET). Cette thèse est consacrée aux OFETs mais nous ferons, à titre indicatif, un rapide rappel des principes de fonctionnement des deux autres dispositifs.

1.1 Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)

Les OLEDs sont des dispositifs électroniques comprenant une couche émissive de lumière (EML) constituée d'un matériau organique associée à un nombre variables d'autres couches moléculaires comprises entre une cathode métallique, généralement en aluminium ou en calcium et une anode transparente, typiquement à base d'un conducteur transparent : l'oxyde d'indium-étain (Indium-Tin Oxyde, ITO) (Figure 10). La cathode a pour fonction l'injection de charges négatives dans l'EML tandis que l'anode permet l'injection des charges positives.

C'est au sein de la couche émissive qu'a lieu la recombinaison d'une charge positive et d'une charge négative sous forme d'un exciton menant à la création d'un photon et donc au phénomène d'électroluminescence. Il est cependant possible que le transport de charges au sein de cette couche soit insuffisant pour une émission de lumière efficace. Il est alors possible d'insérer une couche de transport de trous (HTL) ou d'électrons (ETL) contenant des molécules à forte mobilité de charges entre l'EML et les électrodes afin de favoriser le transport des charges jusqu'à l'EML.

Des couches bloqueuse de trous (HBL, Hole blocking Layer) et bloqueuse d'électrons (EBL, Electron Blocking Layer) constituées respectivement de matériaux avec une HOMO basse en énergie et une LUMO haute en énergie peuvent également être utilisées afin d'empêcher les électrons de rejoindre l'anode et les trous de rejoindre la cathode, ce qui diminue très fortement le taux de recombinaison au sein de l'EML.

Enfin, des couches d'injection de charges (HIL, Hole Injecting Layer et EIL, Electron Blocking Layer) sont utilisées afin de servir de niveau intermédiaire entre les électrodes et les niveaux d'énergie des autres molécules organiques de la diode.

Les molécules de l'EML sont choisies judicieusement. C'est en effet l'écart entre la HOMO et la LUMO du matériau utilisé qui détermine l'énergie, et donc la longueur d'onde du photon émis par le dispositif.

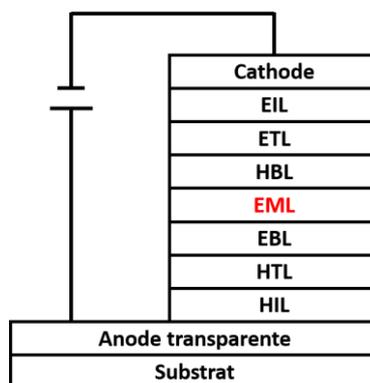


Figure 10 : Schéma d'une OLED multicouche

A l'heure actuelle, les OLEDs concurrencent les LCD dans le domaine de l'affichage y compris dans les grands écrans. On peut ainsi citer les entreprises LG et Sony qui commercialisent toutes les deux des écrans OLEDs 77 pouces.^{4,5} Malgré cette commercialisation, de nombreuses équipes de recherche sont encore impliquées dans des recherches fondamentales liées aux OLEDs. On citera par exemple le design de matériaux hôtes pour des diodes phosphorescentes ou encore le design d'émetteurs bleus fluorescents. L'équipe dans laquelle j'ai effectué ma thèse a été fortement impliquée dans ces travaux ces 10 dernières années.

1.2 Les cellules photovoltaïques organiques (OPVs)

L'effet photovoltaïque est la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique. Ce phénomène fut décrit pour la 1^{ère} fois par Antoine Becquerel en 1839. Il est basé sur l'absorption d'un photon par un matériau semi-conducteur induisant la formation d'une paire électron-trou respectivement dans la bande de conduction et dans la bande de valence. La formation de cette paire est suivie de la séparation des charges qui sont alors collectées par l'anode pour les trous et par la cathode pour les électrons.

Dans les cellules photovoltaïques inorganiques, le silicium est le matériau le plus couramment utilisé en raison de sa bande interdite étroite qui permet la création de porteurs de charges sous illumination solaire. Les premières cellules photovoltaïques furent d'ailleurs développées au laboratoire Bell à l'aide de silicium monocristallin en 1954.⁶

Dans les cellules OPV, la séparation et le transport des charges aux électrodes nécessitent deux types de matériaux, l'un de type n servant d'accepteur d'électrons et l'autre de type p jouant le rôle de donneur d'électrons. C'est à l'hétérojonction entre ces deux matériaux que la paire électron-trou va se former puis se dissocier avant que les charges ne soient conduites jusqu'aux électrodes à travers leurs matériaux respectifs, produisant ainsi la circulation d'un courant électrique (Figure 11).

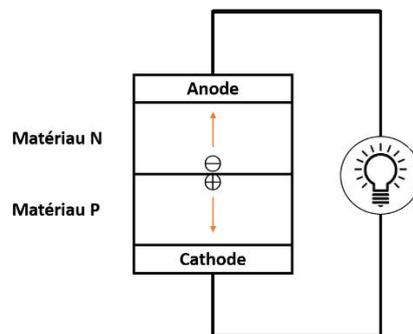


Figure 11 : Schéma de la dissociation d'une paire électron-trou suivie de la migration des charges dans une cellule bicouche

Un autre type d'OPV, à hétérojonction volumique (Figure 12), dans lequel les deux matériaux forment un réseau interpénétré a été développé afin d'augmenter la surface de l'hétérojonction et donc la probabilité de séparation de la paire électron-trou.

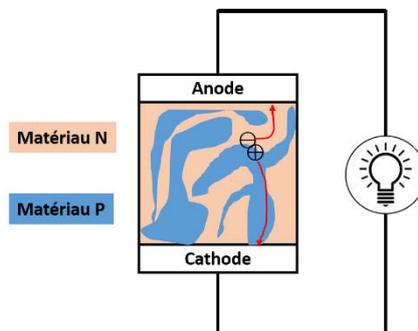


Figure 12 : Schéma de la dissociation d'une paire électron-trou suivie de la migration des charges dans une cellule à hétérojonction volumique

Aujourd'hui, les technologies couches minces organiques ne constituent que 10% du marché photovoltaïque, les technologies à base de silicium étant encore largement majoritaires. Cependant, on peut imaginer à l'avenir un développement des technologies organiques, celles-ci permettant d'envisager de nouvelles applications requérant une production à grande échelle et sur de grandes surfaces flexibles.

1.3 Les transistors organiques (OFETs)

Le premier transistor a été mis au point par William Shockley, John Bardeen et Walter Brattain en 1947. A l'époque il était à base de germanium. Cette découverte leur a permis d'obtenir le prix Nobel de Physique en 1956.⁷ Rapidement après leur découverte, en 1955, Tanenbaum *et al*⁸ remplacent le germanium par du silicium, plus robuste et facile à purifier. A partir de ces travaux, la technologie du transistor n'a cessé d'évoluer et a permis le développement de l'électronique et de l'informatique que nous connaissons aujourd'hui.

En effet, le transistor est le dispositif à la base de l'électronique numérique et analogique. L'électronique numérique est basée sur la quantification de l'information alors que l'électronique analogique fonctionne à l'aide de signaux qui varient continuellement. Le transistor, en électronique numérique peut, dans un circuit, prendre le rôle d'interrupteur et est nécessaire à la fabrication de portes logiques utiles pour l'implémentation de fonctions combinatoires : Les Unités Arithmétiques et Logiques (UAL) qui sont à la base des calculs des microprocesseurs. Les transistors sont également utilisés dans les mémoires informatiques.

En électronique analogique, le transistor peut être utilisé comme régulateur de tension, commande de puissance ou encore source de courant, au sein de matrices LEDs pour écrans notamment. Il est également nécessaire à la fabrication d'amplificateurs opérationnels.

Considérons la fonction de porte logique du transistor. En réalité, cette fonction est permise par la mise en relation dans un circuit de deux transistors, l'un relié à l'alimentation du circuit et soumis à une tension V_{DS} qui permet, lorsqu'il est passant d'obtenir le signal 1, et l'autre relié à la masse du circuit et permet lorsqu'il est passant d'obtenir le signal 0. Afin d'obtenir une commutation efficace du signal de 0 à 1 ou inversement, il est nécessaire que lorsque le premier transistor est passant le second soit complètement bloquant et inversement. Pour cette raison, il est ici nécessaire d'utiliser deux types de transistors : l'un de type p, fonctionnant avec un courant de trous et l'autre de type n, fonctionnant avec un courant d'électrons.

En 1987, Koezuka *et al*⁹ ont fabriqué le premier OFET, de type p, à base d'un polymère conjugué organique : le polythiophène (Figure 13).⁹ Les dispositifs fabriqués alors présentaient une mobilité à effet de champ de trou de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, soit quatre ordres de grandeur de moins que les transistors réalisés à partir de silicium amorphe ($0.5-1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) les rendant inutilisables dans un circuit électronique. Dès lors, ces travaux ont ouvert la voie à de nombreuses recherches afin d'améliorer les performances des OFETs, les applications envisagées avec ces nouveaux dispositifs étant extrêmement nombreuses. En effet, contrairement au silicium qui nécessite des températures de plusieurs centaines de degrés pour sa mise en forme dans les transistors, les molécules organiques peuvent être mises en forme à des températures inférieures à 100°C et donc être adaptées à un grand nombre de substrats, ouvrant ainsi la voie à la fabrication de circuits électroniques flexibles. Aujourd'hui, la mobilité à effet de champ des OFETs de type p à base de polymères organiques se situe aux alentours de la dizaine de

$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la mobilité de ceux à base de petites molécules dépasse plusieurs dizaines de $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.
10-13

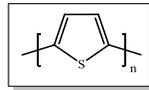


Figure 13 : Structure du polythiophène

Comme nous l'avons précisé, il est nécessaire pour la réalisation de portes logiques notamment d'utiliser concomitamment des OFETs de type p et des OFETs de type n. Or, le développement de ces derniers s'est avéré plus compliqué et plus lent, en raison de problèmes de stabilité et d'efficacité inhérents à l'utilisation de SCO de type n. C'est cette problématique qui sera explicitée tout au long de ce chapitre et les parties à suivre s'appliqueront donc à décrire le fonctionnement des OFETs de type n principalement.

1.3.1 Fonctionnement et valeurs caractéristiques

Un OFET est un dispositif composé de trois éléments principaux (Figure 14) : (1) Un SCO pouvant être déposé en film mince à partir d'une solution (par dépôt à la tournette, impression jet d'encre ou encore par « drop casting ») ou par évaporation thermique sous vide ; (2) une fine couche d'isolant (ou diélectrique) composée d'oxyde, de nitrure ou de polymère organique ; (3) trois électrodes : le drain, la source et la grille composée d'un métal (ou d'oxyde d'indium-étain pour la grille (ITO)).

Habituellement, l'assemblage grille/isolant est composé d'un métal ou d'un semi-conducteur fortement dopé recouvert d'un oxyde isolant (généralement d'une épaisseur de quelques dizaines de nm à $1\mu\text{m}$) ou d'un polymère isolant, préférable pour l'électronique flexible. Le film de SCO peut avoir une épaisseur pouvant aller de quelques dizaines à quelques centaines de nm.

Enfin, les dimensions du canal source-drain vont usuellement de $1\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ en longueur (L) et de $100\mu\text{m}$ à quelques mm en largeur (W).

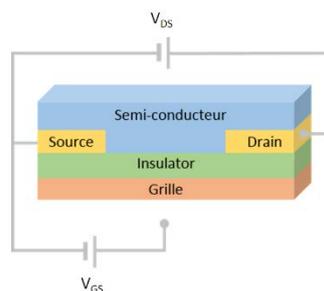


Figure 14 : Représentation schématique classique d'un OFET

1.3.1.1 Fonctionnement

Injection de charges

Dans les OFETs, l'injection de charge se fait par l'application d'un champ électrique depuis une électrode métallique.

Dans un métal, contrairement au semi-conducteur, il n'existe pas de bande interdite. On définit par ailleurs le travail de sortie du métal comme l'énergie nécessaire (mesurée en eV) pour arracher un électron depuis le niveau de Fermi du métal jusqu'à un point situé à l'infini en dehors du métal, soit au niveau du vide.¹⁴

Dans un semi-conducteur, le niveau de Fermi correspond au niveau de plus haute énergie des électrons à la température de 0 K.¹⁵

A l'équilibre thermodynamique, le travail de sortie du métal s'aligne sur le niveau de Fermi du SCO lorsqu'ils sont mis en contact (Figure 15, a). Il est très compliqué de déterminer le niveau de Fermi d'un SCO. Dans notre cas, nous utilisons des matériaux de type n et nous savons donc que le niveau de Fermi est plus proche de la LUMO que de la HOMO.

Lorsqu'il y a contact entre un SCO et un métal, les électrons ne circulent pas librement du métal vers le SCO. Afin de favoriser la conduction des porteurs de charge dans le SCO, il faut apporter une énergie supplémentaire pour aligner la LUMO du SCO au niveau du travail de sortie du métal. Cette énergie supplémentaire est apportée par l'intermédiaire d'une accumulation électrostatique de porteurs, autrement dit d'une tension V_{GS} appliquée entre la grille et la source. (Figure 15, b). Enfin, l'application d'un potentiel positif V_{DS} (V) entre la source et le drain va ensuite entraîner une diminution du travail de sortie du drain par rapport à la source et permettre la création d'un courant d'électrons de la source vers le drain (Figure 15, c).

Pour un OFET de type p, les tensions appliquées sont négatives et c'est la HOMO qui doit correspondre au niveau de Fermi du métal.

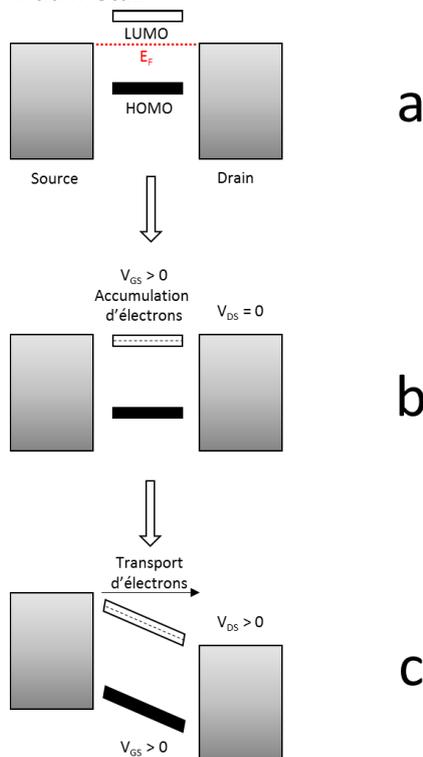


Figure 15 : Diagrammes de bande idéaux dans un OFET de type n

Régime linéaire et régime saturé

Il est possible de caractériser la performance électrique d'un OFET en mesurant l'évolution du courant de drain I_D en fonction du potentiel de grille V_{GS} , à V_{DS} fixé, et en obtenant de fait une courbe de transfert de l'OFET ou alors en mesurant la variation de I_D en fonction de V_{DS} , à V_{GS} fixé, ce qui donne alors une courbe de sortie de l'OFET (Figure 16).

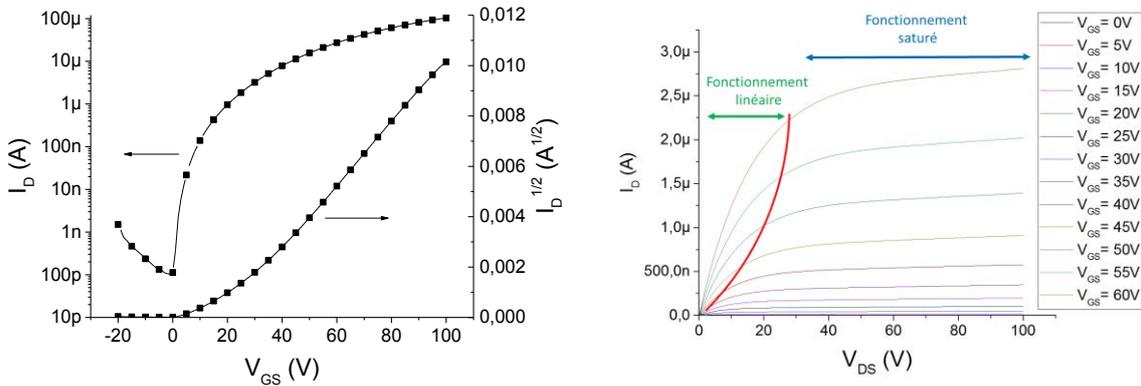


Figure 16: Caractéristiques de transfert – $V_{DS} = 10 \text{ V}$ (à gauche) et de sortie (à droite) d'un OFET de type n

Un OFET possède plusieurs régimes de fonctionnement dépendant des potentiels appliqués aux différentes électrodes. Dans un OFET de type n, à $V_{DS} = 0 \text{ V}$, l'application d'un potentiel V_{GS} positif aux bornes de la grille et de la source entraîne par effet de polarisation une accumulation d'électrons à l'interface entre l'isolant et le SCO. Lorsque V_{GS} est suffisamment grand, un canal de conduction commence à se former dans lequel l'accumulation de charges se crée uniformément entre le drain et la source. A cet instant, $V_{GS} = V_{ON}$.

A partir d'une certaine valeur de tension nommée V_{TH} ($V_{GS} \geq V_{TH}$), l'application d'un potentiel entre la source et le drain tel que $|V_{DS}| \leq |V_{GS} - V_{TH}|$ entraîne alors la formation d'un gradient linéaire de la concentration de charges le long du canal et la création d'un courant de drain I_D qui augmente linéairement avec le potentiel V_{DS} . C'est le régime de fonctionnement linéaire de l'OFET (Figure 16, à droite, en vert et Figure 17).

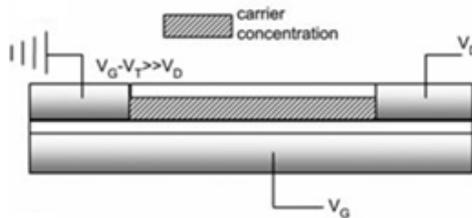


Figure 17 : Création du canal de conduction¹⁶

Dans ce cas, le courant de drain est donné par l'équation suivante :

$$I_{D,lin} = \frac{W}{L} \mu_{FE} C_i V_{DS} \left[(V_{GS} - V_{TH}) - \frac{V_{DS}}{2} \right] \quad (1)$$

Avec W et L la largeur et la longueur de canal en cm, μ_{FE} la mobilité à effet de champ des porteurs en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, C_i la capacité électrique spécifique du diélectrique par unité de surface en

$F.cm^{-2}$ ($C_i = \epsilon_r \epsilon_0 / t$, avec ϵ_r la permittivité relative du diélectrique sans unité, ϵ_0 la permittivité électrique du vide en $F.cm^{-1}$ et t l'épaisseur de diélectrique en cm) et V_{TH} la tension de seuil en Volt, soit la tension minimum nécessaire pour former le canal de conduction.

Au-delà d'une certaine valeur de potentiel V_{DS} , l'augmentation du courant de drain I_D n'est plus linéaire et on observe un pincement du canal de conduction (Figure 17, à droite, en rouge et Figure 18).

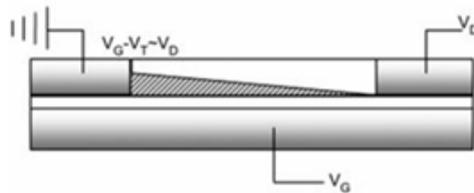


Figure 18 : Pincement du canal de conduction

Enfin, lorsque $|V_{DS}|$ devient très supérieur à $|V_{GS}|$ ($|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{TH}|$), le pincement du canal se fait plus important (Figure 16, à droite, en bleu et Figure 19).

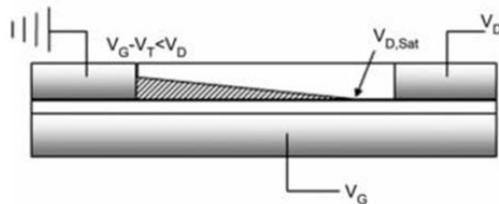


Figure 19 : Pincement du canal de conduction lorsque $|V_{DS}| > |V_{GS} - V_{TH}|$

Le courant sature alors à une valeur nommée courant de saturation $I_{D,sat}$ donnée par l'équation suivante :

$$I_{D,sat} = \frac{W}{2L} \mu C_i (V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (2)$$

1.3.1.2 Valeurs caractéristiques

A partir des caractéristiques de transfert d'un OFET il est possible d'extraire différents paramètres clés de ce dernier, que sont la mobilité à effet de champ (en régime linéaire et saturé), la tension de seuil, la pente sous le seuil et le ratio I_{Don}/I_{Doff} .

1) Mobilité linéaire et saturée μ_{FE}^{lin} et μ_{FE}^{sat}

La mobilité à effet de champ est mesurée en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Ce paramètre rend compte de la vitesse d'une charge se déplaçant à travers le canal de conduction d'un OFET sous l'influence d'un champ électrique et est directement liée à la vitesse de commutation de l'OFET. On cherche donc à obtenir une valeur de mobilité la plus importante possible.

En régime linéaire, l'équation (1) s'applique et la mobilité à effet de champ est extraite de la pente maximale de la courbe $I_{D,lin} = f(V_{GS} - V_{TH})$, soit la valeur maximale de la dérivée issue de cette équation.

En régime saturé, l'équation (2) est utilisée et la mobilité est extraite de la pente de la courbe, soit la valeur maximale de la dérivée de $I_{D,sat} = f(V_{GS} - V_{TH})^2$, soit la valeur maximale de la dérivée issue de cette équation.

Il est important de préciser que la mobilité calculée ici est propre au dispositif et pas à la mobilité intrinsèque du matériau. En effet, celle-ci dépend, en plus des qualités intrinsèques du SCO, des interfaces entre les électrodes source et drain et le SCO.

2) Tension de seuil V_{TH} et tension V_{ON}

Généralement, les tensions V_{ON} et V_{TH} sont équivalentes dans la technologie MOS. Dans le cas de matériaux désordonnés (en opposition aux monocristaux par exemple) comme les SCO, ces tensions sont différentes car les défauts présents au sein du canal et à l'interface SCO/isolant piègent les porteurs limitant ainsi la création du canal. Ainsi, on appellera V_{ON} La tension correspondant au potentiel minimum nécessaire à appliquer à la grille afin de créer un courant de charge et V_{TH} la tension à partir de laquelle le canal est uniformément créé et le courant de drain augmente linéairement.

La tension V_{ON} correspond à la tension à partir de laquelle le canal commence à se former et donc le courant I_D à augmenter. Elle est extraite d'une courbe de transfert présentée en échelle logarithmique, au niveau du point d'inflexion de la courbe (Figure 20 à gauche). La tension V_{TH} correspond à la valeur de potentiel pour laquelle la régression linéaire de $I_{D,lin} = f(V_{GS}) = 0$ (Figure 20 à droite).

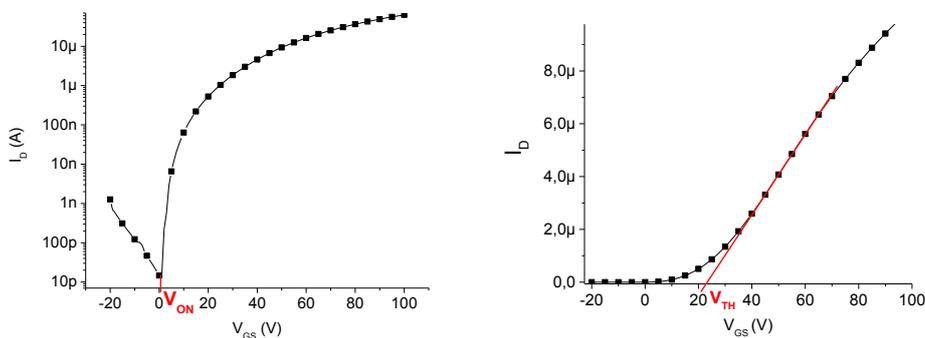


Figure 20 : Extraction de V_{ON} et V_{TH} - $V_{DS} = 10$ V

La tension de seuil V_{TH} est dépendante de la quantité de défauts présents au sein du SCO à l'état natif mais peut également varier lors de l'utilisation de l'OFET puisqu'elle peut également être affectée par l'apparition de charges résiduelles à l'interface du SCO et du diélectrique après l'application d'un champ électrique.

Une tension de seuil la plus proche de zéro possible est souhaitée afin de limiter la consommation d'énergie au sein du circuit. De même, il est important de limiter les variations de tension de seuil des OFETs, par exemple via l'intégration de circuits de compensation.

3) Ratio $I_{D_{on}}/I_{D_{off}}$

Le ratio $I_{D_{on}}/I_{D_{off}}$ est défini comme le rapport entre le courant de drain I_D maximum ($I_{D_{on}}$) et le courant mesuré le plus faible (Figure 21). Pour la plupart des applications, un rapport d'au moins 10^3 est nécessaire.

Ce ratio dépend de plusieurs facteurs : le courant $I_{D_{off}}$ varie en fonction de la qualité du diélectrique alors que le courant $I_{D_{on}}$ dépend *in fine* de la mobilité des porteurs au sein du canal de conduction puisqu'il augmente avec cette dernière.

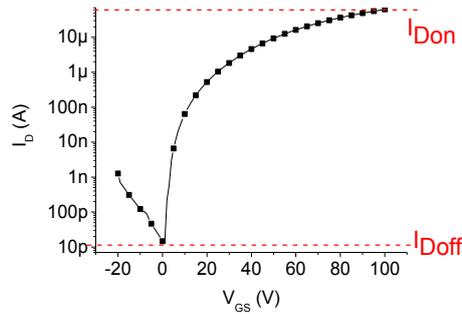


Figure 21 : Extraction du ratio $I_{D_{on}}/I_{D_{off}}$ – $V_{D_S} = 10 V$

4) Pente sous le seuil SS (Subthreshold Slope)

La pente sous le seuil rend compte de la fenêtre de potentielle sur laquelle l'OFET peut passer de l'état off à l'état on. Elle est mesurée en volts par décade et est donnée par la pente de la courbe $V_{GS}=f(\log I_D)$ (Figure 22). Ainsi, plus cette valeur est faible, plus l'OFET passe rapidement de l'état off à l'état on.

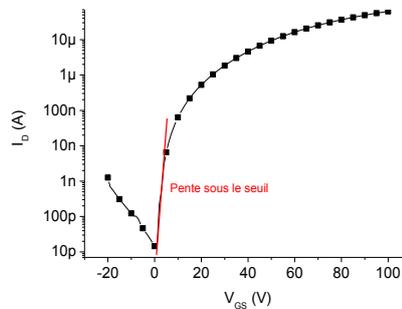


Figure 22 : Extraction de la pente sous le seuil – $V_{D_S} = 10 V$

La caractérisation des OFETs dépend donc de quatre paramètres qui définissent la possibilité de leur utilisation ou non dans des dispositifs fonctionnels. En effet, une mobilité trop faible ne permettra pas un courant de drain assez fort pour des applications où l'OFET pilote une LED par exemple.

Une tension de seuil trop élevée, (> 5V) pouvant être le résultat entre autre d'une pente sous le seuil trop grande empêchera également l'utilisation de l'OFET en circuits électroniques réels.

De même, un ratio I_{Don}/I_{Doff} inférieur à 10^3 ne permettra pas l'utilisation des dispositifs dans un circuit en raison de la trop faible discrimination entre les états ON et OFF.

1.3.2 Architecture des dispositifs

Le positionnement des différentes couches composant les dispositifs a une forte influence sur les performances de ces derniers en affectant fortement l'injection des charges et la résistance de contact entre les électrodes et le SCO.

Il existe quatre structures possibles d'OFETs, classées ici en deux catégories : Les structures grille basse - contact bas (BGBC de « Bottom Gate – Bottom Contact ») et grille basse - contact haut (BGTC de « Bottom Gate – Top Contact »), et les structures grille haute - contact bas (TGBC, de « Top Gate – Bottom Contact ») et grille haute – contact haut (TGTC de « Top Gate – Top Contact »). Un descriptif plus précis de ces quatre architectures est présenté ci-dessous.

1) Structures grille basse

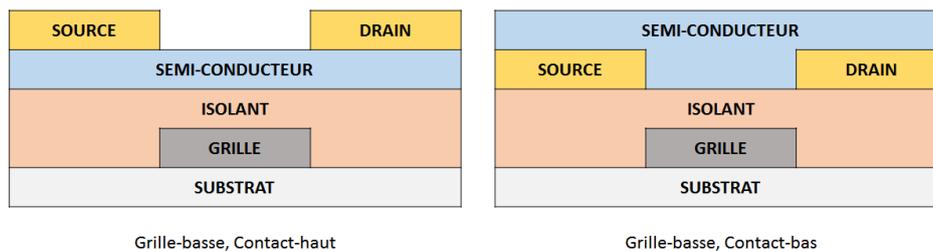


Figure 23 : Structures Grille-basse (BGTC à gauche et BGBC à droite)

Des deux structures grille-basse existantes, la structure BGTC (à gauche, Figure 23) est la plus utilisée actuellement. Dans ces dispositifs, un substrat conducteur sur lequel sont déposées une ou plusieurs couches d'épaisseur variable d'isolant sert d'électrode de grille (gate electrode). Différents matériaux peuvent être utilisés en tant que grille : on observe principalement dans la littérature l'utilisation d'or ou de silicium fortement dopé. Lorsque le silicium est utilisé, les substrats sont habituellement utilisés tels qu'ils sont achetés auprès d'entreprises spécialisées pour la fabrication des OFETs, la couche isolante étant la plupart du temps de l'oxyde de silicium (SiO_2) sur lequel est éventuellement greffée une monocouche auto-assemblée (Self Assembled Monolayer, SAM) afin d'améliorer l'interface avec le SCO. Lorsqu'un métal tel que l'or ou l'aluminium est utilisé, celui-ci est évaporé sur le substrat puis il peut être mis en forme par photolithographie à l'aide de résine photosensible.

C'est sur l'isolant que la couche active de SCO est alors déposée sous forme de film mince, avant que ne soit enfin ajoutées, la plupart du temps par évaporation thermique ou à l'aide d'un canon à électron, à travers un masque, les électrodes métalliques source et drain (technique du « shadow masking »).

Dans la structure BGBC (à droite, Figure 23) les électrodes source et drain sont déposés selon les mêmes techniques mais sans l'utilisation d'un masque, puis mises en forme par photolithographie avant le dépôt de la couche active. Cette dernière structure s'avère être la plus simple à mettre en

œuvre. En effet, la gravure des électrodes drain et source peut dans ce cas se faire via la méthode éprouvée de la photolithographie sans risquer d'endommager le SCO qui est positionné en dernier

La résistance de contact et la résistance d'accès varient beaucoup en fonction de la structure choisie. En effet, dans le cas de la structure contact-haut (à gauche, Figure 23) avec un film SCO polycristallin, les atomes métalliques peuvent migrer dans les joints de grain lors du dépôt des électrodes et diminuer la distance entre le contact métallique et le canal de conduction, menant ainsi à la diminution de la résistance de contact. D'autre part, la structure contact-haut peut également souffrir d'une plus forte résistance d'accès si le film s'avère mal cristallisé¹⁷, les charges devant parcourir une plus grande distance dans le bulk avant d'atteindre le canal de conduction se situant à l'interface SCO/isolant. Cette résistance d'accès s'avère ainsi négligeable pour la structure contact-bas, les électrodes drain et source ainsi que le canal de conduction se situant sur la même surface.

2) Structures grille haute

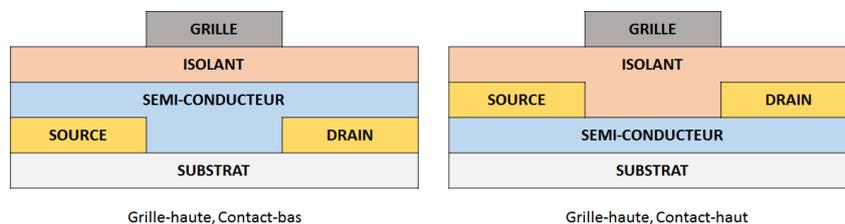


Figure 24 : Structures Grille-haute (TGBC à gauche et TGTC à droite)

Ces structures présentent l'avantage d'encapsuler le SCO¹⁷, limitant ainsi la diffusion du dioxygène et de l'eau dans la couche active. Cette architecture améliore ainsi la stabilité des OFETs de type n sous atmosphère ambiante¹⁷, les transporteurs d'électrons étant très sensibles à l'oxygène et l'humidité qui causent une rapide dégradation des performances des dispositifs laissés au contact de ces derniers.

La structure TGBC (à gauche, Figure 24) a vu son utilisation rendue possible par le développement de SCO solubles¹⁸. Cette structure a l'avantage de présenter une plus faible résistance de contact comparé aux structures grille-basse en raison de la plus grande surface de contact entre le SCO et la source pour l'injection de charges.¹⁹

Il existe cependant différents problèmes inhérents à ces structures. Le premier réside dans le risque de porter atteinte à l'intégrité du film mince de SCO lors du dépôt de l'isolant. Cependant, la découverte et l'utilisation du CYTOP™ (dont la structure moléculaire est présentée Figure 26), un polymère fluoré amorphe, a malgré tout permis le développement de ce genre de structures. Ce polymère est en effet soluble dans une grande variété de solvants fluorés dans lesquels la plupart des SCO sont insolubles.²⁰ Il présente également une excellente stabilité chimique et un fort caractère hydrophobe.

Le second problème réside dans l'évaporation thermique de la grille sur la couche isolante pouvant entraîner la pénétration d'atomes métalliques au sein de cette dernière et donc causer un fort courant de fuite.¹⁹

Enfin, il est à noter qu'au contraire des structures grille-basse, la rugosité du SCO est à prendre en compte, celle-ci pouvant causer une forte diffusion des porteurs de charge à l'interface SCO/isolant.¹⁹

Chacune de ces structures présente donc ses avantages et ses inconvénients. Pour la structure BGBC, on notera que le SCO est déposé en dernière étape, ce qui évite toute altération du film mince, mais qui laisse ce dernier au contact de l'air et donc des espèces réactives O₂ et H₂O.

Les structures grilles-hautes sont bien plus rares dans la littérature. Bien que ces dernières permettent une encapsulation de la couche active encore meilleure que pour la structure BGTC elles présentent également le risque d'un courant de fuite élevé en raison de la diffusion possible des atomes métalliques de la grille au sein de l'isolant.

Ces travaux de thèse avaient principalement pour objectif l'étude de nouveaux SCO. C'est donc la structure BGBC, permettant un minimum d'altération du film mince, qui a été choisie pour la fabrication des OFETs (Figure 23, droite).

1.3.3 Matériaux utilisés dans un OFET

Au moins 5 composants sont présents dans un OFET : le substrat, la grille, l'isolant de grille (ou diélectrique), les électrodes source et drain et le SCO. La fabrication de l'OFET ainsi que ses performances dépendent des propriétés intrinsèques de chacun de ces éléments ainsi que des interfaces entre ces différents composants.

1) Substrat :

Le choix du substrat dépend de l'application recherchée pour les OFETs fabriqués. Il est ainsi possible pour fabriquer des OFETs rigides d'utiliser des wafers Si/SiO₂, disponibles commercialement et donc extrêmement utiles pour la fabrication rapide d'OFETs d'architecture grille-basse. La production industrielle de ces wafers permet une uniformité structurale de l'un à l'autre, ce qui est un avantage pour la comparaison entre eux de différents SCO utilisés en tant que couche active.

Au cours de cette thèse, nous avons étudié une structure OFET entièrement indépendante du substrat et avons utilisé des plaques de verre sur lesquelles sont déposées les différentes couches de l'OFET. L'avantage de cette stratégie est qu'il est également possible d'utiliser des substrats flexibles avec les mêmes étapes de fabrication.

Pour les substrats flexibles on peut noter l'utilisation fréquente de polymères organiques, tels que le polyimide (Kapton[®]), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphtalate (PEN) notamment (Figure 25).

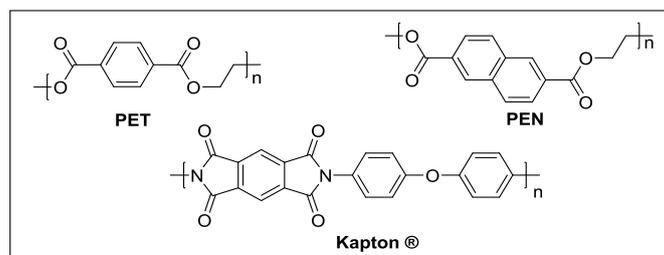


Figure 25 : Structures chimiques du PET, du PEN et du Kapton[®]

2) Grille :

Comme pour le substrat, le choix du matériau de grille dépend notamment de l'application recherchée, rigide ou flexible. Pour l'électronique flexible il existe 2 technologies principales. La première consiste à reporter un dispositif de type silicium sur un substrat flexible alors que la seconde consiste à fabriquer directement le circuit sur le substrat flexible. La première catégorie nécessite des procédés de fabrication onéreux en raison d'une technologie haute température ajoutée au coût du report. Le budget thermique de la seconde en fait un candidat intéressant pour l'industrie et possède l'avantage d'intégrer directement le circuit sans nécessiter de report. Pour la seconde, l'utilisation d'aluminium ou d'or présentant une faible température de dépôt sous vide est donc nécessaire. On peut également fabriquer des circuits transparents à l'aide d'ITO.

Le métal utilisé pour l'électrode de grille aura un impact important sur le dispositif. La structure électrode de grille/isolant/SCO sera déterminante pour la valeur de la tension de seuil du dispositif et la création du canal par accumulation de charges.

3) Isolant de grille (ou diélectrique):

La performance d'un OFET ne dépend pas que du SCO utilisé dans la couche active mais également de l'isolant, et notamment de la surface sur lequel se trouve le canal de conduction. Différents types d'isolant existent, tous caractérisés par leur permittivité relative ϵ_r (sans unité) qui est utilisée dans l'équation suivante pour calculer leur capacité C_i (en F) :

$$C_i = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (3)$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide en $F.m^{-1}$, d l'épaisseur du diélectrique en mètres. Le nombre de porteurs de charges accumulés à la surface du diélectrique Q , dont dépend le courant de drain, est proportionnel au champ électrique ainsi qu'à la capacité du diélectrique. La capacité du diélectrique est, elle, proportionnelle à la permittivité relative du matériau et à son épaisseur. Le nombre de porteurs de charges est déterminé par l'équation suivante :

$$Q = C_i(V_G - V_{TH}) \quad (4)$$

Il est donc nécessaire d'utiliser des matériaux présentant une grande permittivité relative afin d'obtenir une capacité la plus grande possible tout en diminuant l'épaisseur de l'isolant afin de diminuer les tensions de fonctionnement des dispositifs. On peut cependant noter que dans le cas d'une réduction importante de l'épaisseur de l'isolant, la tension de claquage de grille diminue. Il est alors nécessaire que la différenciation du niveau ON du niveau OFF de l'OFET soit importante (généralement trois décades) sur une faible fenêtre de potentiel afin que l'OFET soit passant à une tension inférieure à la tension de claquage de grille. Dans ce cas, il faudra donc utiliser dans la couche active des matériaux présentant une meilleure organisation moléculaire et donc moins défectueux.

Il existe deux types d'isolants : les isolants inorganiques et les isolants organiques.

Les isolants inorganiques :

L'isolant inorganique le plus couramment utilisé est l'oxyde de silicium en raison de sa grande stabilité thermique et chimique et de ses excellentes propriétés isolantes dues à sa largeur de bande interdite de 8,9 eV.²¹

La disponibilité commerciale de substrats Si/SiO₂ a fait de ces derniers les substrats standards pour l'évaluation des performances des OFETs, l'épaisseur de la couche isolante étant généralement comprise entre 100 et 300 nm. L'utilisation de ce type d'isolant complique la fabrication d'OFETs à faible tension de seuil en raison de la forte densité de défauts créés par une interface inorganique/organique. Une fonctionnalisation d'interface est possible mais il est alors important de maîtriser parfaitement cette étape qui peut largement influencer l'uniformité des paramètres électriques des OFETs.

D'autres matériaux inorganiques ont donc été également étudiés, la plupart étant des oxydes tels que l'oxyde de titane TiO₂ et l'oxyde d'aluminium Al₂O₃. Le premier présente une grande constante diélectrique d'environ 80 mais tend à laisser passer un courant de fuite important et présente une forte densité de pièges pour les porteurs de charge.²² Le second en revanche a montré d'excellentes propriétés isolantes, des OFETs montrant un faible courant de fuite ayant été réalisés avec des films de 10nm d'Al₂O₃.²³

Les isolants organiques

Les isolants organiques sont pour la plupart des polymères organiques. Ces derniers sont solubles dans certains solvants organique et peuvent donc être déposés en solution à basse température (<100°C). Leur utilisation a ainsi permis le développement de l'électronique flexible, les basses températures nécessaires à leur mise en forme étant compatibles avec des substrats plastiques.

La disponibilité commerciale de certains polymères organiques en a fait des matériaux très étudiés en tant qu'isolant au sein d'OFETs. On peut notamment citer le polystyrène ($\epsilon_R = 2,6$) et le polyméthacrylate de méthyle ($\epsilon_R = 3,2-3,5$) ou encore plus récemment des polymères réticulables tels que le poly(vinyl-alcool) ($\epsilon_R = 10$) ou le poly(4-vinyl-phénol) ($\epsilon_R = 4-6$)²⁴ (Figure 26) qui présentent donc des permittivités relatives plus élevées que le SiO₂. Ces derniers présentent cependant l'inconvénient de contenir des groupements –OH polaires qui peuvent réagir avec l'eau, rendant leurs propriétés isolantes sensibles à l'humidité, comme il a été observé avec le poly(4-vinyl-phénol)²⁵. Malgré ces permittivités intéressantes, les courants de fuite I_G dans les dispositifs OFETs à base d'isolants organiques restent un problème majeur, ce qui conduit généralement à augmenter fortement leur épaisseur.

Le CYTOP™ ($\epsilon_R = 2,1$) (Figure 26) est un polymère fluoré amorphe pouvant être solubilisé dans des solvants fluorés. Cette propriété lui doit d'être très utilisé dans les dispositifs grille-haute dans lesquels il est mis en forme après la couche de SCO, dont la plupart sont insolubles dans les solvants fluorés.¹⁸

Enfin, la résine époxy SU-8 2000.5® commercialisée par Microchem® a été utilisée comme isolant lors des travaux présentés ici. Sa permittivité relative ($\epsilon_R = 2,75$) a été mesurée par Sarah Bébiche à l'IETR au cours de ses travaux de thèse.²⁶

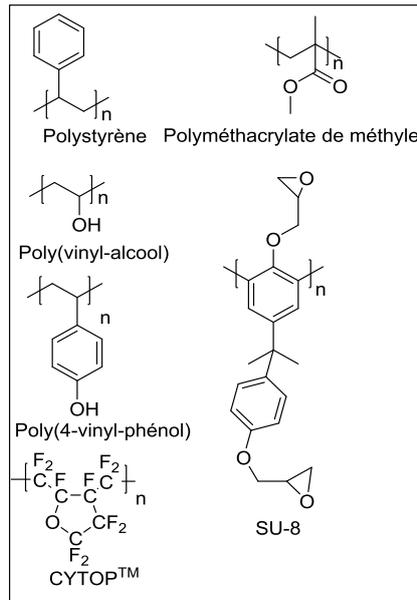


Figure 26 : Isolants organiques utilisés dans la fabrication d'OFETs

Autres types d'isolants utilisés

D'autres types d'isolants ont également été à l'étude ces dernières années, tels que les isolants électrolytiques,²⁷⁻³⁰ les monocouches auto-assemblées³¹⁻³³ ou encore les isolants hybrides organiques inorganiques.^{22,34}

Les premiers peuvent se présenter sous plusieurs formes, par exemple une matrice polymère de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) dopée avec un électrolyte (LiClO_4)^{27,28} ou encore un copolymère à blocs (poly(styrene-bloc-éthylène oxide-bloc-styrène) (PS-PEO-PS) réticulé dans un liquide ionique (1-éthyle-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ([EMIM][TFSI]) (Figure 27).³⁰ Ils présentent l'avantage de posséder une très grande capacité allant de 1 à $100\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ et donc supérieure à celle de certains isolants inorganiques,²⁹ permettant ainsi la formation d'un courant de drain élevé à faible potentiel. Il existe cependant plusieurs inconvénients à l'utilisation de ce type d'isolants, notamment la création d'un courant ionique au sein du film de SCO lors de l'utilisation de l'OFET menant à une surévaluation de la mobilité de charge, ainsi que la limitation du potentiel de grille à 3V afin d'éviter des réactions d'oxydo-réduction au sein de l'électrolyte ou à l'interface électrode/électrolyte.^{17,35} Enfin, ces isolants liquides sont généralement responsables d'une fréquence de fonctionnement des dispositifs très faible.²⁷

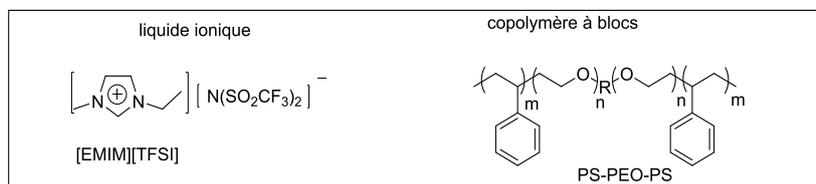


Figure 27 : diélectrique composé d'un copolymère à blocs et d'un liquide ionique

Les monocouches auto-assemblées permettent la fabrication d'isolants ultra fins nécessitant donc un faible potentiel de grille en opération, limitant de fait la consommation énergétique des OFETs dans lesquels elles sont incorporées. Cependant, malgré leur faible épaisseur (environ 2nm), la faible permittivité relative de ces matériaux limite leur capacité en tant qu'isolant à environ $1\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.³⁵

On peut notamment citer les travaux de Vuillaume *et al*³³ et de Padma *et al*³¹ sur des SAMs de trichlorosilane à chaîne alkyle ou encore ceux de Halik *et al*³² sur des SAMs présentant des groupes phénoxy terminaux destinés à augmenter les interactions intermoléculaires et donc le taux de recouvrement (Figure 28).

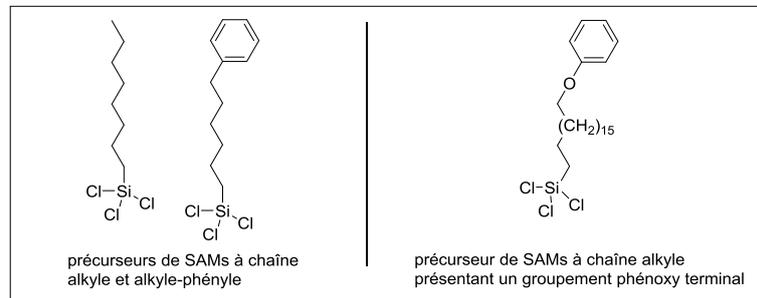


Figure 28 : Exemples de SAMs utilisées en tant que diélectrique

Enfin, les isolants hybrides organiques-inorganiques présentent en théorie les avantages des isolants inorganiques et organiques, soit une grande constante diélectrique et donc la possibilité d'atteindre une capacité élevée tout en pouvant être mis en forme en solution et d'avoir d'excellentes propriétés mécaniques nécessaires à l'électronique flexible.³⁶ Pour réaliser de tels hybrides, plusieurs stratégies peuvent être employées : Il peut s'agir d'intégrer des nanoparticules inorganiques au sein d'une matrice polymérique,²² ou alors d'empiler différentes couches d'un isolant organique et d'un isolant inorganique à grande constante diélectrique.³⁴

4) Electrodes source et drain

Pour les électrodes source et drain, l'utilisation de métaux tels que l'aluminium ou le calcium présentant un faible travail de sortie diminuerait la barrière d'injection électronique vers le SCO. Cependant, ces métaux sont prompts à l'oxydation (qui entraîne un changement d'état de surface et donc l'ajout d'une barrière d'injection ou de dipôles) et donc compliqués à manipuler. L'or, un métal plus stable est donc fréquemment utilisé pour les électrodes source et drain des OFETs bien que son travail de sortie élevé (5,1 eV) soit moins favorable à l'injection d'électrons.³⁷

5) SCO

Il existe trois classes de SCO : les polymères, les oligomères et les SCO moléculaires.

-Les polymères sont des macromolécules constitués de chaînes d'unités monomères et n'ont pas de poids moléculaire précis, ils sont polydispersés, les chaînes n'étant pas toutes de la même longueur au sein d'un même lot.

-Les oligomères sont constitués d'un petit nombre d'unités monomères (de deux à quelques dizaines d'unités monomère) plus courtes que celle des polymères et sont monodispersés. Les propriétés des oligomères varient avec leur masse molaire. En effet, lorsque ces propriétés ne varient plus avec la masse molaire, il est convenu que l'on est en présence d'un polymère.

-Les SCO moléculaires sont par définition de poids moléculaire précis et présentent des structures moléculaires bien définies. Ils peuvent être mis en forme en solution mais il est alors compliqué de contrôler la cristallinité des films obtenus et donc leur uniformité d'un dépôt à l'autre.

Contrairement aux polymères, il est possible d'évaporer ces matériaux pour réaliser des films minces. Dans ce cas, la reproductibilité est meilleure que pour les dépôts en solution.

Enfin, les SCO moléculaires présentent un avantage par rapport aux polymères : Ils ne présentent pas, de variation d'un lot synthétisé à l'autre et peuvent être purifiés plus efficacement que ces derniers, dans lesquels des traces de métaux catalyseurs utilisés pour la polymérisation peuvent être piégées au sein de la matrice de polymère au détriment des performances des dispositifs.³⁸

Méthodes de fabrication du film de SCO:

La couche active peut être déposée de différentes façons. Il est possible d'effectuer un dépôt en phase liquide, par dépôt à la tournette, drop casting ou encore impression jet d'encre pour les trois types de SCO présentés ici. Pour les SCO moléculaires, le dépôt par évaporation sous vide est également utilisé.

Concernant ces derniers, les méthodes en phase liquide ont pour conséquence en général de générer des films minces présentant une cristallinité mal contrôlée comparé à ceux obtenus par évaporation sous vide. Cependant, quelle que soit la méthode utilisée, un recuit est généralement effectué afin d'améliorer la cristallinité des films obtenus.

1.3.4 Traitement des différentes couches

La limitation principale des performances électriques des OFETs et de leur stabilité au stress électrique provient des états d'interfaces présentant des densités de pièges importantes. Afin de remédier à ce problème une des stratégies les plus employées est la fonctionnalisation de surface.

En fonction de la structure utilisée il est possible de traiter les différentes couches des dispositifs afin d'améliorer l'interface entre le SCO et la couche traitée et donc l'organisation du SCO. Le substrat peut être directement modifié dans le cas d'une structure grille-haute (TGTC et TGBC), comme peuvent l'être la couche isolante dans une structure grille-basse (BGTC et BGBC) ou encore les électrodes drain et source dans une structure contact-bas (TGBC et BCBC).

1) Traitement du substrat – cas de structure Grille-haute

Dans le cas de structures grille-haute, le substrat est en contact direct avec le SCO. Boudinet *et al* ont montré en greffant différentes SAMs sur des substrats de verre que la réponse des OFETs au potentiel appliqué dépend fortement de la fonctionnalisation chimique du substrat.¹⁸ Ainsi, bien que la mobilité des dispositifs ne varie pas, la conductivité du film mince et la tension de seuil et le courant OFF sont fortement modifiés.

Les SAMs utilisées étaient toutes préparées par silanisation à partir de dérivés silanes présentant des longueurs de chaînes variables (des chaînes éthyles aux chaînes octyles) et portant des fonctionnalités chimiques différentes (alkyle, amine, aryle-amine ou halogènes) entraînant de fortes variations de dipôle (Figure 29).

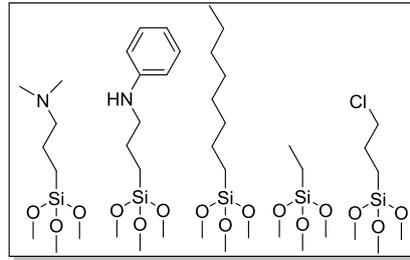


Figure 29 : SAMs utilisées dans les travaux de Boudinet et al¹⁸

D'après l'analyse d'images par microscopie à force atomique (AFM) et par diffraction des rayons X des films, les auteurs ont conclu que les différentes SAMs ne sont pas responsables des différences morphologiques ou microstructurelles du film de SCO, les variations de conductivité provenant donc de changements de la densité de porteurs de charge au sein de ce dernier, eux-mêmes résultants des variations des dipôles des différentes fonctions chimiques.

Cet exemple nous permet donc d'évaluer l'influence de la présence de dipôles au niveau de l'interface arrière du dispositif (le canal arrière, Figure 30). Il montre ainsi qu'il est essentiel de maîtriser parfaitement toutes les interfaces, même celles qui pourraient sembler sans influence sur les performances du dispositif. Le nettoyage du substrat, par exemple, doit donc être parfaitement réalisé avant de commencer la fabrication des OFETs.

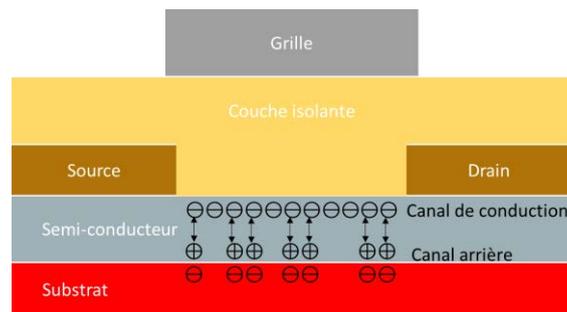


Figure 30 : Formation d'un canal arrière en raison de la présence de dipôles à l'interface substrat/SCO

2) Traitement de l'isolant – Cas de structure Grille-basse

La modification de surface de l'isolant est une stratégie qui s'est montrée très efficace pour améliorer le transport de charge au sein du SCO, et ce pour des isolants inorganiques tels que SiO₂ et Al₂O₃ et des polymères organiques.³⁹⁻⁴² En effet, les groupements réactifs tels que les fonctions -OH présents à la surface des isolants peuvent agir comme des pièges pour les charges transportées à l'interface SCO/isolant s'ils ne sont pas passivés. L'ajout d'une couche de polystyrène ou l'introduction de SAMs à la surface de l'isolant permet de résoudre ce problème.⁴³

Les SAMs, en plus de passiver les pièges à la surface de l'isolant peuvent également réduire la rugosité de la surface sans augmenter l'épaisseur de l'isolant ou modifier sa capacité, diminuant ainsi les irrégularités du canal de conduction risquant de piéger les charges.

Ainsi, Chua *et al.*⁴⁴ ont pu démontrer que les modifications de surface avec des alkyles silanes sur du SiO₂ permettaient une augmentation significative du courant de drain pour les SAMs présentant les chaînes alkyles les plus longues. Ces longues chaînes diminuent en outre la tension de seuil des

dispositifs en rendant l'effet tunnel entre le SCO et l'isolant moins efficace et donc en diminuant l'effet des défauts d'interface sur le canal de conduction.

Enfin, il est possible de contrôler la tension de seuil et la densité de charges au sein du SCO en utilisant des SAMs présentant des dipôles différents. Ainsi, Kobayashi *et al* ont montré que pour des OFETs de type p à base de pentacène, la tension de seuil des dispositifs était décalée positivement lors de l'utilisation d'une SAM fluorée électro-attractrice et négativement lors de l'utilisation d'une SAM aminée électro-donneuse.⁴⁵ Ceci suggère que ces deux types de SAM peuvent respectivement induire une accumulation de trous ou d'électrons à l'interface SCO/diélectrique, ce qui mène à des variations de tension de seuil opposées.

3) Traitement des électrodes – Cas de structure Contact-bas

Certains travaux ont montré que l'instabilité observée lors du fonctionnement des OFETs pouvait être due à l'interface drain/source – SCO.⁴⁶⁻⁴⁸ Afin de limiter cette instabilité, une des stratégies possibles est l'amélioration de cette interface. Ainsi, à L'IETR, Robin *et al* ont étudié l'effet du greffage de SAMs sur les performances d'OFETs grille basse-contact bas à base de fullerène.⁴⁹

D'après ces travaux, la modification de la surface des électrodes drain et source par greffage de SAMs permet l'amélioration des performances, de la stabilité et de l'uniformité des résultats sur plusieurs dispositifs. Ainsi, 3 SAMs ont été testées, obtenues à partir de 4-diméthylamino(benzène)thiol (DABT), de 1-octadécane-thiol (ODT) et de pentafluorobenzenethiol (PFBT) (Figure 31). L'or, couplé à ces trois SAMs présente un travail de sortie de 4,37 eV, 3,9 eV et 5,48 eV (et de 4,83 eV à nu). Le moment dipolaire du PFBT est en théorie défavorable à l'injection d'électron en raison de la présence des fluors sur le phényle qui le rendent très électro-négatif. On peut également penser que le couple Or-ODT, présentant le film de travail de sortie le plus adapté au fullerène C₆₀ (LUMO = -3,57 eV) aurait permis l'obtention des meilleures performances.

Pourtant, les meilleurs résultats ont été obtenus à partir du greffage de DABT sur les électrodes drain et source. La mobilité à effet de champs linéaire des dispositifs sans SAM était de 0,12 cm².V⁻¹.s⁻¹, contre 0,15 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour les dispositifs greffés à l'ODT, 0,24 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour ceux greffés au PDBT et 0,3 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour ceux greffés au DABT. De même, les coefficients de variation des mobilités à effet de champs (Ecart type / Moyenne) étaient meilleurs pour les dispositifs greffés au DABT (2,4% contre 5,4% pour PFBT, 10,7% pour ODT et 11,9% sans SAMs). La stabilité électrique, évaluée par l'évolution temporelle du courant de drain sous polarisation constante, des dispositifs s'est également vue améliorée par le greffage de SAMs, le courant de drain après 1h de polarisation étant de 43,7% du courant initial pour les dispositifs greffés au DABT contre 3% pour ceux greffés à l'ODT, 6,6% pour ceux greffés au PFBT et 1,2% pour les dispositifs non greffés.

Ces résultats ne sont donc pas à relier aux travaux de sortie des couples Or-SAMs ou des moments dipolaires des SAMs greffées, mais bien à une amélioration de la morphologie du film de SCO (diminution de la rugosité et augmentation de la taille des grains) due au greffage des SAMs sur les électrodes. C'est cette amélioration de la morphologie qui d'après les auteurs facilite l'injection de charges en diminuant la résistance d'accès entre le drain et le SCO.

En conclusion, le choix des matériaux utilisés pour le substrat, les électrodes, l'isolant et bien entendu le SCO est d'une importance primordiale sur les applications possibles des dispositifs, notamment dans le domaine de l'électronique organique.

Le traitement des interfaces entre les différentes couches afin d'améliorer les performances et la stabilité des dispositifs est également primordial, notamment entre l'isolant et le SCO et entre les électrodes drain et source et le SCO.

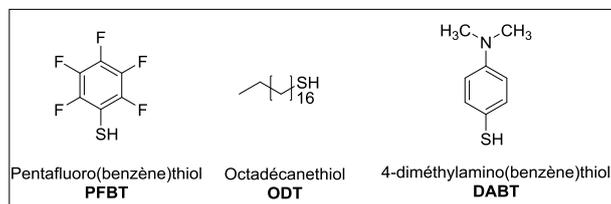


Figure 31 : Dérivés PFBT, ODT et DABT

1.3.5 Transport de charges

La conduction électrique au sein d'un SCO peut se faire selon trois mécanismes distincts dépendant principalement du niveau d'organisation du semi-conducteur étudié : Le transport par bande (Figure 32), le modèle de sauts à distance variable (Figure 33) et le modèle de piégeage et dépiégeage des charges (Figure 34).⁵⁰

1) Transport par bande

Ce mode de transport de charge est observé dans les semi-conducteurs inorganiques et les métaux, dans lesquels les atomes sont liés par des interactions fortes telles que les liaisons covalentes et dans lesquels le désordre est minime, limitant ainsi la présence de défauts ou d'impuretés.

Dans le cas de métaux ou de cristaux de semi-conducteurs inorganiques, l'interférence entre deux fonctions d'onde d'électrons entraîne la formation de deux niveaux discrets d'énergie. Lorsque l'ensemble des électrons d'un solide interagissent, leur niveau d'énergie sont si rapprochés qu'il se forme deux bandes continues d'énergie. Ainsi, la bande occupée la plus haute en énergie forme la bande de valence et la bande non occupée la plus basse en énergie forme la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, le band gap, dans laquelle aucun état n'existe pour accueillir un électron.

Il est à noter que le niveau de Fermi pour les métaux est situé au sein de la bande de conduction. Ce niveau correspond au niveau d'énergie maximum sur lequel peuvent résider les électrons à la température de 0 K.

C'est une différence majeure par rapport aux semi-conducteurs, qui eux présentent un niveau de Fermi situé entre la bande de conduction et la bande de valence, ce qui a pour conséquence l'absence d'électrons dans la bande de conduction à 0 K. Cette dernière est en revanche partiellement remplie grâce à l'activation thermique des électrons à des températures plus élevées, permettant ainsi la conduction de ces derniers au sein des semi-conducteurs.

Le transport de charges par bande est limité par l'augmentation de la température qui engendre des vibrations menant elles même à la création de phonons causant la diffusion des charges par collisions et donc limitent le transport de ces dernières.

Dans le cas de monocristaux de matériaux organiques, on parle de « band-like » transport. En effet, bien que l'augmentation de la mobilité puisse être observée avec une diminution de la température, certains facteurs limitent l'analogie avec les matériaux inorganiques. Tout d'abord, la distance moyenne parcourue calculée à partir de cristaux de rubrène présentant une mobilité d'environ $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ est de seulement 1 nm, soit de l'ordre des dimensions d'une maille élémentaire, impliquant de fait une délocalisation incomplète des porteurs de charge.⁵¹ Enfin, les largeurs de bande de ces matériaux, même au sein de monocristaux, s'avèrent très étroites, de l'ordre de 0,5eV.⁵¹

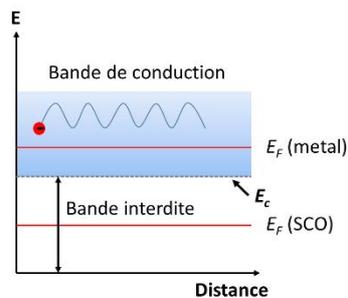


Figure 32 : Représentation schématique du modèle de transport de charges par bande

2) Modèle de Sauts à Distance Variable (Variable Range Hopping)

Ce mode de transport de charge est observé lorsque les interactions au sein du système étudiées sont faibles (telles que des interactions de Van der Waals) et peu nombreuses, et que le désordre au sein du solide est important. Dans ce cas, la théorie des bandes ne s'applique pas et les porteurs de charge se trouvent localisés en énergie et « sautent » d'état localisé en état localisé sous l'influence d'un champ électrique.

Ce mécanisme de sauts est alors un processus statistique, gouverné par la probabilité qu'un saut se produise entre deux états localisés distribués spatialement et énergétiquement dans le gap.

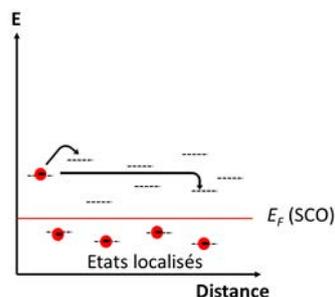


Figure 33 : Représentation schématique du modèle de transport de charges par sauts à distance variable

3) Modèle de piégeage et dépiégeage des charges (Multiple Trap and Release)

Ce modèle s'applique aux matériaux organiques suffisamment organisés, tels que des films minces polycristallins, pour permettre l'existence d'une bande de conduction étroite, associée à une bande d'états localisés (les pièges).

Selon ce modèle, les électrons sont régulièrement piégés par des états localisés avant de retourner dans la bande de conduction, aidés en cela par une activation thermique.

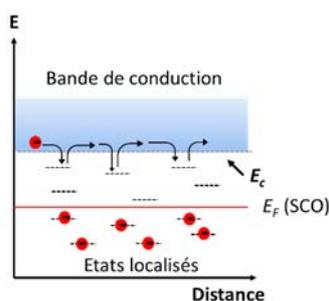


Figure 34 : Représentation schématique du modèle de transport de charges par piégeage et dépiégeage des charges

Le mode de transport dépend donc de l'organisation moléculaire du SCO. Dans les OFETs fabriqués au cours de cette thèse, les SCOs ont été évaporés sous forme de film. Le transport de charge au sein de ces derniers se fait selon le modèle du transport de charges par piégeage et dépiégeage ou selon celui du transport par sauts à distance variable.

2 Revue bibliographique : Matériaux organiques transporteurs d'électrons

Les SCO sont les composants actifs des OFETs et peuvent être divisés en deux groupes : ceux de type p, adaptés au transport des trous et ceux de type n adaptés à celui des électrons. Jusqu'à présent, les performances des SCO de type p ont toujours été supérieures à celles de SCO de type n.
52,53

Historiquement, le design d'OSC de type p tel que le pentacène,⁵⁴ les oligothiophènes,⁵⁵ ou les oligoarylènes pontés⁵⁶ ont reçu plus d'attention. Ainsi des OFETs de type p avec des mobilités à effet de champ (μ_h) atteignant $5-10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été reportées pour les (triisopropylsilyl)éthynyl)pentacène **1**,⁵⁷ dinaphthothiénothiophène **2**,⁵⁸ ou benzothiénobenzodithiophène **3**,⁵⁹ et des μ_h dépassant même $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sont reportées avec le 2,7-dioctyl-benzothiéno[3,2-b]benzothiophène **4**,⁶⁰ (Figure 35). Toutefois, le développement des jonctions p-n, des OFETs ambipolaires et les circuits logiques complémentaires à faible consommation d'énergie et haut niveau de fonctionnement entraîne une demande en SCOs de type n à performances proches de celles de type p.

Malheureusement, malgré les fantastiques progrès de ces dernières années, les meilleurs OFETs de type n ne sont toujours pas aussi performants que ceux de type p. La plupart des OFETs de type n présentent des mobilités d'électron (μ_e) inférieures à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A notre connaissance, les meilleurs OFET de type n reportés dans la littérature à ce jour utilisent comme OSC des dérivés de N-fluoro-alkyl dicyano-pérylène diimides **5**,⁶¹ un terthiophène à architecture quinoidale étendue **6**,⁶² ou des dérivés de naphthalène diimides **7**⁶³ (Figure 35).

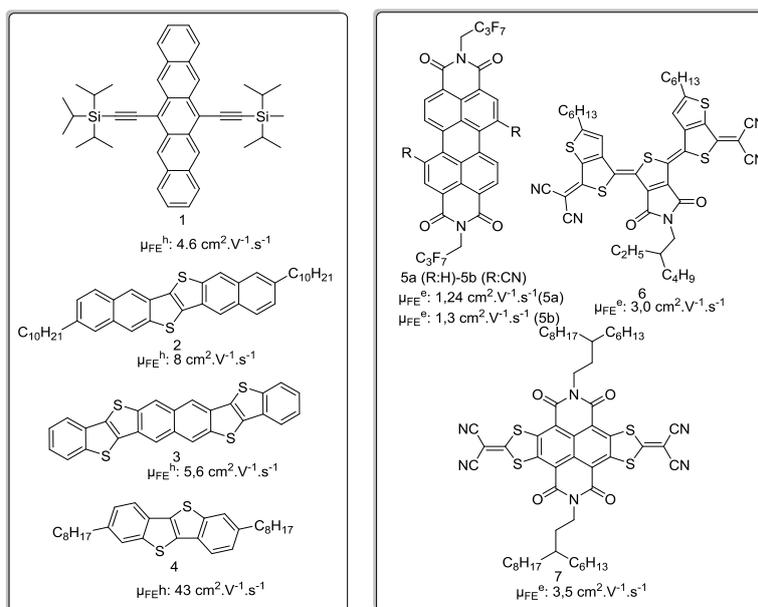


Figure 35 : Sélection de molécules utilisées dans les meilleurs OFETs de type p et de type n rapportés jusqu'à présent

Dans la dernière partie de cette introduction bibliographique, nous avons fait le choix de porter notre attention sur les matériaux transporteurs d'électrons dérivés des naphthalènes diimides, et des oligoarylènes pontés en développant ceux dérivés des oligophénylènes pontés et ceux dérivés des indacénodithiophènes, ces derniers ayant été l'objet d'une grande partie de mon travail de doctorat.

2.1 Différentes stratégies de design pour matériaux transporteurs d'électrons

Les caractéristiques recherchées lors du design moléculaire d'un matériau transporteur d'électrons sont de différentes natures. Il faut en effet qu'il présente :

i) une LUMO adaptée au niveau du travail de sortie des électrodes drain et source afin de faciliter l'injection d'électrons au sein du SCO

2) Une bonne solubilité facilitant la mise en forme du matériau si l'objectif est de réaliser cette dernière par voie liquide

3) Un squelette π -conjugué qui facilite un empilement π - π intermoléculaire compact permettant une haute cristallinité à l'état solide et donc un transport de charges efficace.

Différentes stratégies sont donc mises en place pour répondre à ces différentes caractéristiques. Elles sont par ailleurs détaillées dans diverses revues parues récemment.^{52,64,65}

2.1.1 Caractéristiques recherchées pour la LUMO

On cherche tout d'abord à obtenir un SCO possédant un niveau de LUMO le plus bas possible en énergie, adapté au travail de sortie des électrodes drain et sources (5,1 eV pour l'or) afin de faciliter l'injection d'électrons ainsi que leur transport au sein du film mince et de limiter l'action de l'eau sur l'anion résultant de la réduction du matériau. En effet, comme l'ont démontré De Leeuw *et al*,⁶⁶ la stabilité vis-à-vis de la réduction de l'eau présente dans l'air dépend entre autre de la LUMO de la molécule : Le potentiel redox du SCO doit être supérieur à celui de l'eau à pH 7, soit -0,658 V (Figure

36), ce qui se traduit par une LUMO (affinité électronique) se situant au minimum aux alentours de -4 eV d'après les travaux de Jenekhe : ⁶⁷

$$E_{\text{LUMO}} = -[E_{\text{onset}}^{\text{red}}(\text{vs SCE}) + 4,4] \approx -4 \text{ eV}$$

Considérons deux espèces A et B dans un OFET de type n. Comme le montre la Figure 36, l'anion A⁻ issu de la réduction de la molécule A possédant un niveau de LUMO de -4 eV ne sera pas oxydé par l'eau contrairement à l'anion B⁻.

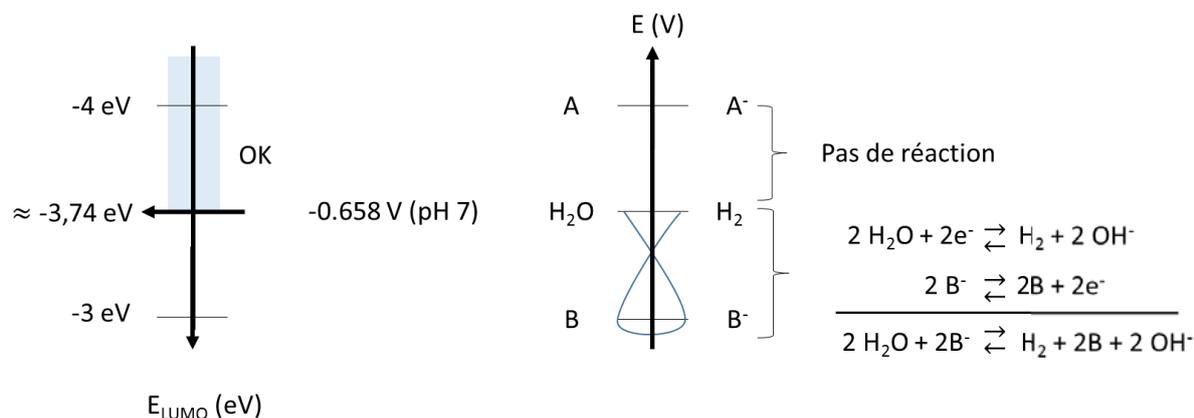


Figure 36 : Exemples de stabilité de deux espèces A et B vis-à-vis de la réduction de l'eau

2.1.2 Caractéristiques recherchées en solution et à l'état solide

Il est important de favoriser dans la couche semi-conductrice de l'OFET l'empilement des systèmes π des unités conjuguées voisines afin de permettre un transport de charge efficace d'une molécule à l'autre. Cela se traduit par la nécessité d'obtenir un film présentant une forte cristallinité à l'état solide, sans toutefois diminuer trop fortement la solubilité du matériau afin de permettre non seulement l'étude de ses propriétés en solution mais également de faciliter sa mise en forme en tant que couche active, éventuellement par voie liquide.

Différentes stratégies de design peuvent donc être mise en place afin de répondre à toutes ces exigences, comme le montre la revue bibliographique présentée dans la suite de ce chapitre.

2.2 Stratégies de design pour matériaux transporteurs d'électrons : Exemples sur la famille des naphthalènes diimides

Le choix de présenter les différentes stratégies de design de matériaux transporteurs d'électrons en prenant appui sur des exemples issus de la famille des naphthalènes diimides découle du fait de leur omniprésence dans le domaine des OFETs de type n. Il sera ainsi plus facile de comparer et rationaliser l'efficacité des différentes stratégies de design en s'appuyant sur un composé modèle.

Les naphthalènes 1,4,5,8-tétracarboxylique diimides (Figure 37), le plus souvent présentés comme la classe des naphthalènes diimides (NDI), sont une classe de composés aromatiques neutres, plans, électrodéficients et possédant une LUMO basse en énergie, le plus souvent inférieure à -3,7 eV.⁶⁸ Enfin, leurs propriétés peuvent être modulées par diverses fonctionnalisations sur les atomes d'azote et sur le corps naphthalène via les carbones C2/C3 et C6/C7.

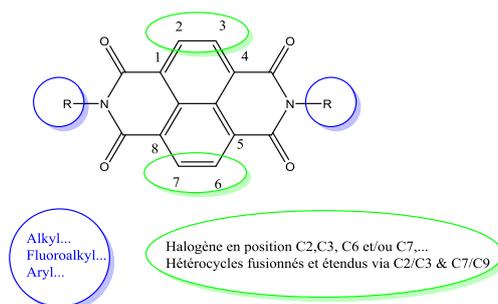


Figure 37 : Dérivé de la famille des naphthalènes 1,4,5,8-tetracarboxylique diimides

Les caractéristiques principales de cette famille de molécules sont une forte affinité électronique (LUMO basse en énergie), une bonne mobilité de charge ainsi qu'une excellente stabilité thermique et à l'oxydation,⁶⁹ ce qui en fait des matériaux de choix pour leur utilisation dans des OFETs.

La faible énergie de la LUMO de ces molécules est induite par la présence du groupement électroattracteur diimide qui est responsable d'une faible densité électronique π sur le cœur naphthalène.⁶⁸

Au milieu des années 1930, les travaux de Vollmann ont montré que la modification des positions 2,3,6 et 7 par des fonctions aryl ne changeaient pas les propriétés du cœur NDI.⁶⁹ Cependant, Würthner *et al* au début des années 2000 ont montré que substituer les carbones de ces positions par des substituants comportant des hétéroatomes donneurs (N,O,S) permettait de modifier les niveaux des orbitales moléculaires frontières et donc les propriétés optiques et électrochimique des NDI.⁷⁰ A partir de ces travaux, beaucoup de fonctionnalisations ont été étudiées telles que l'ajout de thiophène,^{71,72} groupements éther et thioéther⁷³ ou encore dicyanovinylène.⁷⁴⁻⁷⁷

2.2.1 Diminution de la LUMO, une analyse du mécanisme énergétique

Comme nous l'avons vu précédemment, l'énergie de LUMO recherchée pour les transporteurs de type n utilisés comme couche active d'OFETs est d'environ -4 eV. La LUMO du corps NDI non substitué est mesurée à -3,7 eV,⁶⁸ apparaissant donc trop élevée pour des OFETs de type n. Différentes stratégies ont donc été mises en place pour diminuer cette énergie.

La stratégie la plus employée a été de greffer, sur la position 2 ou les positions 2 et 6, un ou deux groupements électroattracteurs carbonitriles (ou cyano).⁷⁵

La fonction cyano est un des groupements fonctionnels présentant les effets inductif et mésomère électroattracteurs les plus forts, tout en étant extrêmement stable thermiquement.⁷⁵ Cette fonction chimique est également très intéressante car il a été observé que les molécules aromatiques cyanées avaient tendance à cristalliser en empilement très dense en raison des interactions dipôle-dipôle et des liaisons hydrogène existant entre les molécules.⁷⁵

Son incorporation sur le corps π -conjugué des NDI a dès lors été étudiée de façon intensive^{76,77} et a permis l'amélioration notable des performances des OFETs, comme le montrent notamment les travaux de Jones *et al*.⁷⁴ dans lesquels sont entre autres comparées les performances de deux dérivés NDI mono et dicyanés, **NDI₈CN** et **NDI₈CN₂** (Figure 39). L'incorporation d'une seule fonction -C≡N en position 2 a ainsi résulté en l'abaissement de la LUMO de la molécule à -4,2 eV tandis que l'ajout de la seconde fonction -C≡N en position 6 l'a abaissé jusqu'à -4,5 eV. Cet ajout a également eu un impact sur la morphologie de films minces évaporés, comme l'ont montré les images par microscopie à force

atomique (AFM) reportées par les auteurs : le film mince de **NDI₈CN** présente ainsi une structure de grains en « assiette » tandis que celui de **NDI₈CN₂** présente plutôt une structure de grains en « rubans ».

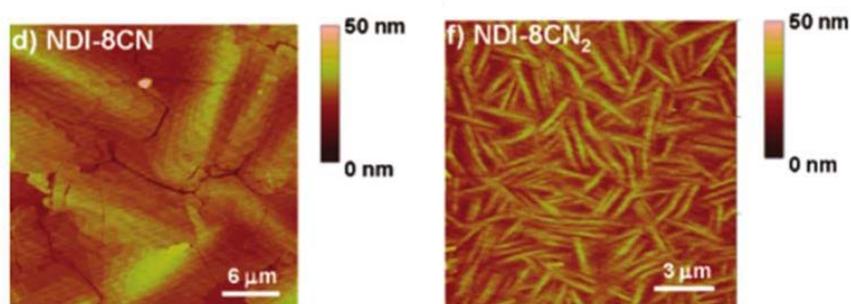


Figure 38 : Images AFM obtenues en mode tapping de films de **NDI₈CN** et **NDI₈CN₂**⁷⁴

L'effet sur la mobilité mesurée des OFETs est alors important : Lors de mesures sous vide, le dérivé **NDI₈CN** a présenté une mobilité maximale de $4,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **NDI₈CN₂**. Dans l'air, la mobilité du premier a été réduite à $2,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quand celle du second s'est maintenue à $0,11 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il est cependant à noter que, bien que la mobilité et la stabilité à l'air aient été améliorées par l'ajout du second groupement $-\text{C}\equiv\text{N}$, la tension de seuil des dispositifs à base du second a été mesurée à -57 V et le ratio $I_{\text{Don}}/I_{\text{Doff}}$ à 10^2 , le rendant, en l'état, inutilisable pour des applications électroniques.

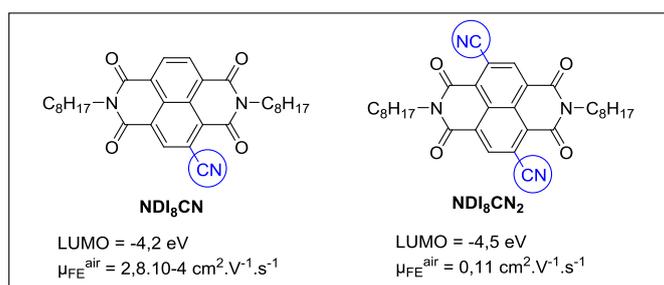


Figure 39 : Dérivés **NDI₈CN** et **NDI₈CN₂**

Il s'avère donc que la diminution de la LUMO à une énergie extrêmement basse ne se révèle pas toujours une stratégie efficace pour améliorer l'ensemble des performances d'un OFET de type n.

Une autre stratégie consiste donc à améliorer l'organisation intermoléculaire du matériau en jouant sur l'empilement des molécules entre elles. Pour ce faire, la substitution de différentes chaînes alkyles, fluoroalkyles ou encore alkyle-aryle sur les atomes d'azote a été étudiée.

2.2.2 Modification de l'empilement intermoléculaire : une analyse du mécanisme cinétique

L'ingénierie des chaînes alkyles a été largement utilisée dans le domaine des systèmes organiques conjugués afin d'améliorer la solubilité des matériaux et de faciliter leur mise en forme en solution.⁶⁹ De plus, l'introduction de chaînes alkyles latérales dans ces systèmes conjugués peut se révéler utile pour aider à la formation d'un empilement dense intermoléculaire à l'état solide.

L'utilisation de chaînes fluoroalkyles, connues pour leur capacité à former des liaisons F-F intermoléculaires ainsi que pour leur hydrophobicité a également été largement étudié afin

d'améliorer l'empilement intermoléculaire et prévenir la diffusion des espèces H₂O et O₂ au sein du film mince de SCO.⁶⁹

Pour les naphthalènes diimides, la substitution de ces chaînes alkyles ou fluoroalkyles sur les atomes d'azote n'entraîne pas, ou très peu dans le cas des chaînes fluoroalkyles, de modification des propriétés électroniques du squelette π -conjugué de ces dérivés.⁶⁹ Pourtant, ces dernières peuvent avoir un effet important sur les performances des dispositifs.

1) Substitution des atomes d'azote par des chaînes alkyles : Effet du type de chaînes

Dans une étude réalisée par Shukla *et al.*,⁷⁸ deux dérivés NDI (Figure 40), l'un substitué avec deux chaînes hexyles (**C₆NDI**) et l'autre avec deux cycles cyclohexyles (**CyNDI**) ont été comparés. Ainsi, les mobilités moyennes obtenues sous atmosphère d'argon pour **C₆NDI** et **CyNDI** étaient de 0,7 cm².V⁻¹.s⁻¹ et 6,2 cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement. Dans l'air, seuls les résultats des OFETs à base de **CyNDI** sont annoncés et la mobilité moyenne mesurée pour ces dispositifs était de 0,41 cm².V⁻¹.s⁻¹.

Selon les auteurs, cette différence de mobilité s'explique par une différence de morphologie des films minces. Cette morphologie a été étudiée par diffraction des rayons X (XRD) sous incidence rasante et par AFM. En effet, pour **CyNDI**, les images AFM montrent un film mince polycristallin constitué de couches denses empilées et des tailles de grain allant de 100 à 200 nm. Les analyses XRD laissent, elles, penser que le film cristallin présente une orientation préférentielle des molécules presque perpendiculaire au plan du substrat, menant ainsi à un fort recouvrement orbitalaire et donc à un couplage électronique important entre molécules voisines. Pour **C₆NDI**, les images AFM des films minces montrent un film polycristallin avec des tailles de grains de 0,5 à 1 μ m, laissant penser à un film à forte cristallinité. Cependant, les analyses XRD ne montrent que deux pics de diffraction, indiquant un plus faible degré d'organisation que les films de **CyNDI**.

Horowitz *et al* ont montré que la mobilité à effet de champs d'OFETs de type p à base de sexithiophène était dépendante de la taille des grains.⁷⁹ Les résultats de Shukla *et al* viennent donc nuancer les résultats de ces travaux en démontrant que la cristallinité au sein des grains est également un paramètre important.

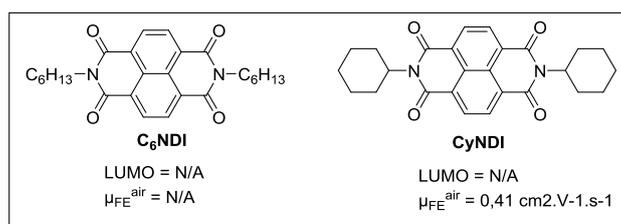


Figure 40 : Dérivés **C₆NDI** et **CyNDI**

2) Substitution des azotes par des chaînes fluoroalkyles

L'intérêt de la substitution des atomes d'azote par des chaînes perfluoroalkyles a été démontré par Katz *et al* en 2000⁸⁰ via la fabrication d'OFETs de type n à base de **CH₂C₇F₁₅NDI** (Figure 41) présentant une mobilité à l'air de 0,1 cm².V⁻¹.s⁻¹. Les chaînes perfluoroalkyles sont des groupements à effet inductif électroattracteur qui font donc plus ou moins diminuer l'énergie de LUMO des dérivés NDI sur lesquels ils sont greffés comparés aux NDI non substitués. L'importance de cette diminution dépend du nombre de groupements méthyles entre la chaîne fluorocarbonée et le NDI. Les dérivés fluoroalkylés ou fluoroarylés présentés dans cette section présentent tous des LUMOs se situant entre -3,7 eV et -4,0 eV. Cependant, comme le rapportent Katz *et al*, l'intérêt principal de ces groupements

est la capacité à former de fortes liaisons F-F intermoléculaires permettant un empilement dense des chaînes perfluoroalkyles ainsi que l'hydrophobicité des atomes de fluor, qui empêchent la pénétration des espèces H₂O et O₂ à l'intérieur du film mince et donc contribuent à la stabilité du transport d'électrons en présence d'air.

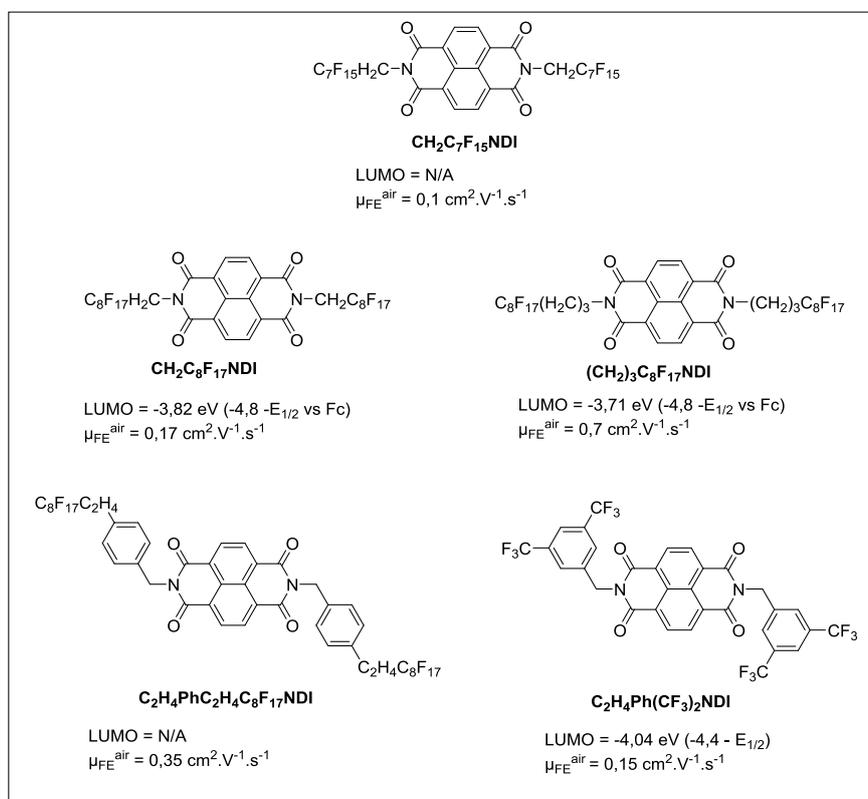


Figure 41 : Dérivés NDI N-fluorés

Plus tard, la synthèse et l'utilisation en OFETs de type n stables à l'air d'une série de NDI portant d'autres chaînes perfluoroalkyles sur les atomes d'azote a été rapportée.⁸¹ Ainsi, les dérivés **CH₂C₈F₁₇NDI** et **(CH₂)₃C₈F₁₇NDI** (Figure 41) ont permis la fabrication d'OFETs présentant des mobilités respectives de 0,17 cm².V⁻¹.s⁻¹ et de 0,7 cm².V⁻¹.s⁻¹ dans l'air malgré des LUMO à -3,82 eV et -3,71 eV respectivement. La stabilité par rapport au stress électrique des dispositifs à base de **(CH₂)₃C₈F₁₇NDI** était par ailleurs comparable aux dispositifs fabriqués à partir de silicium amorphe.

L'effet de chaînes phényle-éthyles perfluorées (dérivé **C₂H₄PhC₂H₄C₈F₁₇NDI**)⁸² a également été étudié et comparé à celui de chaînes bistrifluorométhylephényle-éthyle (dérivé **C₂H₄Ph(CF₃)₂NDI**)^{82,83}. Les premières ont permis la fabrication d'OFETs de type n présentant une mobilité à l'air moyenne de 0,35 cm².V⁻¹.s⁻¹ tandis que les secondes ont permis d'atteindre une mobilité à l'air moyenne de 0,15 cm².V⁻¹.s⁻¹. L'effet du substrat a également été étudié dans ces travaux, l'isolant étant composé d'oxyde de silicium sur lequel étaient greffées des SAMs de octadécyltriméthoxysilanes ou de perfluorodécyltriéthoxysilanes. Dans les deux cas, les meilleures performances du dérivé **C₂H₄PhC₂H₄C₈F₁₇NDI** s'expliquent via l'étude par XRD des films, montrant à chaque fois une meilleure cristallinité du film de **C₂H₄PhC₂H₄C₈F₁₇NDI** comparé au dérivé **C₂H₄Ph(CF₃)₂NDI**.

L'importance du blocage cinétique des espèces O₂ et H₂O est donc établie dans le cas des chaînes fluoroalkyles comme dans le cas des chaînes phényle-éthyles perfluorées. En effet, la mobilité à effet de champ à l'air des dispositifs ne dépend pas ici de l'énergie de LUMO des dérivés étudiés comme le montre le dérivé **(CH₂)₃C₈F₁₇NDI** qui présente une énergie de LUMO (-3,71 eV) supérieure à

celle du dérivé **CH₂C₈F₁₇NDI** (-3,82 eV) et une meilleure mobilité à effet de champ à l'air (0,7 contre 0,17 cm².V⁻¹.s⁻¹).

Pour le dérivé **C₂H₄PhC₂H₄C₈F₁₇NDI** l'énergie de LUMO n'est pas rapportée dans la littérature. On peut cependant faire l'hypothèse que cette dernière est probablement très proche de celle du dérivé **CH₂Ph(CF₃)₂NDI** en raison des fortes similitudes présentées par leurs structures chimiques. Ainsi, ici aussi, la mobilité à l'air est bien fonction de l'empilement intermoléculaire et non de l'énergie de la LUMO.

Nous avons vu jusqu'ici deux stratégies possibles afin d'améliorer la stabilité des dispositifs :

- La première, s'appuyant sur un mécanisme énergétique consiste à abaisser la LUMO de la couche active en incorporant des groupements électroattracteurs aux positions 2, 3, 6 et 7 du NDI afin d'éviter l'oxydation par l'eau et l'oxygène de l'air des espèces réduites au sein du film transportant les électrons.
- La seconde, elle, s'appuyant sur un mécanisme cinétique qui consiste à limiter la pénétration de ces espèces au sein du film.

Une stratégie prenant en compte les deux mécanismes énergétique et cinétique afin d'obtenir de meilleures stabilités des dispositifs est développée ci-dessous.

2.2.3 Effet conjoint des mécanismes cinétique et énergétique

Comme nous avons vu jusqu'ici, l'ajout de fonctions dicyanovinylènes en positions 2,3,6 et 7 permet de diminuer la LUMO des dérivés NDI. D'autres groupement électroattracteurs existent et sont également facilement substituables sur ces positions. Ces substitutions, alliées à l'ajout de chaînes fluoroalkyles ont permis d'obtenir des OFETs de type n présentant d'excellentes performances.⁸⁴

2.2.3.1 Diminution de l'énergie de LUMO par ajout de groupements électroattracteurs et ajout de chaînes fluoroalkyles

Les travaux de Bao *et al.* en 2010⁸⁴ ont ainsi porté sur la synthèse et l'utilisation de dérivés di- et tétra-chlorés portant deux chaînes fluoroalkyles différentes : **CH₂C₃F₇NDICI₂**, **CH₂C₃F₇NDICI₄**, **CH₂C₄F₉NDICI₂** et **CH₂C₄F₉NDICI₄** (Figure 42). Les mobilités à l'air pour ces quatre molécules ont été mesurées respectivement à 0,75, 0,019, 1,32 et 0,036 cm².V⁻¹.s⁻¹. Après trois mois d'exposition à l'air, les OFETs présentaient toujours des mobilités respectives de 0,58, 0,011, 0,87 et 0,022 cm².V⁻¹.s⁻¹.

Ainsi, pour les deux séries de chaînes fluorées il s'avère que les performances des dérivés **CH₂C₃F₇NDICI₂** et **CH₂C₄F₉NDICI₂** à l'air sont meilleures que celles des dérivés **CH₂C₃F₇NDICI₄** et **CH₂C₄F₉NDICI₄** respectivement et ce, malgré un abaissement de la LUMO de -4,01 eV pour les dérivés dichlorés et à -4,13 eV pour les dérivés tétrachlorés. Ce phénomène s'explique notamment par la différence d'empilement détectée par DRX sur monocristaux. En effet, la tétrasubstitution par des atomes de chlore du corps π -conjugué du NDI entraîne une distorsion de ce dernier par rapport au corps π -conjugué quasiment plan des dérivés dichlorés, limitant ainsi la densité d'empilement des chaînes fluoroalkyles et donc leur propension à bloquer la pénétration des espèces O₂ et H₂O.

Les performances supérieures de **CH₂C₄F₉NDICI₂** comparées à **CH₂C₃F₇NDICI₂** s'expliquent quant à elle via l'analyse d'images AFM réalisées sur film mince. En effet, les films préparés à partir de **CH₂C₄F₉NDICI₂** montrent des grains jusqu'à une fois et demi plus gros que ceux observés sur les films

de $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7\text{NDICI}_2$, ce qui explique, comme l'ont montré Horowitz *et al*,⁷⁹ les performances supérieures de $\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9\text{NDICI}_2$ par rapport à celles de $\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7\text{NDICI}_2$.

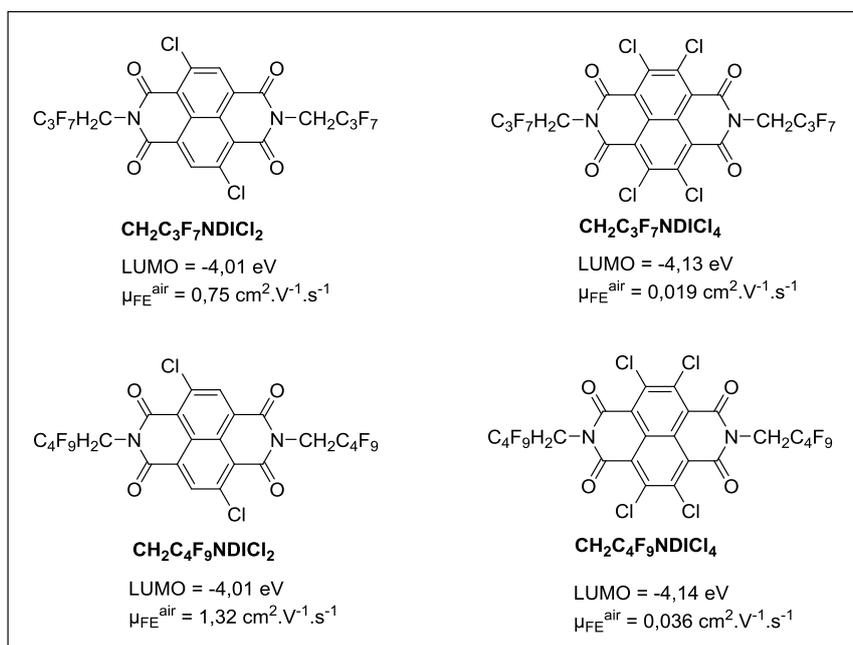


Figure 42 : Dérivés $\text{R}^{\text{F}}\text{-NDICI}_n$ ⁸⁴

En conclusion, nous avons montré à travers plusieurs exemples que les chaînes fluoroalkyles permettaient, via leur hydrophobicité et la propension des atomes de fluor à créer des interactions intermoléculaires entre eux d'obtenir des films denses empêchant les espèces O_2 et H_2O de pénétrer au sein de ces derniers. Cet empilement dense à l'état solide à un coût en solution : En effet, ces chaînes fluoroalkyles ont aussi pour conséquence de limiter fortement la solubilité des molécules,⁸⁵ ce qui interdit toute mise en forme des films par une autre technique que l'évaporation sous vide et complexifie le travail de synthèse des chimistes.

Nous avons également montré que l'ajout de groupements électroattracteurs sur le corps π -conjugué des dérivés NDI afin de diminuer leur niveau de LUMO n'était pas une stratégie efficace si celle-ci se faisait au dépend de l'empilement intermoléculaire.

Une autre stratégie permettant de diminuer la LUMO des dérivés NDI tout en améliorant leur empilement intermoléculaire consiste à étendre le corps π -conjugué de ces molécules en y incluant des hétérocycles soufrés.^{71,72,86} Cette stratégie est développée ci-dessous.

2.2.3.2 Extension du corps π -conjugué par hétérocycles soufrés

Les hétérocycles soufrés, via des interactions soufre-soufre permettent une amélioration de l'empilement intermoléculaire π - π . En outre, l'extension du corps π -conjugué par ces mêmes hétérocycles permet une stabilisation de la LUMO dont l'énergie peut être diminuée par des groupements électroattracteurs tels que des groupements $-\text{CN}$ ou des atomes halogénés. Cette LUMO basse en énergie va aussi améliorer la stabilité de l'injection et de la conduction des électrons sous atmosphère ambiante.

C'est dans cette optique que Nakano *et al*⁷¹ ont réalisé la synthèse des deux dérivés C_8NDTI et $\text{C}_8\text{NDTICI}_2$ (Figure 43), dans lesquels le corps π -conjugué du NDI est étendu par la fusion en C2/C3 et C6/C7 de deux unités thiophènes. Les LUMOs de ces deux dérivés, respectivement situées à -4,0 eV et -4,1 eV sont légèrement plus basses en énergie que celle d'un dérivé NDI classique (-3,7 eV).

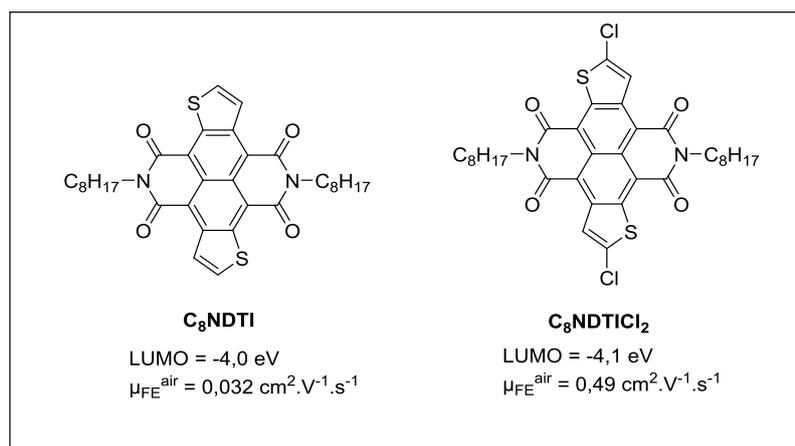


Figure 43 : Dérivés C₈NDTI et C₈NDTICl₂

Les mobilités des dispositifs fabriqués à partir de ces molécules sont de 0,032 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour le dérivé **C₈NDTI** et de 0,49 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour le dérivé **C₈NDTICl₂**. Ici, la différence de mobilité s'explique, en outre de l'abaissement de la LUMO, par une meilleure cristallinité du film à base de **C₈NDTICl₂** comparée à celui à base de **C₈NDTI**. De même, l'analyse par DRX de monocristaux a mis en évidence la présence de courtes distances interplanaires pour chacun (3,44 Å pour **C₈NDTI** et 3,50 Å pour **C₈NDTICl₂**) mais avec une intégrale de transfert de charge supérieure pour le composé dichloré (114 meV contre 75 meV). Cette différence pouvant s'expliquer, d'après les auteurs de l'étude, par la présence d'interactions intermoléculaire C=O...Cl au sein du monocristal de **C₈NDTICl₂**.

Un des avantages de l'extension du corps π -conjugué des dérivés NDI est de laisser libres les atomes d'azote, qui peuvent donc être substitués par des chaînes alkyles longues ou branchées, et ainsi de jouer sur l'équilibre entre solubilité et empilement intermoléculaire dense permettant l'obtention de fortes mobilités.

2.2.3.3 Extension du corps π -conjugué par hétérocycles soufrés et ingénierie des chaînes alkyles

Les travaux de Zang *et al*⁶³ montrent parfaitement l'importance que peuvent avoir les chaînes solubilisantes sur les performances des OFETs. Dans ces travaux sont ainsi comparées les performances de quatre dérivés NDI à corps étendu à l'aide de deux hétérocycles 1-3-dithiol-2-ylidene auxquels sont substitués des groupements dicyanovinylènes (**NDI-DTY**) et dont seules les chaînes alkyles solubilisantes diffèrent par leur longueur et la position de leur point de branchement (Figure 44). Les LUMOs de ces molécules se situent toutes par ailleurs entre -4,3 et -4,4 eV. Les mobilités des dispositifs obtenus à partir des quatre dérivés, mesurées sous atmosphère ambiante et après optimisation des températures de recuit pour chacun sont respectivement de 0,20 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour **NDI2HD-DTY**, 3,03 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour **NDI3HU-DTY**, 0,24 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour **NDI4HD-DTY** et 0,50 cm².V⁻¹.s⁻¹ pour **NDI2OD-DTY**

L'analyse DRX à incidence rasante sur les films minces obtenus à partir de ces dérivés indique une forte cristallinité de ces derniers via la présence de nombreux pics de diffraction bien définis sur le diffractogramme. **NDI2HD-DTY** et **NDI2OD-DTY** présentent un empilement moléculaire similaire au sein du film mince, ce qui d'après les auteurs indique une importance modérée de la longueur des chaînes sur les propriétés d'empilement moléculaire des dérivés **NDI-DTY**. La cristallinité du film de **NDI2OD-DTY** par rapport à **NDI2HD-DTY** étant tout de même meilleure, elle est responsable, d'après les auteurs des meilleures performances du premier.

En considérant que les longueurs après l'embranchement des chaînes alkyles des dérivés **NDI2HD-DTY**, **NDI3HU-DTY** et **NDI4HD-DTY** sont similaires, les différences de mobilité obtenues pour ces molécules proviennent, d'après les auteurs, des changements minimes de la position du point de

branchement de la chaîne alkyle. Cette position a notamment une forte influence sur la taille des grains au sein du film, menant pour le dérivé **NDI3HU-DTY** à une mobilité moyenne à l'air de $3,03 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces travaux montrent donc l'importance des chaînes alkyles utilisées sur la morphologie du film et l'empilement moléculaire, et donc sur les propriétés de transport de charge.

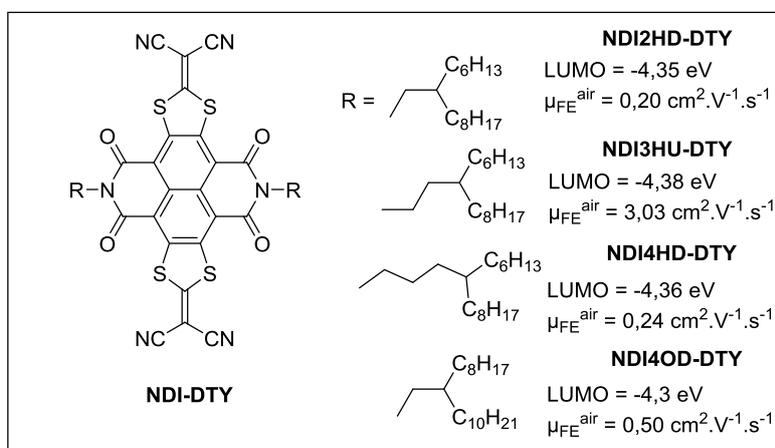


Figure 44 : Dérivés NDI présentant un corps étendu

Cette revue avait pour but d'expliquer à l'aide d'une série de dérivés modèles, les naphthalènes diimides, les différentes stratégies mises en place afin d'améliorer les performances des OFETs de type n.

Il est important avant de conclure de préciser que la comparaison des performances de deux molécules différentes provenant de travaux différents est complexe et sujette à caution. En effet, des paramètres difficilement reproductibles d'un laboratoire à l'autre, tel que le contrôle de la vitesse d'évaporation du film mince peuvent entraîner de fortes disparités de performances. C'est pourquoi la conclusion qui suit s'attachera à mettre en évidence des tendances et non des faits arrêtés.

Nous avons donc montré que la diminution de la LUMO, participant au mécanisme énergétique permettant l'amélioration des performances et la stabilité à l'air des OFETs de type n était une stratégie s'avérant incomplète, surtout si elle se fait au détriment de l'empilement intermoléculaire. En effet, bien qu'il soit important d'avoir une LUMO adaptée à l'injection d'électrons et à l'inertie des espèces réduites à la réduction de l'eau, une LUMO la plus basse possible n'est pas forcément synonyme de transistors performants comme le montrent les travaux de Jones *et al* sur **NDTICN** et **NDTICN₂**.⁷⁴ De plus, il est important de noter que la mesure précise de la LUMO est également très difficile. La plupart du temps, ces mesures sont faites en solution et non en film mince comme dans un OFET. En outre, les mesures en solution ne sont pas triviales.

L'ingénierie effectuée sur l'empilement intermoléculaire, participant au blocage des espèces H_2O hors du canal de conduction et s'appuyant sur un mécanisme cinétique est, elle, primordiale. En effet, à chaque fois qu'un meilleur empilement intermoléculaire est observé, de meilleures performances sont obtenues.^{72,78,80-84}

L'ensemble des valeurs relatives aux OSC dérivés des NDI utilisés dans des OFETs de type n (LUMO, mobilité, structure des dispositifs) est rassemblé dans le tableau suivant.

Tableau 1 : Résumé des données bibliographiques relatives aux SCO de type n dérivés du naphthalène-diimide

Molécule	LUMO (eV)	μ_{FE}^{air} (cm ² .V ⁻¹ s ⁻¹)	Structure des dispositifs étudiés [nature du dépôt, structure, Grille/diélectrique, drain et source]	Référence
Ingénierie sur la LUMO – Mécanisme Energétique				
NDI₈CN	-4,2	2,8.10 ⁻⁴	TCBG [Evap, TCBG, Si/SiO ₂ , Au]	2007 ⁷⁴
NDI₈CN₂	-4,5	0,11	-	-
Ingénierie sur l'empilement moléculaire - Mécanisme cinétique				
Ingénierie des chaines alkyles				
C₆NDI	nd	nd	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ , Au]	2008 ⁷⁸
CyNDI	nd	0,41	-	-
Ingénierie des chaines fluoroalkyles				
CH₂C₇F₁₅NDI	nd	0,1	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ , Au]	2000 ⁸⁰
CH₂C₈F₁₇NDI	3,82	0,17	[Evap, TCBG, Si/ SiO ₂ , Au]	2010 ⁸¹
(CH₂)₃C₈F₁₇NDI	-3,71	0,7	-	-
C₂H₄PhC₂H₄C₈F₁₇NDI	nd	0,35	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ -O-SAM, Au]	2008 ⁸²
C₂H₄Ph(CF₃)₂NDI	-4,04	0,15	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ -F-SAM, Au]	-
Effet conjoint des mécanismes cinétique et énergétique				
Ajout de groupements électroattracteurs de chaines fluoroalkyles				
CH₂C₃F₇NDICl₂	-4,01	0,75	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ , Au]	2010 ⁸⁴
CH₂C₃F₇NDICl₄	-4,13	0,019	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ , Au]	-
CH₂C₄F₉NDICl₂	-4,01	1,32	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ -OTS, Au]	-
CH₂C₄F₉NDICl₄	-4,14	0,036	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ -OTS, Au]	-
Extension du corps π -conjugué par hétérocycles soufrés				
C₈NDTI	-4,0	0,032	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ -ODTS, Au]	2015 ⁷¹
C₈NDTICl₂	-4,1	0,49	[Evap, TCBG, Si/SiO ₂ -ODTS, Au]	-
Extension du corps π -conjugué par hétérocycles soufrés et ingénierie des chaines alkyles				
NDI2HD-DTY	-4,35	0,20	[Spin, BCBG, Si/SiO ₂ -OTS, Au]	2013 ⁶³
NDI3HU-DT	-4,38	3,03	[Spin, BCBG, Si/SiO ₂ -OTS, Au]	-
NDI2OD-DTY	-4,36	0,24	[Spin, BCBG, Si/SiO ₂ -OTS, Au]	-
NDI4HD-DTY	-4,3	0,50	[Spin, BCBG, Si/SiO ₂ -OTS, Au]	-

nd : non déterminé

2.3 Oligoarylènes pontés : oligophénylènes pontés et oligothiophènes pontés

Dans cette seconde partie relative aux SCOs de type n d'architecture oligoarylène ponté, j'ai choisi de présenter dans un premier temps les oligophénylènes pontés qui sont une spécialité de l'équipe Rault-Poriel puis dans un second temps les oligothiophènes pontés dans lesquels se retrouvent les indacénodithiophènes, composés auxquels je me suis intéressé dans mes travaux de thèse.

2.3.1 Oligophénylènes pontés

Les polyphénylènes et oligophénylènes pontés ont été très étudiés depuis une trentaine d'années et sont une classe importante de molécules utilisées en électronique organique.^{87,88} Le plus petit oligophénylène ponté est le fluorène qui est issu du biphenyle (Figure 45). Ces oligomères et ces polymères sont nombreux du fait de la possibilité de varier les groupements R_1 et R_2 sur le pont (nommé carbone 9 du fluorène) et leurs propriétés physicochimiques ont été très étudiées. Le polydihexylfluorène ($R_1=R_2$ =hexyl) et le polydioctylfluorènes ($R_1=R_2$ =octyl) ont été des matériaux phares en tant que couche active émettrice de lumière bleue dans les OLEDs mais ont aussi été très étudiés afin de comprendre l'instabilité de cette lumière d'émission qui devient rapidement verte au cours du fonctionnement des dispositifs.⁸⁹⁻⁹²

La seconde famille d'oligophénylènes pontés très étudiée dans la littérature et spécialement dans le groupe dans lequel j'ai effectué mon doctorat dérive de terphényles pontés. Ce sont les dihydroindéno-fluorènes (IF).⁹³⁻¹⁰¹ Nous verrons plus bas qu'ils peuvent exister sous cinq formes isomériques différentes conduisant à des molécules à propriétés modulables en fonction de leur géométrie.

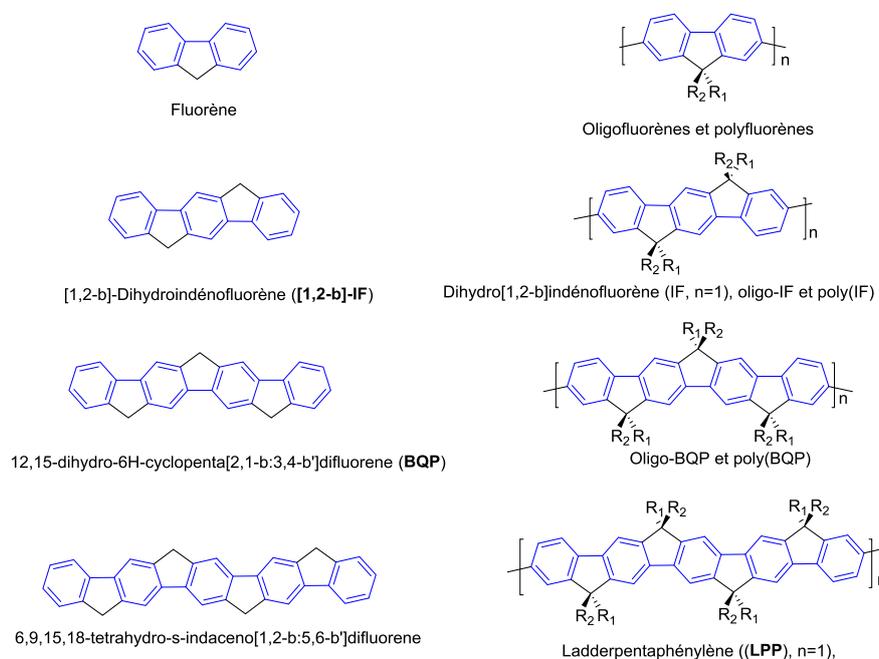


Figure 45 : Schéma général d'oligophénylènes pontés

Les quaterphényles pontés (Bridge Quaterphenylene, **BQP**) (Figure 45) ont été moins étudiés que les pentaphénylènes en échelle (Ladder Pentaphenylene **LPP**) qui sont eux aussi de bons émetteurs bleus.^{93,102} Pour tous ces dérivés, la présence d'un, deux voire quatre ponts liants les unités phényles est la porte ouverte à de multiples possibilités de substitutions et si les groupements R_1/R_2 sont souvent des chaînes alkyles pour des raisons de solubilité, il est aussi possible d'utiliser le pont pour modifier structurellement ces molécules et donc leurs propriétés. Nous reviendrons sur nombre de ces possibilités au cours de ce manuscrit.

Comme le montre la Figure 46, les dihydroindénofluorènes (IF) sont donc des terphényles pontés et peuvent être dérivés du *para*-terphényle (en bleu), du *mé*ta-terphényle (en vert) ou de l'*ortho*-terphényle (en rouge). Concernant les dérivés des *para*- et *mé*ta-terphényles, les deux ponts peuvent être situés de part et d'autre du corps IF (géométrie *anti*) ou du même côté de ce dernier (géométrie *syn*) et il y a donc deux isomères IF dérivés du *para*-terphényle et deux isomères IF dérivés du *mé*ta-terphényle. L'IF dérivé de l'*ortho* terphényl est unique. Il existe donc cinq isomères de dihydroindénofluorène et les études menées dans le groupe ont montré les relations entre les propriétés de ces différents isomères et leurs architectures liées à la longueur de conjugaison du corps aromatiques et à la position et à la nature des ponts.^{98,100,103} L'influence de l'isomérisie de position sur les propriétés des molécules et les performances des dispositifs est aujourd'hui une spécialité de l'équipe.

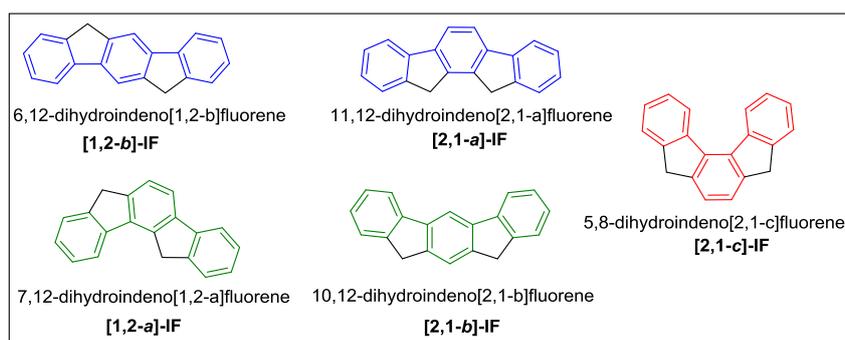


Figure 46 : Structure des cinq isomères dihydroindénofluorènes (DHIF)

La présence de deux ponts méthylènes sur les dihydroindénofluorènes ouvre la possibilité à des substitutions diverses et peut permettre, via l'incorporation de groupements divers (tels que des groupements électro-donneurs ou électro-attracteurs), de contrôler les niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) et de moduler les propriétés électroniques de ces molécules. La plateforme dihydroindénofluorène est donc elle aussi très intéressante pour la synthèse de molécules dédiées aux différents domaines de l'électronique organique. Notre équipe y a beaucoup travaillé et a ouvert la voie à de nombreux SCO à corps central dihydroindénofluorène.

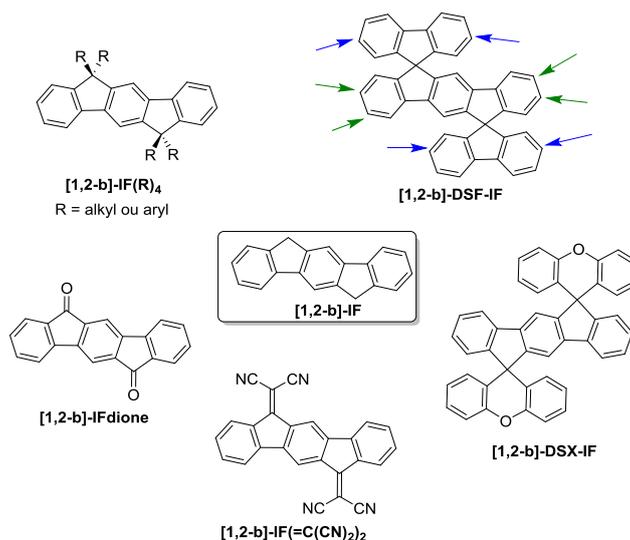


Figure 47 : Exemples de dérivés DHIF et IF^{98-100,104}

A titre d'exemple en se focalisant tout d'abord sur la plateforme [1,2-*b*]-IF, la littérature rapporte des études de plus d'une trentaine de molécules. Les premiers travaux rapportant le [1,2-*b*]-IF datent des années 1950¹⁰⁵, mais ce n'est que dans les années 2000 que l'équipe de Müllen a fait de cette molécule un matériau clé de l'électronique organique.⁸⁷ Depuis, beaucoup de travaux ont été réalisés sur des SCO synthétisés autour du squelette de dihydroindéno[1,2-*b*]fluorène dans différents domaines, allant des OLEDs fluorescentes^{104,106-111} et phosphorescentes^{88,96,98,112,113} aux OPV¹¹⁴ et bien sûr aux OFETs.¹¹⁴⁻¹¹⁷ La Figure 47 présente quelques exemples de dérivés du [1,2-*b*]-IF tels que les tetraalkyl-IF ou tetraaryl-IF, le DiSpiroXanthène-IF (**DSX-IF**), les DiSpiroFluorene-IF à substituants variables sur les deux unités fluorène (flèches bleues) et/ou sur le cœur IF (flèches vertes), ou encore l'indénofluorènedione (**[1,2-*b*]-IFdione**) et l'indénofluorène dicyanovinylène (**[1,2-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂**).

Les oligophénylènes pontés à plus de 4 unités phényle : **LQP** et **LPP** sont moins nombreux dans la littérature. Le groupe Rault-Poriel s'est toutefois intéressé au **LPP**¹⁰² et à ses dérivés **DSF-LPP**⁹³ et **DSX-LPP**¹¹⁸ (Figure 48) comme molécules émettrices de couleur bleue dans les OLEDs. Tous ces dérivés ont été synthétisés à partir de la dicétone **LPP(=O)₂** et cette brique de base a aussi été utilisée pour préparer le **LPP(=C(CN)₂)₂** (Figure 48), SCO de type n qui a été utilisé comme couche active dans une OFET avec des performances faibles qui seront décrites plus bas.⁹⁴ Cette molécule est le premier exemple de matériaux transporteurs d'électrons étudié dans l'équipe et est à l'origine des travaux que j'ai ensuite menés.

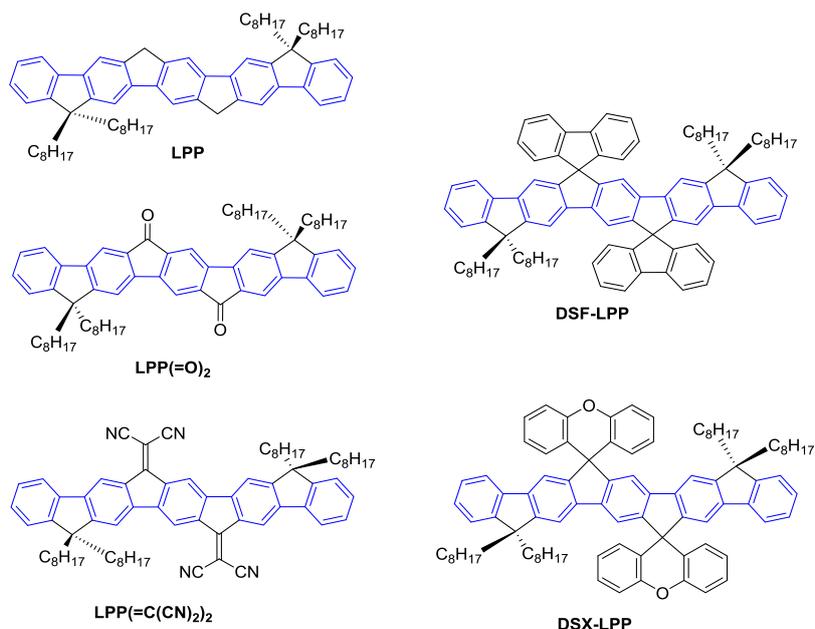


Figure 48 : Dérivés du Ladder-pentaphénylène (LPP).

L'utilisation des dérivés oligophénylènes pontés comme matériaux actifs dans des OFETs est jusqu'à présent assez restreinte.

On peut tout d'abord citer les travaux de Komatsu *et al*¹¹⁹ portant sur le dérivé **F₈-I₂-[1,2-*b*]-IF(=O)₂** (Figure 49). Ces travaux ont permis la réalisation d'OFETs présentant une mobilité sous vide de $2,93 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et à l'air de $6,08 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On peut également citer les travaux de Park *et al*¹²⁰ qui ont fabriqué des OFETs de haute performances à l'aide des composés **F₂-[1,2-*b*]-IF(=O)₂** et **F₆-[1,2-*b*]-IF(=O)₂** (Figure 49) présentant respectivement des LUMOs en solution de -3,43 eV et -3,53 eV. Ces dispositifs ont en effet montré une mobilité sous vide de $0,14 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $0,16 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. Après 40 heures de stockage à l'air, les dispositifs à base de **F₂-[1,2-*b*]-IF(=O)₂** ne présentait plus de mobilité à effet de champs quand ceux à base de **F₆-[1,2-*b*]-IF(=O)₂** conservait une mobilité de $0,07 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, cette valeur n'évoluant d'ailleurs presque pas après 3 mois en présence d'air.

On peut aussi citer les travaux de Usta *et al*¹²¹ notamment, portant sur le composé **TIDFMT**, dérivé du corps indéno[1,2-*b*]fluorène et présentant deux ponts dicyanovinylènes et substitué en ses extrémités par deux thiophènes liés à des chaînes dodécyles (Figure 49). Les performances des OFETs réalisés à partir de ce composé, présentant une LUMO de -4,32 eV se sont avérées stables après cinq mois sous atmosphère ambiante, avec une mobilité à effet de champs allant jusqu'à $0,16 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

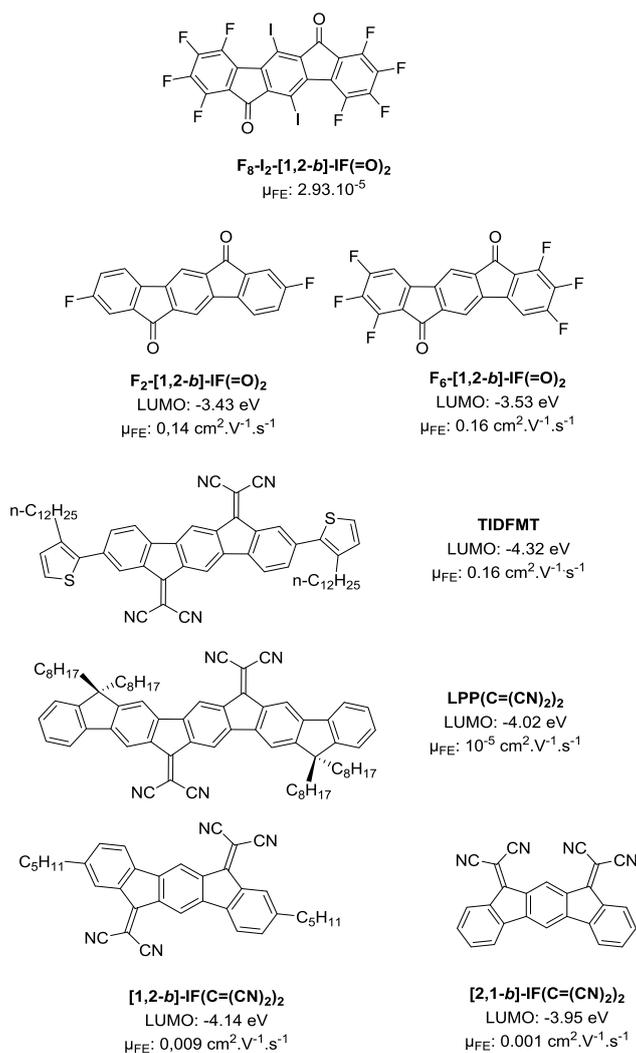


Figure 49 : Dérivé oligophénylènes pontés utilisés en OFETs de type n^{94,99,120,122,123}

Les premiers travaux de l'équipe concernant les OFETs de type n ont porté sur un corps plus étendu, le **LPP(=C(CN)₂)₂** (Figure 49) comportant cinq unités phényles pontées, quatre unités octyles pour des questions de solubilité et d'aide à l'empilement et deux groupements dicyanovinylènes sur les deux ponts centraux du pentaphénylène. Ces premiers travaux ont été l'occasion de démarrer une collaboration entre l'ISCR et l'IETR qui s'est développée et a pu prendre de l'ampleur me permettant de présenter mes travaux de thèse. Avec une LUMO assez basse pour espérer une bonne stabilité à l'air, les mobilités mesurées sont restées très modestes (10⁻⁵ cm². V⁻¹. s⁻¹).⁹⁴

Une autre série d'OFETs de type n a ensuite été testée avec comme couche active le **[2,1-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂**. Dans ces travaux, ce composé présentant une LUMO de -3,95 eV a permis la fabrication d'OFETs présentant une mobilité de l'ordre de 10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹ sous atmosphère inerte soit cent fois supérieure à celle mesurée avec le dérivé **LPP(=C(CN)₂)₂**. Ces dispositifs furent utilisés dans des circuits de type pseudo CMOS inverseurs, démontrant ainsi la possibilité de les utiliser en condition de polarisation réelle.⁹⁹

Enfin, le dérivé **[1,2-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂**, substitué avec des groupements pentyle a été également synthétisé dans notre équipe et testé en tant que couche active d'OFETs de type n au cours des travaux de thèse de Sarah Bébiche à l'IETR.²⁶ Cette molécule a ainsi permis la fabrication d'OFETs présentant une mobilité de l'ordre de 10⁻² cm².V⁻¹.s⁻¹ sous atmosphère inerte, soit 10 fois supérieure à celle

mesurée avec le dérivé **[2,1-b]-IF(=C(CN)₂)₂**. Ces meilleures performances peuvent être expliquées d'après les travaux de Sarah Bébiche par une meilleure organisation de la couche semiconductrice en raison d'une meilleure planéité du dérivé **[2,1-b]-IF(=C(CN)₂)₂** comparé au dérivé **[1,2-b]-IF(=C(CN)₂)₂**.

Comme nous l'avons vu lors de l'étude bibliographique portant sur les dérivés NDI, l'incorporation d'atomes de soufre au sein de molécules s'avère extrêmement bénéfique pour l'organisation intermoléculaire de ces dernières à l'état solide et donc pour les performances des dispositifs. C'est pourquoi la dernière partie de cette revue bibliographique portera sur un type de composés proche des Indénofluorènes et autour desquels j'ai effectué mes travaux : les Indacénodithiophènes (**IDT**).

2.3.2 Indacénodithiophènes

Les dérivés dihydro-indacénodithiophènes sont des molécules conjuguées pentacycliques donneuses d'électrons, particulièrement utilisées comme monomères pour la synthèse de polymères semi-conducteurs à faible gap utilisés dans le domaine du photovoltaïque.¹²⁴⁻¹³¹ Ils sont composés d'un cycle phényle central lié à deux thiophènes dont les positions l'une par rapport à l'autre peuvent varier comme pour les dérivés IF. Bien qu'il puisse aussi exister théoriquement plusieurs isomères de dihydro-indacénodithiophène, la littérature n'a jusqu'à présent rapporté que la synthèse de dérivés issus de deux d'entre eux (Figure 50) : le **4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene** (*para*-IDT) et le **4,6-dihydro-s-indaceno[1,2-b:7,6-b']dithiophene** (*mé*ta-IDT), les composés issus du premier étant beaucoup plus courant dans la littérature que ceux issus du second, une seule publication, en dehors des travaux de cette thèse, traitant de leur synthèse ayant pu être trouvée dans la littérature à ce jour.¹³²

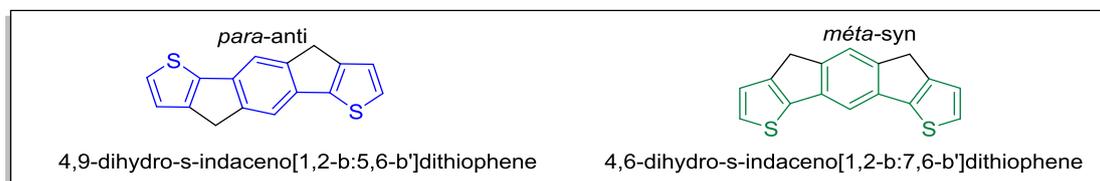


Figure 50 : Structures de deux isomères de dihydro-indacénodithiophène

La plupart de ces molécules et de leurs dérivés (oligomère/polymère) sont utilisées dans des applications pour le photovoltaïque. En effet, ces composés présentent une structure aromatique très plane favorisant les interactions π - π intermoléculaires¹³³ renforcées par la présence des atomes de soufre, permettant d'obtenir une excellente organisation intermoléculaire à l'état solide.¹²⁷ Ces interactions π - π intermoléculaires s'expliquent par la polarisation plus facile des atomes de soufre comparée aux atomes de carbone, ce qui a pour conséquence pour les thiophènes de moins retenir les électrons par rapport aux cycles aromatiques purement carbonés et donc de renforcer les interactions π - π intermoléculaires.^{134,135}

Les dérivés dihydro-indacénodithiophènes sont des molécules donneuses d'électrons, rendant de fait leur utilisation en OFETs de type n non envisageable en l'état. Il est cependant possible de modifier cet état de fait. En effet, les niveaux et la distribution des orbitales frontières HOMO et LUMO de ces dérivés, dont dépendent leur caractère donneur ou accepteur, sont aisément modifiables par l'ajout sur les ponts méthylènes de groupements aromatiques qui améliorent la protection stérique ou par l'ajout de groupements électroattracteurs qui ont, eux, un effet sur la densité électronique de l'unité IDT¹²⁷.

Comme pour les dérivés Indénofluorènes et NDI, l'ajout de chaînes alkyles ou fluoroalkyles sur les positions libres des thiophènes permet un contrôle fin de l'équilibre entre la solubilité de ces dérivés et leur bonne organisation intermoléculaire à l'état solide. Enfin, on peut noter que dans certains travaux, ces positions ont également été substituées par des groupements électroattracteurs afin de diminuer l'énergie de la LUMO et rendre ces dérivés utilisables en OFETs de type n.¹³⁶

Il n'existe que peu d'exemples dans la littérature de l'utilisation de dérivés d'indacénodithiophènes pour la fabrication d'OFETs.¹³⁷⁻¹³⁹

A propos des OFETs de type p, on peut notamment citer les travaux de Bronstein *et al*¹³⁹ portant sur l'utilisation dans la couche active d'un polymère d'**indacénodithiophène-benzothiadiazole (IDT-BT)** (Figure 51), qui ont permis la fabrication d'OFETs présentant une mobilité de trous maximale de $1,2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce polymère fut également étudié par Zhang *et al*¹³⁷, en parallèle d'un polymère d'**indacénodithiophène-thiénothiophène (IDT-TT)** (Figure 51), les OFETs à base de ces derniers ayant montré respectivement des mobilités moyenne de $1,0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $0,15 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

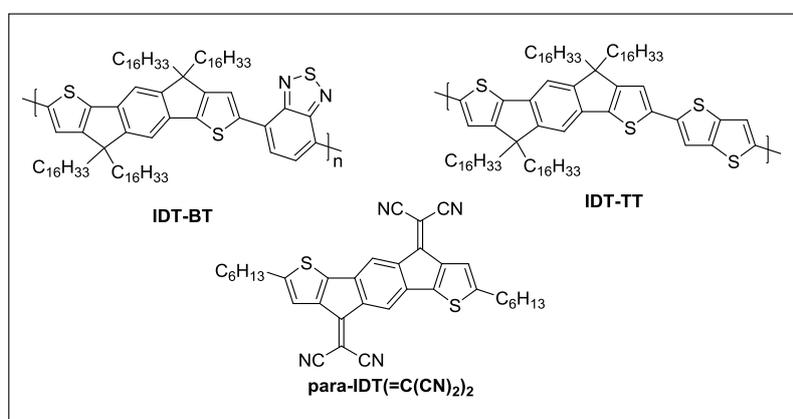


Figure 51 : Polymères de indacénodithiophène-benzothiadiazole et indacénodithiophène-thiénothiophène

A propos des OFETs de type n, on peut citer les travaux de Tian *et al*¹³⁸ dans lesquels sont rapportés la synthèse, la caractérisation physicochimique et la fabrication d'OFETs de type n à partir de **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, qui présente une LUMO à $-4,07 \text{ eV}$ (Figure 51).

Ici, une mobilité maximale de $0,33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sous atmosphère ambiante est rapportée. Ces excellentes performances sont d'après les auteurs dues à la profondeur de la LUMO de la molécule, ainsi qu'à l'empilement unidimensionnel π - π formé par les molécules à l'état solide, présentant un large recouvrement orbitalaire entre molécules voisines.

C'est suite à ces performances élevées que mes encadrants ont choisi de s'engager dans la synthèse, l'études des propriétés physico-chimiques et l'utilisation en OFETs de type n de cette molécule et de son isomère de position **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** ainsi que d'autres dérivés IDT, et de développer une étude de la relation structure-propriétés des isomères *para* et *méta*-IDT, qui sera présentée chapitre 2 et chapitre 3.

3 Bibliographie du chapitre

- (1) Thornton, S. T.; Rex, A. F. In *Modern Physics: For Scientists and Engineers - 4th Edition*; CENGAGE Learning; p 398.
- (2) Shirakawa, H.; Louis, J.; Macdiarmid, A. G. *J. C. S. Chem. Comm* **1977**, No. 578, 578–580.
- (3) https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/.
- (4) <http://www.lg.com/fr>.
- (5) <https://www.sony.fr>.
- (6) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **1954**, 25 (5), 676–677.
- (7) https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1956/.
- (8) Tanenbaum, M.; Valdes, L. B.; Buehler, E.; Hannay, N. B. *J. Appl. Phys.* **1955**, 26 (6), 686–692.
- (9) Koezuka, H.; Tsumura, a.; Ando, T. *Synth. Met.* **1987**, 18 (1–3), 699–704.
- (10) Amin, A. Y.; Khassanov, A.; Reuter, K.; Meyer-Friedrichsen, T.; Halik, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (40), 16548–16550.
- (11) Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 1–9.
- (12) Li, J.; Zhao, Y.; Tan, H. S.; Guo, Y.; Di, C.-A.; Yu, G.; Liu, Y.; Lin, M.; Lim, S. H.; Zhou, Y.; Su, H.; Ong, B. S. *Sci. Rep.* **2012**, 2, 1–9.
- (13) Kang, I.; Yun, H.; Chung, D. S.; Kwon, S.; Kim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 14896–14899.
- (14) Lide, D. R. In *Handbook of Chemistry and Physics - 84th Edition*; CRC, 2003; p 59.
- (15) Bredas, J.-L.; Marder, S. R. *Materials and Energy - Vol. 7 - Basic concepts*.
- (16) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, 16 (23), 4436–4451.
- (17) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 28.
- (18) Boudinet, D.; Benwadih, M.; Verilhac, J.; Vito, E. De; Serbutoviez, C.; Horowitz, G.; Facchetti, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9968–9971.
- (19) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 29.
- (20) Hwang, D. K.; Fuentes-Hernandez, C.; Kim, J.; Potscavage, W. J.; Kim, S. J.; Kippelen, B. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (10), 1293–1298.
- (21) Wilk, G. D.; Wallace, R. M.; Anthony, J. M. *J. Appl. Phys.* **2001**, 89 (10), 5243–5275.
- (22) Chen, F. C.; Chu, C. W.; He, J.; Yang, Y.; Lin, J. L. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85 (15), 3295–3297.
- (23) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 56.
- (24) Facchetti, A.; Yoon, M.-H.; Marks, T. J. *Adv. Mater.* **2005**, 17 (14), 1705–1725.

- (25) Verploegen, E.; Sokolov, A. N.; Akgun, B.; Satija, S. K.; Wei, P.; Kim, D.; Kapelewski, M. T.; Bao, Z.; Toney, M. F. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (24), 5018–5022.
- (26) Bebiche, S. OTFTs de type N à base de semi-conducteurs π -conjugués : Fabrication, performance et stabilité, Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 le 6 novembre 2015.
- (27) Panzer, M. J.; Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Panzer, M. J.; Newman, C. R.; Frisbie, C. D. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 103503–103505.
- (28) Panzer, M. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6960–6961.
- (29) Kim, S. H.; Hong, K.; Xie, W.; Lee, K. H.; Zhang, S.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (13), 1822–1846.
- (30) Cho, J. H. O.; Lee, J.; Xia, Y. U.; Kim, B.; He, Y.; Renn, M. J.; Lodge, T. P.; Frisbie, C. D. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (11), 900–906.
- (31) Padma, N.; Sen, S.; Sawant, S. N.; Tokas, R. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2013**, *46*, 325104–325113.
- (32) Halik, M.; Klauk, H.; Zschieschang, U.; Maisch, S.; Effenberger, F.; Dehm, C.; Schu, M.; Brunnbauer, M.; Stellacci, F. *Nature* **2004**, *431*, 963–966.
- (33) Collet, J.; Tharaud, O.; Chapoton, A.; Vuillaume, D. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76* (14), 1941–1943.
- (34) Hwang, D. K.; Kim, C. S.; Choi, J. M.; Lee, K.; Park, J. H.; Kim, E.; Baik, H. K.; Kim, J. H.; Im, S. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (17), 2299–2303.
- (35) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 62.
- (36) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 64.
- (37) Quinn, J.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8654–8681.
- (38) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 31.
- (39) Roberts, M. E.; Mannsfeld, S. C. B.; Reinecke, B. N.; Knoll, W.; Bao, Z.; Mainz, D.-; March, R. V.; Re, V.; Recci, M.; April, V. *Chem. Mater.* **2009**, *20* (5), 2292–2299.
- (40) Ito, Y.; Virkar, A. A.; Mannsfeld, S.; Oh, J. H.; Toney, M.; Locklin, J.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (26), 9396–9404.
- (41) Chung, Y.; Verploegen, E.; Vailionis, A.; Sun, Y.; Nishi, Y.; Murmann, B.; Bao, Z. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1161–1165.
- (42) Virkar, B. A.; Mannsfeld, S.; Oh, J. H.; Toney, M. F.; Tan, H.; Liu, G.; Scott, J. C.; Miller, R.; Bao, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *95120*, 1962–1970.
- (43) Lee, W. Y.; Mei, J.; Bao, Z. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Fundamental Aspects of Materials and Applications*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 53.
- (44) Chua, L.; Zaumseil, J.; Chang, J.; Ou, E. C. *Nature* **2005**, *434*, 194–199.
- (45) Kobayashi, S.; Nishikawa, T.; Takenobu, T.; Mori, S.; Shimoda, T.; Mitani, T.; Shimotani, H.; Yoshimoto, N.; Ogawa, S.; Iwasa, Y. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 317–322.
- (46) Yan, Y.; She, X. J.; Zhu, H.; Wang, S. D. *Org. Electron.* **2011**, *12* (5), 823–826.
- (47) Ahmed, R.; Simbrunner, C. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2014**, *117*, 2235–2240.

- (48) Richards, T.; Sirringhaus, H. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 23512–23514.
- (49) Robin, M.; Harnois, M.; Molard, Y.; Jacques, E. *Org. Electron.* **2016**, *39*, 214–221.
- (50) Xie, W.; Menke, M. C.; Frisbie, C. D.; Russell, J. H. In *Materials and Energy - Vol. 7 - Basic concepts*; Marder, S. R., Bredas, J.-L., Eds.; World Scientific; p 254.
- (51) Podzorov, V.; Menard, E.; Borissov, A.; Kiryukhin, V.; Rogers, J. A.; Gershenson, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (8), 1–4.
- (52) Gao, X.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3099–3117.
- (53) Pu, J.; Li, L.-J.; Takenobu, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (29), 14996–15006.
- (54) Zhang, X. H.; Tiwari, S. P.; Kippelen, B. *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* **2009**, *10* (6), 1133–1140.
- (55) Ortiz, R. P.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Casado, J.; Zgierski, M. Z.; Kozaki, M.; Hernandez, V.; Lopez Navarrete, J. T. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (3), 386–394.
- (56) Gao, X.; Zhao, Z. *Sci. China Chem.* **2015**, *58* (6), 947–968.
- (57) Giri, G.; Verploegen, E.; Mannsfeld, S. C. B.; Atahan-Evrenk, S.; Kim, D. H.; Lee, S. Y.; Becerril, H. a.; Aspuru-Guzik, A.; Toney, M. F.; Bao, Z. *Nature* **2011**, *480* (7378), 504–508.
- (58) Kang, M. J.; Doi, I.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (10), 1222–1225.
- (59) Mori, T.; Nishimura, T.; Yamamoto, T.; Doi, I.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (37), 13900–13913.
- (60) Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A. L.; Zoombelt, A. P.; Mannsfeld, S. C. B.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M. F.; Huang, J.; Bao, Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005.
- (61) Liu, Z.; Zhang, G.; Cai, Z.; Chen, X.; Luo, H.; Li, Y.; Wang, J.; Zhang, D. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (40), 6965–6977.
- (62) Zhang, C.; Zang, Y.; Gann, E.; McNeill, C. R.; Zhu, X.; Di, C. A.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (46), 16176–16184.
- (63) Zhang, F.; Hu, Y.; Schuettfort, T.; Di, C. A.; Gao, X.; McNeill, C. R.; Thomsen, L.; Mannsfeld, S. C. B.; Yuan, W.; Sirringhaus, H.; Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (6), 2338–2349.
- (64) Sirringhaus, H. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (9), 1319–1335.
- (65) Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2208–2267.
- (66) de Leeuw, D. M.; Simenon, M. M. J.; Brown, a. R.; Einerhand, R. E. F. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 53–59.
- (67) Kulkarni, A.; Tonzola, C.; Babel, A.; Jenekhe, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556–4573.
- (68) Suraru, S. L.; Würthner, F. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (29), 7428–7448.
- (69) Kobaisi, M. Al; Bhosale, S. V.; Latham, K.; Raynor, A. M.; Bhosale, S. V. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 11685–11796.
- (70) Würthner, F.; Ahmed, S.; Thalacker, C.; Debaerdemaeker, T. *Chem. - A Eur. J.* **2002**, *8* (20), 4742–4750.
- (71) Nakano, M.; Osaka, I.; Hashizume, D.; Takimiya, K. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (18), 6418–6425.

- (72) Fukutomi, Y.; Nakano, M.; Hu, J.-Y.; Osaka, I.; Takimiya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (31), 11445–11448.
- (73) Röger, C.; Würthner, F. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (21), 8070–8075.
- (74) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (49), 15259–15278.
- (75) Glo, F.; Petritz, A.; Karner, E.; Bojdys, M. J.; Stadlober, B.; Fro, J.; Unterlass, M. M. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2603–2610.
- (76) Chang, J.; Ye, Q.; Huang, K. W.; Zhang, J.; Chen, Z. K.; Wu, J.; Chi, C. *Org. Lett.* **2012**, *14* (12), 2964–2967.
- (77) Jones, B. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R.; Jones, B. A.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (11), 2703–2705.
- (78) Shukla, D.; Nelson, S. F.; Freeman, D. C.; Rajeswaran, M.; Ahearn, W. G.; Meyer, D. M.; Carey, J. T. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (24), 7486–7491.
- (79) Horowitz, G.; Hajlaoui, M. E. *Synth. Met.* **2001**, *122*, 185–189.
- (80) Katz, H. E.; Lovinger, a. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.-Y.; Dodabalapur, A. *Nature* **2000**, *404* (6777), 478–481.
- (81) Byung, B.; Jung, J.; Lee, K.; Sun, J.; Andreou, A. G.; Katz, H. E. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2930–2944.
- (82) See, K. C.; Landis, C.; Sarjeant, A.; Katz, H. E. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (3), 3609–3616.
- (83) Jung, Y.; Baeg, K.; Kim, D.; Someya, T.; Young, S. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2117–2121.
- (84) Hak, J.; Sabin-Lucian, S.; Lee, W. Y.; Könemann, M.; Höffken, H. W.; Röger, C.; Schmidt, R.; Chung, Y.; Chen, W. C.; Würthner, F.; Bao, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (13), 2148–2156.
- (85) Hu, Y.; Gao, X.; Di, C. A.; Yang, X.; Zhang, F.; Liu, Y.; Li, H.; Zhu, D. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (5), 1204–1215.
- (86) Yuan, Z.; Ma, Y.; Geßner, T.; Li, M.; Chen, L.; Eustachi, M.; Weitz, R. T.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2016**, *18* (3), 456–459.
- (87) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1676–1702.
- (88) Chi, L.; Hung, W.; Chiu, H.; Wong, K. *Chem. Commun.* **2009**, 3892–3894.
- (89) Tian, H.; Wang, J.; Shi, J.; Yan, D.; Wang, L.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3026–3033.
- (90) Koshiba, Y.; Kato, T.; Misaki, M.; Ishida, K.; Torii, M.; Kato, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2010**, *49*, 01AE13.
- (91) Huang, J.; Zhao, Y.; Xunlei, D.; Hui, J.; Bo, J.; Jiannian, Y. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2170–2177.
- (92) Tan, X.; Park, J. M.; Ma, J. Y.; Kim, Y. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 1396–1400.
- (93) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (36), 11328–11342.
- (94) Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3292–3302.

- (95) Poriel, C.; Barrière, F.; Thirion, D.; Rault-Berthelot, J. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (48), 13304–13307.
- (96) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (36), 10055–10069.
- (97) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (3), 886–898.
- (98) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176–1180.
- (99) Romain, M.; Chevrier, M.; Bebiche, S.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (22), 5742–5753.
- (100) Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (52), 14147–14151.
- (101) Thirion, D.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (46), 13646–13658.
- (102) Cocherel, N.; Poriel, C.; Jeannin, O.; Yassin, A.; Rault-Berthelot, J. *Dye. Pigment.* **2009**, *83* (3), 339–347.
- (103) Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (26), 9426–9439.
- (104) Cocherel, N.; Poriel, C.; Vignau, L.; Bergamini, J. F.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2010**, *12* (3), 452–455.
- (105) Deuschel, W. *Helv. Chim. Acta* **1951**, *34*, 2403–2416.
- (106) Park, Y.; Lee, J.; Jung, H.; Liu, S.; Lin, Y.; Chen, L.; Wu, C.; Park, J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5930–5936.
- (107) Thirion, D.; Vignau, L.; Poriel, C. *Org. Lett.* **2011**, *13* (16), 4418–4421.
- (108) Marsitzky, B. D.; Scott, J. C.; Chen, J.; Lee, V. Y.; Miller, R. D.; Setayesh, S.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (14), 1096–1099.
- (109) Jacob, J.; Zhang, J.; Grimsdale, A. C.; Mu, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240–8245.
- (110) Grimsdale, A. C.; Chan, K. L.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897–1091.
- (111) Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7149–7157.
- (112) Thiery, S.; Tondelier, D.; Declairieux, C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 5790–5805.
- (113) Romain, M.; Tondelier, D.; Jeannin, O.; Geffroy, B.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (37), 9701–9714.
- (114) Zheng, Q.; Jung, B. J.; Sun, J.; Katz, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5394–5404.
- (115) Zhang, W.; Smith, J.; Hamilton, R.; Heeney, M.; Kirkpatrick, J.; Song, K.; Watkins, S. E.; Anthopoulos, T.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10814–10815.
- (116) Chase, D. T.; Fix, A. G.; Kang, S. J.; Rose, B. D.; Weber, C. D.; Zhong, Y.; Zakharov, L. N.; Lonergan, M. C.; Nuckolls, C.; Haley, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10349–10352.

- (117) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroğlu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (15), 5586–5608.
- (118) Poriel, C.; Cocherel, N.; Rault-Berthelot, J.; Vignau, L.; Jeannin, O. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (45), 12631–12645.
- (119) Miyata, Y.; Minari, T.; Nemoto, T.; Isoda, S.; Komatsu, K. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5* (16), 2592–2598.
- (120) Park, Y.; Lee, J. S.; Kim, B. J.; Kim, B.; Lee, J.; Kim, D. H.; Oh, S.; Cho, H.; Park, J. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4038–4044.
- (121) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *3*, 8580–8581.
- (122) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (27), 8580–8581.
- (123) Nakagawa, T.; Kumaki, D.; Nishida, J.; Tokito, S.; Yamashita, Y.; February, R. V. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2615–2617.
- (124) Lin, Y.; Zhang, Z.; Bai, H.; Wang, J.; Yao, Y.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 610–616.
- (125) Yao, H.; Chen, Y.; Qin, Y.; Yu, R.; Cui, Y.; Yang, B.; Li, S.; Zhang, K.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8283–8287.
- (126) Wang, J.; Liu, K.; Yan, J.; Wu, Z.; Liu, F.; Xiao, F.; Chang, Z.; Wu, H.; Cao, Y.; Russell, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7687–7697.
- (127) Yongxi, L.; Minchao, G.; Zhe, P.; Bin, Z.; Xutong, Y.; Junwei, G.; Yu, C. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10798–10814.
- (128) Wang, W.; Zhao, B.; Wu, H.; Liu, S.; Liu, H.; Guo, Z. *Dye. Pigment.* **2017**, *145*, 345–353.
- (129) Tao, Q.; Xiao, M.; Zhu, M.; Shao, L.; Sui, Z.; Wang, P.; Huang, G.; Pei, Y.; Zhu, W.; Huang, F. *Dye. Pigment.* **2017**, *144*, 142–150.
- (130) Wang, J.; Liu, K.; Liu, S.; Liu, F.; Wu, H.; Cao, Y.; Russell, T. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 19998–20009.
- (131) Chang, C.; Jiang, B.; Li, Y.; Chen, C.; Cheng, C. *Dye. Pigment.* **2017**, *142*, 139–146.
- (132) Wong, K.; Chao, T.; Chi, L.; Chu, Y.; Balaiah, A. *Org. Lett.* **2006**, *8* (22), 5033–5036.
- (133) Yong, W.; Zhang, M.; Xin, X.; Li, Z.; Wu, Y.; Guo, X.; Yang, Z.; Hou, J. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (45), 14214–14220.
- (134) Lin, Y.; Zhao, F.; He, Q.; Huo, L.; Wu, Y.; Parker, T. C.; Ma, W.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhu, D.; Heeger, A. J.; Marder, S. R.; Zhan, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (14), 4955–4961.
- (135) Yao, H.; Ye, L.; Hou, J.; Jang, B.; Han, G.; Cui, Y.; Su, G. M.; Wang, C.; Gao, B.; Yu, R.; Zhang, H.; Yi, Y.; Woo, H. Y.; Ade, H.; Hou, J. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (1700254), 1–8.
- (136) Ko, E. Y.; Park, G. E.; Lee, J. H.; Kim, H. J.; Lee, D. H.; Ahn, H.; Uddin, M. A.; Woo, H. Y.; Cho, M. J.; Choi, D. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 8838–8847.
- (137) Zhang, W.; Smith, J.; Watkins, S. E.; Gysel, R.; Mcgehee, M.; Salleo, A.; Kirkpatrick, J.; Ashraf, S.; Anthopoulos, T.; Heeney, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11437–11439.
- (138) Tian, H.; Deng, Y.; Pan, F.; Huang, L.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (37), 7998–8004.

- (139) Bronstein, H.; Leem, D. S.; Hamilton, R.; Wuebkenberg, P.; King, S.; Zhang, W.; Ashraf, R. S.; Heeney, M.; Anthopoulos, T. D.; Mello, J. De; McCulloch, I. *Macromolecules* **2011**, *44* (17), 6649–6652.

Chapitre 2 : Dérivés $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$: Synthèse, caractérisation et fabrication de transistors de type n

Chapitre 2 : Dérivés $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$: Synthèse, caractérisation et fabrication de transistors de type n	61
1 Dérivés $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$	65
1.1 Investigations synthétiques	65
1.2 Etude des propriétés	69
1.2.1 Etude des propriétés électrochimiques	69
1.2.2 Calculs de modélisation moléculaire	72
1.2.3 Spectroscopie d'absorption	74
1.2.4 Propriétés d'auto-organisation	79
1.3 Applications en OFETs	83
1.3.1 Fabrication et structure des dispositifs classiques	83
1.3.2 Performances des dispositifs classiques	85
1.3.3 Modification de l'interface SCO/Electrode par greffage de DABT sur le drain et la source : Effet sur les performances	90
1.3.4 Etude de la stabilité au stress électrique des dispositifs avec et sans DABT	93
1.3.5 Etude de l'influence de la nature des SAMs sur les performances des OFETs	95
1.3.6 Effet de l'augmentation de l'épaisseur de la couche active et de la température de recuit sur les performances des OFETs	97
1.3.7 Fabrication et caractérisation d'OFETs sur substrats souples	101
1.3.8 Stabilité au stress électrique des dispositifs flexibles	103
2 Modification du groupement accepteur : les dérivés $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$	105
2.1 Synthèse	105
2.2 Etude des propriétés	106
2.2.1 Analyse comparée des spectres RMN ^1H des dérivés $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$	106
2.2.2 Etude des propriétés électrochimiques	108
2.2.3 Calculs de modélisation moléculaire	109
2.2.4 Spectroscopie d'absorption	111
2.2.5 Structures cristallographiques	112
2.2.6 Propriétés d'auto-organisation	115
2.3 Incorporation de <i>para</i> - $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ et de <i>mé</i> ta- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ dans des OFETs	117
3 Conclusion du chapitre	120
4 Bibliographie du chapitre	122

Comme nous l'avons vu à travers l'étude bibliographique présentée dans le chapitre 1, le SCO idéal utilisable comme couche active dans un OFET de type n efficace doit posséder :

- (i) Un squelette π -conjugué électro-déficient et favorisant un empilement π - π intermoléculaire assez dense permettant un transport d'électrons efficace,
- (ii) Un niveau de LUMO adapté au potentiel de la cathode afin de faciliter l'injection d'électrons et de stabiliser le transport de ces derniers,
- (iii) Des chaînes alkyles non conjuguées permettant un équilibre entre solubilité et une bonne cristallinité du matériau au sein d'un film mince.

Notre équipe a démarré depuis plusieurs années une collaboration avec le groupe du Dr. Emmanuel Jacques de l'IETR autour des OFETs de type n. Cette plateforme a été à l'origine de la mise en place de la plateforme d'électronique organique de l'IETR principalement au cours de la thèse de Sarah Bébiche.

La première molécule semi-conductrice étudiée a été le **LPP(=C(CN)₂)₂** préparé à l'ISCR lors de la thèse de Nicolas Cocherel (Figure 52, gauche). Elle possède une architecture en accord avec les prérequis définis plus haut, c'est-à-dire un squelette π -conjugué formé par un pentaphénylène ponté, électro-déficient du fait des deux groupements dicyanovinylènes et possède sur les ponts les plus externes quatre unités octyles non conjuguées pour aider à la solubilité et à la mise en forme des dispositifs. Les premiers OFETs de type n testés à l'IETR présentaient de faibles performances en termes de mobilité à effet de champ (10^{-5} cm².V⁻¹.s⁻¹) mais les caractéristiques de transfert montraient un comportement intéressant avec des courants de grille faibles, des pentes sous le seuil inférieures à 1 et les rapports I_{on}/I_{off} relativement élevés ($> 10^5$).¹ Ces premiers essais d'OFET de type n ont surtout permis d'étudier la stabilité électrique de la structure de dispositif choisie. En effet cette structure possède la particularité d'utiliser un isolant de grille organique, la résine photosensible SU-8 de chez Microchem. Les OFET à base de **LPP(=C(CN)₂)₂** présentaient toutefois une très forte instabilité électrique.

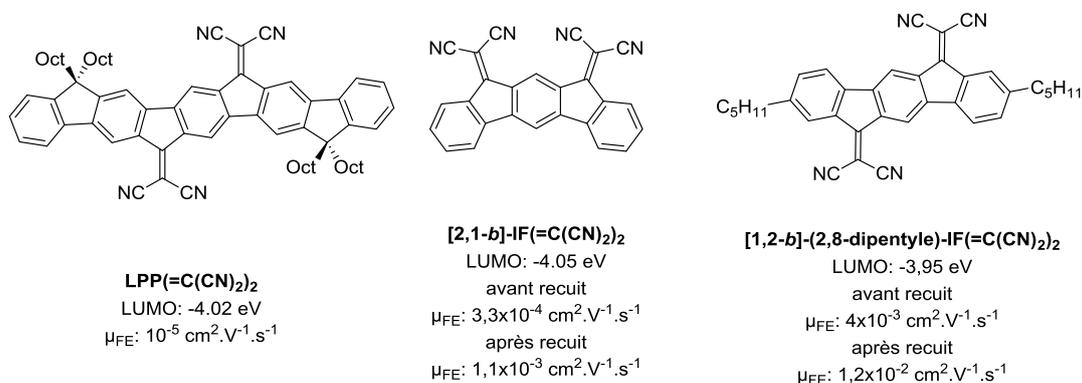


Figure 52 Molécules ayant permis la mise en place de la collaboration ISCR/IETR et quelques caractéristiques¹⁻³

Les deux SCO étudiés par la suite comme couche active en OFET de type n ont été des dérivés d'isomères de dihydroindénofluorène (IF) possédant cependant des design similaires. Ces molécules possédaient aussi un cœur π conjugué dérivé d'un terphényle ponté électrodéficient du fait des deux unités dicyanovinylènes. Le premier dérivé IF est un dérivé du *para*-terphényle avec les deux ponts dicyanovinylènes positionnés du part et d'autre du corps IF lui-même substitué par deux unités pentyles facilitant la solubilité (Figure 52, droite). Le second dérivé IF est un dérivé du *méta*-terphényle avec les deux ponts dicyanovinylènes du même côté de l'unité centrale IF. Il ne possède pas de chaîne alkyle solubilisante (Figure 52, milieu). La différence de structure entre ces deux molécules réside dans la position des unités dicyanovinylènes et dans la présence ou non de chaînes alkyles pouvant favoriser l'arrangement à l'état solide.

L'étude des dispositifs a permis de montrer que, sans traitement thermique après leur fabrication, les dispositifs utilisant le **[2,1-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂** comme semi-conducteur étaient moins performants que ceux utilisant le **[1,2-*b*]-(-2,8-dipentyl)-IF(=C(CN)₂)₂** avec des mobilités à effet de champ variant d'une décade : $3,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le dispositif à base de **[2,1-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂** et $4,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour celui à base de **[1,2-*b*]-(-2,8-dipentyl)-IF(=C(CN)₂)₂**. Ces mobilités étaient aussi plus importantes que celles mesurées avec le **LPP(=C(CN)₂)₂**.

L'effet non négligeable du recuit des transistors sur les mobilités à effet de champ a été mis en évidence en enregistrant les caractéristiques de transfert des OFET après recuits des dispositifs à différentes températures comprises entre la température de fabrication du dispositif et 110 °C, toutes les caractéristiques étant enregistrées à 25 °C. Les mobilités ont augmenté jusqu'à $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le dispositif à base de **[2,1-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂**² et $1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour celui à base de **[1,2-*b*]-(-2,8-dipentyl)-IF(=C(CN)₂)₂**.³ L'amélioration des mobilités sous l'effet du traitement thermique est donc d'un facteur 3. Elle a été attribuée à la réorganisation de la couche semi-conductrice. Ces résultats ont alors conduit l'équipe de l'IETR à fabriquer les premiers circuits élémentaires pseudo CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) à base de **[2,1-*b*]-IF(=C(CN)₂)₂**.²

A partir de ces résultats prometteurs, les deux équipes ont choisi de poursuivre leurs recherches en suivant deux voies : la première est l'étude électrique de *nouvelles molécules* pour accroître les propriétés électriques des dispositifs et la seconde est la fabrication de circuits élémentaires sur des *substrats souples* afin d'avancer dans le domaine de l'électronique organique flexible.

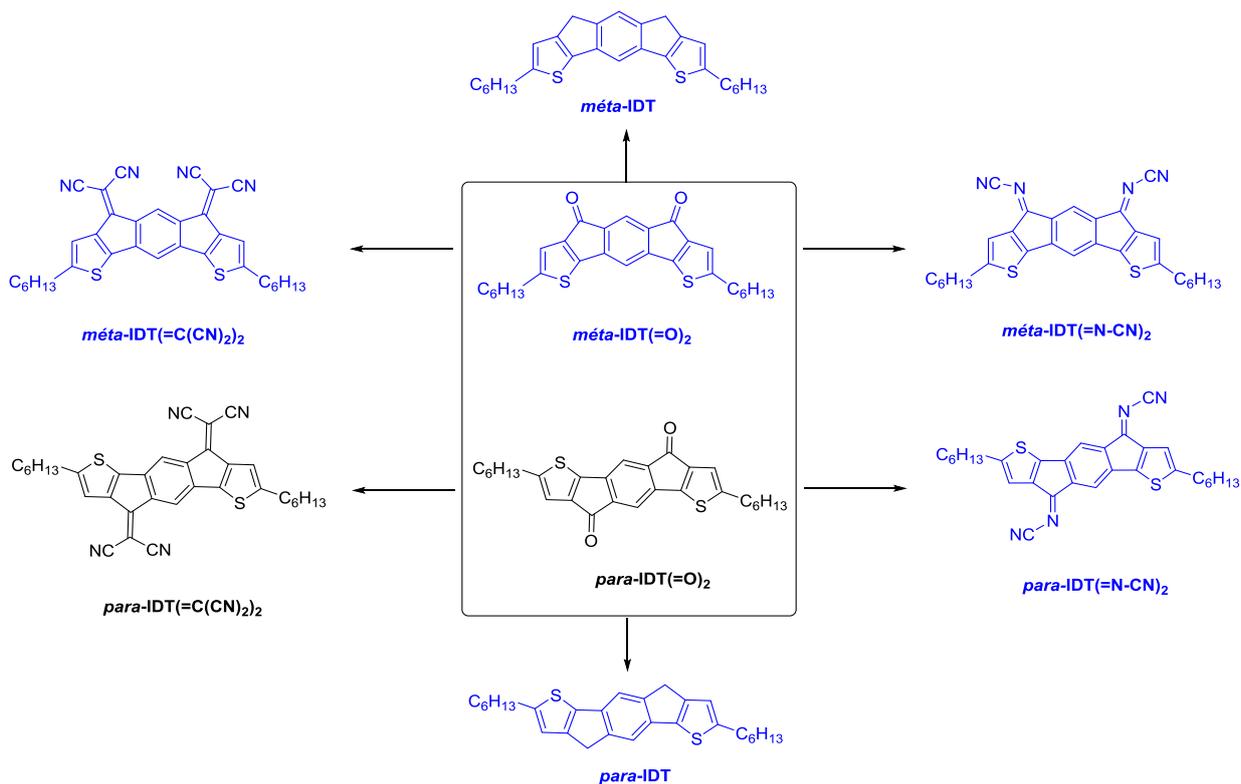


Figure 53 Structure des molécules dérivées d'indacénodithiophène (IDT) étudiées dans ce chapitre (nouvelles molécules en bleu)

Au démarrage de ma thèse, suite à la publication par un groupe chinois de transistors de type n à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** (Figure 53, en noir en bas à gauche) présentant des mobilités électroniques atteignant $0,33 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à l'air,⁴ nous avons décidé d'étudier l'influence du corps indacénodithiophène et de son architecture sur les propriétés électriques d'OFETs de type n. En effet

la présence d'unités thiophènes dans le squelette aromatique central doit avoir une influence sur les propriétés électroniques des molécules et la présence des atomes de soufre peut avoir une influence sur l'organisation des molécules à l'état solide.

Le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** possède un corps central qui est un phényl-dithiophène ponté par deux unités dicyanovinylènes et possédant deux unités hexyles en α des unités thiophènes. Nous avons donc choisi de synthétiser son isomère **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (Figure 53 en bleu en haut à gauche). De plus, afin de pouvoir comparer les résultats des dispositifs testés à l'IETR, il nous a paru indispensable de synthétiser à nouveau la molécule **para-IDT(=C(CN)₂)₂** de l'équipe chinoise en quantité nécessaire pour la partie « dispositifs organiques ». Ces deux molécules se faisant à partir de leurs dicétones respectives, il est aussi apparu astucieux d'utiliser ces briques de base pour préparer une seconde série de SCO électrodéficients, utilisant non plus les unités dicyanovinylènes mais des unités cyanoimines comme groupements électrodéficients. Les molécules **para-IDT(=N-CN)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂** (Figure 53 en bleu à droite) n'avaient jamais été préparées avant ces travaux de thèse. Enfin, les dérivés **para-IDT** et **méta-IDT** ont également été synthétisés afin d'étudier les propriétés des corps IDT « nus ».

La première partie de ce chapitre concernera donc les résultats que j'ai obtenus, de la synthèse à l'étude des propriétés physico-chimiques pour terminer par les caractérisations électriques des dispositifs, pour les dérivés **para-** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** et la seconde partie ceux obtenus pour la seconde série de semi-conducteurs **para-** et **méta-IDT(=N-CN)₂**.

1 Dérivés IDT(=C(CN)₂)₂

Les deux dérivés **para-** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** ont été préparés avec des chaînes hexyles attachées sur les thiophènes afin de pouvoir comparer mes travaux à ceux publiés par l'équipe de Tian. Ces chaînes hexyles sont censées assurer un équilibre entre facilité de mise en forme de la couche active dans le dispositif et cristallinité de ces matériaux. Mais, une partie de mes travaux de thèse a aussi consisté en la synthèse et l'étude de dérivés analogues substitués par des chaînes dodécyles qui auraient pu avoir une influence sur la solubilité des molécules et leur mise en forme dans les dispositifs. Malheureusement, les OFETs à base de dérivés **C₁₂-IDT(=C(CN)₂)₂** (Figure 54) n'ont pas fonctionné, la mobilité des électrons n'a pas pu être mesurée. Les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit concernent donc uniquement les composés substitués par des chaînes hexyles.

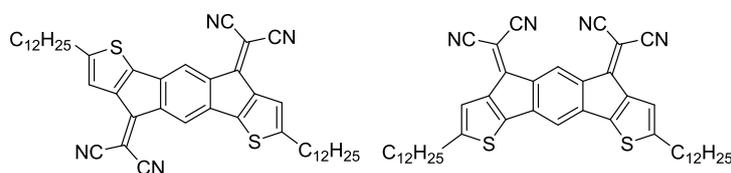


Figure 54 : Dérivés **C₁₂-IDT(=C(CN)₂)₂**

1.1 Investigations synthétiques

Comme présenté dans le schéma de rétrosynthèse suivant (Figure 55), la synthèse des dérivés **IDT(=C(CN)₂)₂** nécessite en premier lieu la synthèse des dérivés dicétones correspondants **méta-IDT(=O)₂** et **para-IDT(=O)₂**. Ces deux briques de base dicétones seront aussi utilisées pour la synthèse d'autres dérivés d'IDT comme les composés **IDT(=N-CN)₂** décrits en partie 2 de ce chapitre, les dérivés

para-IDT et *mé*ta-IDT (voir structures Figure 53) et les dérivés DSF-IDT et DSPA-IDT (Figure 4 et Figure 5 de l'introduction). Les stratégies de synthèse apparaissent donc polyvalentes, permettant d'obtenir plusieurs composés d'intérêt pour l'électronique organique à partir d'un intermédiaire commun. Cela met en évidence l'importance des analyses rétrosynthétiques dans ce type de projet.

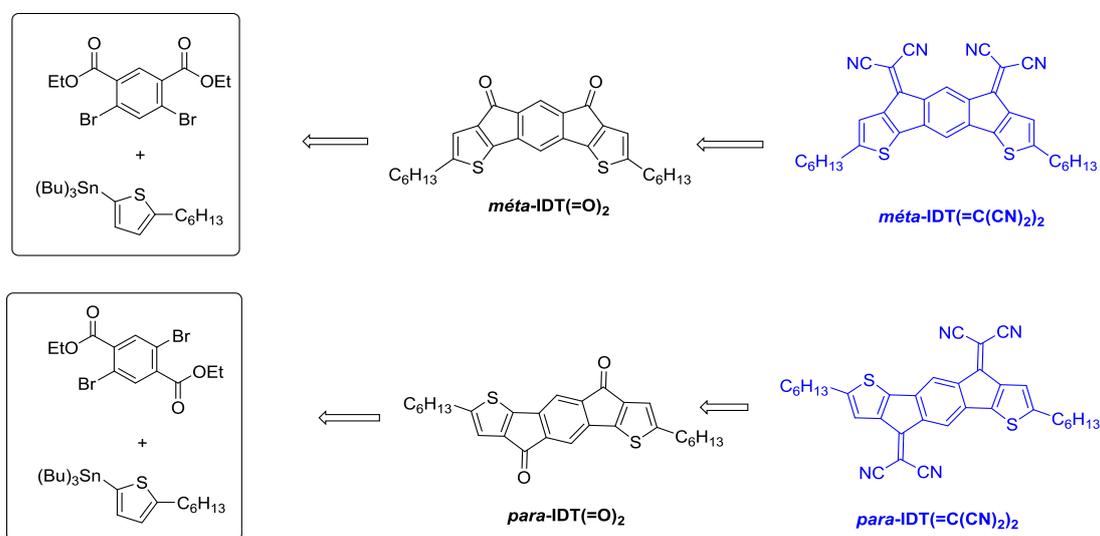


Figure 55 : Schéma de rétrosynthèse des dérivés *para*- et *mé*ta-IDT(=C(CN)₂)₂

La synthèse du *mé*ta-IDT(=C(CN)₂)₂ étant inédite, nous la décrivons plus en détails alors que nous discuterons plus rapidement la synthèse de son isomère *para* qui était déjà décrite dans la littérature⁴ au début de ma thèse.

L'accès au *mé*ta-IDT(=O)₂ a été envisagée *via* une approche efficace, basée sur la bicyclisation électrophile du corps 2,2'-(1,3-phénylène)dithiophène **2**. Les groupements esters ont été judicieusement placés sur le phényle central afin d'éviter la formation d'isomères. En effet, le positionnement des groupements esters sur les unités thiényles, comme présenté sur la Figure 56, aurait pu conduire à la cyclisation attendue et donc au composé *mé*ta-IDT(=O)₂ dont les deux unités cétones sont du même côté de l'unité IDT (isomère *mé*ta-syn), mais elle aurait aussi pu se faire après rotation d'une des deux unités thiényles conduisant à une dicétoone différente, les deux unités cétones étant cette fois positionnées de part et d'autre de l'unité IDT principale (isomère *mé*ta-anti).

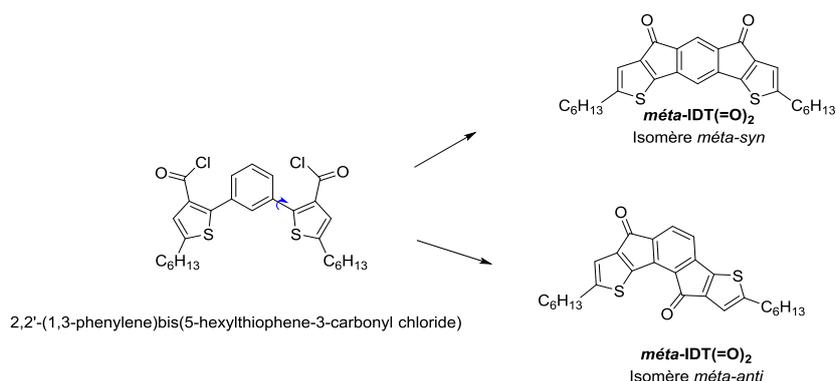


Figure 56 : Mécanisme de bicyclisation intramoléculaire de la molécule 2,2'-(1,3-phénylène)bis(5-hexylthiophène-3-carbonyl chloride)

La formation d'isomères selon un tel processus avait été observée lors de travaux antérieurs du groupe au cours de la synthèse de dérivés dihydroindénofluorènes [2,1-b] et [1,2-a] se basant sur la bicyclisation électrophile de différents terphényles.²

La voie de synthèse utilisée dans ce travail est donc régiosélective et débute par la synthèse du diéthyle-4,6-dibromoisophthalate **1** (Figure 57). Cette synthèse est réalisée avec un rendement de 55% en suivant une méthode précédemment rapportée dans la littérature.² Elle débute par l'oxydation des groupements méthyles du 1,5-dibromo-2,4-diméthyle-benzène avec du permanganate de potassium dans le tert-butanol, suivie par l'estérification de l'acide carboxylique obtenu dans un mélange d'éthanol et d'acide méthane-sulfonique.



Figure 57. Synthèse du diéthyle-4,6-dibromoisophthalate **1**. (i) KMnO_4 , $t\text{BuOH}/\text{H}_2\text{O}$, reflux ; (ii) MsOH , EtOH

Un couplage de Stille est alors réalisé entre le composé **1** et le tributyl(5-hexyl-thiophène-2-yl)stannane commercial pour conduire au diéthyl-4,6-bis(5-hexyl-thiophène-2-yl)isophthalate **2** avec un rendement de 85% (Figure 58).

Différents essais de cyclisation à partir de ce composé **2** dans l'acide méthanesulfonique, comme précédemment décrit dans la littérature pour des composés similaires,² n'ont malheureusement pas conduit à la formation du dérivé **méta-IDT(=O)₂**.

Une autre stratégie, elle aussi rapportée dans la littérature⁴ a alors été employée. L'ester **2** a tout d'abord été saponifié en solution basique (NaOH , $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$) afin d'obtenir le dérivé de diacide isophthalique **3** avec un rendement de 62%. Cet acide a ensuite été converti en dichlorure d'acyle **4** (non isolé) dans le dichlorométhane en présence de chlorure d'oxalyle et de diméthylformamide (DMF) en quantité catalytique. Enfin, une acylation de Friedel-Craft intramoléculaire réalisée sur le dichlorure d'acyle **4** à l'aide d' AlCl_3 dans le dichlorométhane a permis d'obtenir la dicétone **méta-IDT(=O)₂** avec un rendement global de 86% à partir du composé **3**.

Le composé **méta-IDT(=O)₂** a donc été obtenu à l'échelle du gramme à partir du composé **1** avec un rendement de 45% (Figure 58).

Le dérivé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** a alors été synthétisé avec un rendement de 82% via l'incorporation des fonctions dicyanovinylènes par une condensation de Knoevenagel réalisée sans chlorure de titane, d'habitude utilisé pour activer les unités carbonyles des molécules stériquement encombrées.^{1,4-6} S'affranchir du TiCl_4 est un point important qui permet d'effectuer l'incorporation des unités cyanées dans des conditions plus douces. Après avoir dissout la dicétone dans le CH_2Cl_2 , le malononitrile et la pyridine ont été ajoutés puis le mélange réactionnel chauffé à 30°C toute la nuit. La purification du produit a ensuite été réalisée par recristallisation dans le chlorobenzène à chaud.

Ce rendement de 82% est très supérieur à celui de 37% obtenu pour la synthèse de **[2,1-b]-IF(=C(CN)₂)₂**.² On peut faire l'hypothèse que la raison d'une telle différence est la présence de chaînes alkyles sur le dérivé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** qui augmentent sa solubilité et facilitent ainsi sa purification. On note donc ici l'intérêt de la présence de telles chaînes dans le design moléculaire de ces molécules.

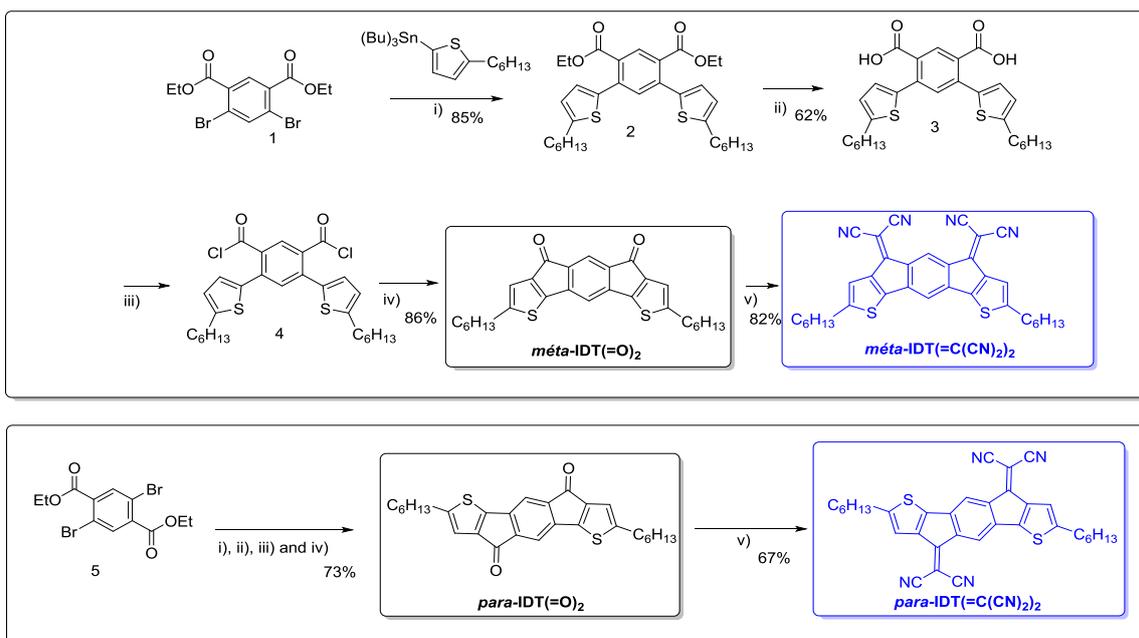


Figure 58 : Synthèse des *méta-IDT(=O)₂* / *méta-IDT(=C(CN)₂)₂* (en haut) et *para-IDT(=O)₂* / *para-IDT(=C(CN)₂)₂* (en bas). (i) Pd(PPh₃)₄, DMF, 120°C; (ii) NaOH, EtOH/H₂O, reflux; (iii) chlorure d'oxalyle, DMF, CH₂Cl₂, 20 °C; (iv) AlCl₃, CH₂Cl₂, 0°C à 20 °C; (v) CH₂(CN)₂, pyridine, CH₂Cl₂, 30°C

Le régioisomère *para-IDT(=C(CN)₂)₂* a été synthétisé selon une procédure similaire, à partir du dibromotéréphthalate **5**, commercial. Après purification, il a été obtenu avec un rendement 67% à partir de *para-IDT(=O)₂* (Figure 58). Les mêmes conditions que celles utilisées pour la synthèse du dérivé *méta-IDT(=C(CN)₂)₂* ont été employées pour la synthèse de *para-IDT(=C(CN)₂)₂*. La purification du produit a été également réalisée par recristallisation dans le chlorobenzène à chaud. Il est important de préciser que ces produits sont très insolubles, ce qui ne nous a pas permis de les purifier sur colonne de chromatographie. L'enregistrement des spectres RMN a été effectué à 80°C.

Dans la littérature, la double condensation de Knoevenagel réalisée pour la synthèse de *para-IDT(=C(CN)₂)₂* et utilisant du TiCl₄ présente un rendement légèrement plus élevé que celui rapporté au cours de ces travaux.⁴ On peut cependant souligner la grande toxicité et le caractère corrosif de TiCl₄ (d'après sa fiche de données de sécurité). A l'échelle industrielle, une synthèse ne nécessitant pas son utilisation pourrait se révéler intéressante.

Enfin, la synthèse des deux composés *para-IDT* et *méta-IDT* (Figure 59) a été réalisée en suivant un protocole déjà décrit dans la littérature⁷ via une réduction de Wolff-Kishner des diones par l'hydrazine dans un mélange basique d'éthylène-glycol/eau avec un rendement de 17% pour *para-IDT* et de 3% pour *méta-IDT*.

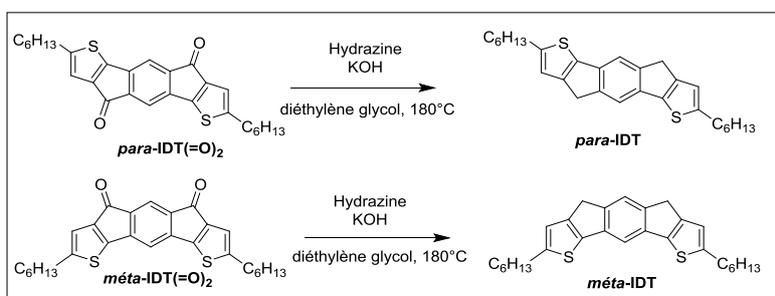


Figure 59 : Synthèse des dérivés *para-IDT* et *méta-IDT*

1.2 Etude des propriétés

Tous les semi-conducteurs préparés dans le but de leur utilisation comme matériaux actifs en électronique organique ont été étudiés en suivant un processus classique utilisant plusieurs techniques permettant d'accéder à leurs propriétés électroniques (électrochimie), leurs propriétés optiques (spectroscopie d'absorption et/ou d'émission), leurs propriétés thermiques (thermogravimétrie (ATG), Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)), diffusion des rayons X aux faibles et grands angles (SWAXs) Figure 60. Les calculs théoriques ont également été effectués pour rationaliser ces propriétés. Dans cette partie du manuscrit, nous décrirons en détail les propriétés des molécules *para*- et *mé*ta-IDT(=O)₂ et des molécules *para*- et *mé*ta-IDT(=C(CN)₂)₂ et nous en tirerons des conclusions sur l'influence de la nature du corps IDT (*para* vs *mé*ta) et des substituants CO vs =C(CN)₂ sur ces propriétés.

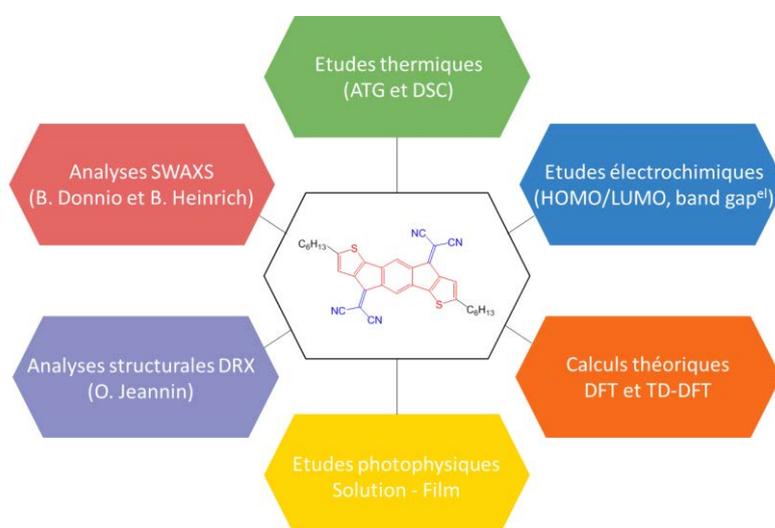


Figure 60 : Techniques d'analyse utilisées lors de ces travaux

1.2.1 Etude des propriétés électrochimiques

Les études électrochimiques ont utilisé principalement la technique de la voltampérométrie cyclique (CV pour cyclic voltammetry). Cette technique permet d'étudier les différents processus d'oxydation et/ou de réduction d'espèces en solution. A partir des CVs, on peut déterminer les potentiels de seuil (E_{onset}) d'oxydation et/ou de réduction qui peuvent être convertis en énergie des orbitales HOMO et/ou LUMO des molécules. Le potentiel de réduction correspond au potentiel nécessaire pour ajouter un électron à la molécule, cette énergie se rapproche de l'affinité électronique et par conséquent du niveau de la LUMO. Au contraire, le potentiel d'oxydation est le potentiel nécessaire pour arracher un électron à la molécule, qui est proche de l'énergie d'ionisation et informe donc sur le niveau de la HOMO. Ces mesures sont réalisées à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans le dichlorométhane en présence d'un sel de fond ($\text{Bu}_4\text{N}\cdot\text{PF}_6$, 0,2M) rendant le milieu plus conducteur. Les valeurs des potentiels sont toujours recalculées par rapport à l'ECS (électrode au calomel saturé), par ajout de ferrocène dans la solution d'étude. En effet, le ferrocène, dont le potentiel d'oxydation est de 0,405 V par rapport à l'électrode au Calomel saturé est une bonne sonde électrochimique.

Sur les voltammogrammes, on s'intéressera principalement aux potentiels de pic (E) ainsi qu'aux potentiels de seuils d'oxydation et/ou de réduction (E_{onset}) déterminés par le tracé d'une tangente sur la première vague d'oxydation et/ou de réduction.

La Figure 61 présente les voltammogrammes enregistrés pour les dérivés IDT(=O)_2 (en haut) et les dérivés $\text{IDT(=C(CN)}_2)_2$ (en bas).

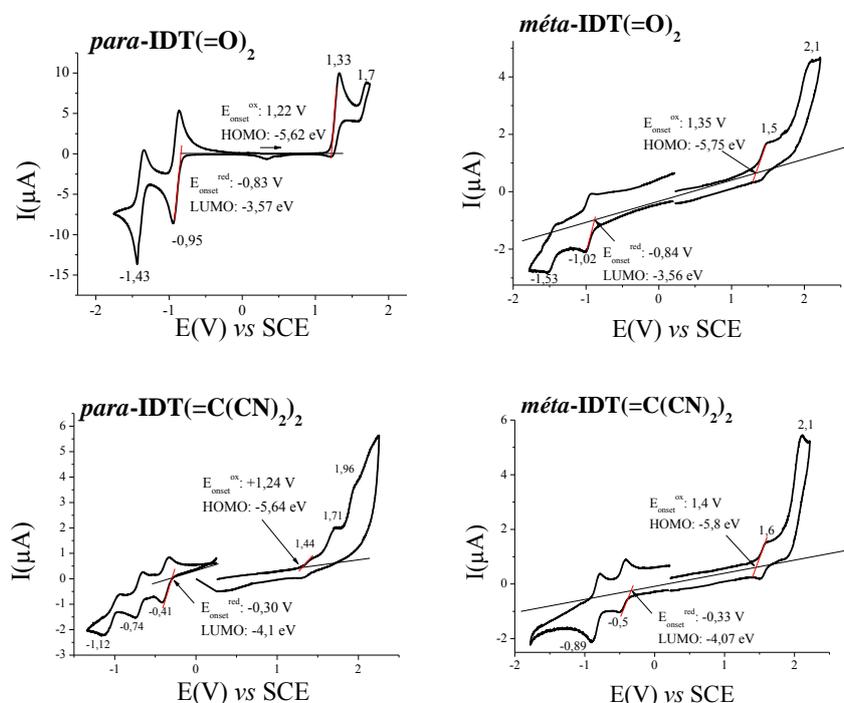


Figure 61: Voltampérométries cycliques des *para*- IDT(=O)_2 et *mé*ta- IDT(=O)_2 (10^{-3} M) (en haut) et des *para*- $\text{IDT(=C(CN)}_2)_2$ et *mé*ta- $\text{IDT(=C(CN)}_2)_2$ (en solutions saturées) (en bas) enregistrées dans le CH_2Cl_2 + Bu_4NPF_6 0.2 M, vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} . Electrode de travail : disque de platine (\varnothing : 1mm)

En oxydation, les dérivés IDT(=O)_2 présentent deux vagues d'oxydations successives avec des maxima mesurés à 1,33 et 1,7 V pour le *para*- IDT(=O)_2 et à 1,5 et 2,1 V pour le *mé*ta- IDT(=O)_2 . L'oxydation de *para*- IDT(=O)_2 a lieu à potentiel moins anodique que celle de *mé*ta- IDT(=O)_2 , indiquant que le premier est plus conjugué et plus riche en électrons que le second. Les potentiels de seuil d'oxydation mesurés à 1,22 et 1,35 V permettent de déterminer les niveaux HOMO des deux molécules à -5,62 eV pour le *para*- IDT(=O)_2 et à -5,75 eV pour le *mé*ta- IDT(=O)_2 .

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus lors des études électrochimiques des dérivés dihydroindacénodithiophènes *para*- IDT et *mé*ta- IDT . Les CVs de ces deux molécules présentent aussi plusieurs vagues d'oxydation entre 0,25 et 2,25 V (Figure 62). La molécule *mé*ta (CV rouge) s'oxyde plus difficilement que la molécule *para* (CV noire) et le niveau de leurs HOMO déterminés à partir du potentiel de seuil de la première vague d'oxydation ($E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$: 0.64 V et 0.85 V pour les dérivés *para*- et *mé*ta- IDT respectivement.) sont de -5.04 eV pour le *para*- IDT et de -5.25 eV pour le *mé*ta- IDT . L'écart des niveaux des HOMO de 0,21 eV est un peu plus important que celui mesuré entre les niveaux des HOMO des dicétones (0.13 eV). Les deux dérivés *para*- et *mé*ta- IDT s'oxydent plus facilement que leurs dicétones respectives du fait de l'effet électroattracteurs des deux unités cétones.

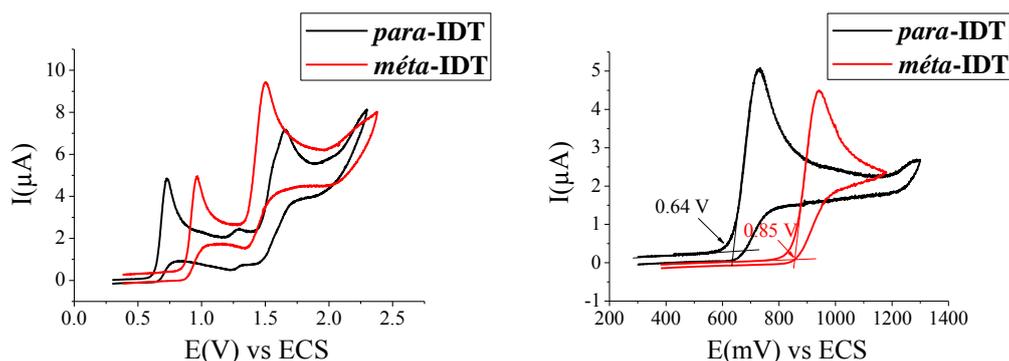


Figure 62: Voltampérométries cycliques des **para-IDT** et **méta-IDT** (10^{-3} M) enregistrées entre 0.25 et 2.25 V à gauche et zoom sur la première vague d'oxydation à droite. Milieu d'étude : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.2 M, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : disque de platine (\varnothing : 1mm)

L'étude anodique des deux isomères **para-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂ et **méta-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂ montre aussi une oxydation présentant au moins trois vagues successives avec des maxima à 1,44 , 1,71 et 1,96 V pour l'isomère *para* et deux vagues successives avec des maxima à 1,6 et 2,1 V pour l'isomère *méta*. Là encore, nous notons une molécule *para* plus conjuguée et plus riche en électrons que la molécule *méta*. Pour les deux molécules, les valeurs des potentiels des différentes vagues d'oxydation sont décalées d'environ +0,1 V par rapport aux valeurs reportées plus haut pour les dicétones et d'environ + 0,7 V par rapport aux **para-** et **méta-IDT**. Comme attendu, l'effet électroattracteur des groupements dicyanovinylènes sur les corps IDT est plus important que celui des groupements cétones rendant les molécules moins riches en électrons et donc plus difficilement oxydables. A partir des potentiels de seuils d'oxydation mesurés à 1,24 et 1,4 V, les niveaux de HOMO des deux molécules ont été déterminés à -5,64 eV pour le **para-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂ et à -5,80 eV pour le **méta-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂, tous deux décalés de 0,02 et 0,05 eV par rapport aux HOMO des dérivés dicétones (-5,62 eV pour le **para-IDT**($=\text{O}$)₂ et à -5,75 eV pour le **méta-IDT**($=\text{O}$)₂) et de 0,60 et 0,55 eV par rapport aux HOMO des dérivés IDT (-5,04 eV pour le **para-IDT** et à -5,25 eV pour le **méta-IDT**).

L'étude en réduction présentée sur la Figure 61 met en exergue pour les 4 composés deux vagues de réduction réversibles indiquant la stabilité des espèces réduites obtenues (radicaux-anions et dianions) au moins à l'échelle de la durée de l'enregistrement de la voltammétrie. On peut noter que la molécule **para-IDT**($=\text{O}$)₂ présente une troisième vague de réduction à potentiel plus cathodique. Les valeurs des potentiels de pics des deux premières réductions sont notées à -0,95 et -1,43 V pour le dérivé **para-IDT**($=\text{O}$)₂ et à -1,02 et -1,53 V pour le dérivé **méta-** séparés d'environ 0,5 V l'un de l'autre, la réduction du dérivé *para* étant plus facile que celle du dérivé *méta* (décalage de 0,07 V). En ce qui concerne les dérivés **para-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂ et **méta-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂, leurs réductions ont lieu à -0,41 et 0,74 V pour le composé *para* et à -0,5 et -0,89 V pour le dérivé *méta*. Cette fois, les deux réductions sont séparées d'environ 0,4 V et la réduction du dérivé *para* est encore plus facile que celle du dérivé *méta* (décalage de 0,09 V). Les réductions des dérivés IDT($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂ ont lieu à potentiel moins cathodique que la réduction des composés dicétones avec un décalage de la première réduction de 0,54 V dans la série *para* et de 0,52 V dans la série *méta*. Les valeurs des niveaux des LUMO déterminées à partir des potentiels de seuil de réduction sont de -4,1 et -4,07 eV pour le **para-** et le **méta-IDT**($=\text{C}(\text{CN})_2$)₂ respectivement. Les niveaux de ces deux LUMO sont inférieurs à -4,0 eV, ce qui laisse présager que les espèces chargées négativement devraient être stable sous atmosphère ambiante (voir page 36, chapitre 1).

Le dérivé **para-IDT** présente dans Bu_4NPF_6 0,2M/ CH_2Cl_2 une vague de réduction différente de celle du milieu électrolytique mais sans maximum de courant détectable. La LUMO a été calculée à -2,59 eV en se basant sur son potentiel de seuil de réduction mesuré à -1,89 V. Le dérivé **méta-IDT** ne présente pas de vague de réduction dans CH_2Cl_2 . L'étude de sa réduction a donc été faite dans le DMF

qui permet d'atteindre des potentiels négatifs plus importants. Dans le DMF, **méta-IDT** présente une vague de réduction avec un maximum à -2,71 V et un E_{onset} à -2,57 V. Sa LUMO a donc été calculée à -1,83 eV.

Les gaps électrochimiques (ΔE^{el}) des molécules à corps central IDT, c'est-à-dire l'écart entre le niveau de la HOMO et le niveau de la LUMO calculés par ces études électrochimiques sont donc de 1,54 et 1,73 eV pour les dérivés **para**- et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, de 2,05 et 2,19 eV pour les dicétones **para**- et **méta-IDT(=O)₂** et de 2,53 et 3,3 eV pour les dérivés **para**- et **méta-IDT**. On notera que les effets combinés de l'architecture du corps central et des unités électrodéficientes entraînent le ΔE^{el} le plus faible pour la molécule **para-IDT(=C(CN)₂)₂**. La molécule présentant le plus large ΔE^{el} est **méta-IDT(=O)₂** qui possède une corps central **méta-IDT** moins conjugué que son homologue **para** (donc une plus basse HOMO) et deux groupements carbonyles moins attracteur que les dicyanovinylènes (donc une LUMO plus haute).

De la même manière, **para-IDT(=O)₂** possède un ΔE^{el} plus grand que celui de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (2.3 vs 1.73 eV). On peut donc conclure que l'effet des groupements dicyanovinylènes « l'emporte » sur celui de l'architecture du corps central (abaissement de la LUMO plus important que celui de la HOMO).

Tous ces résultats ont pu être confortés par les calculs de modélisation moléculaire qui sont présentés ci-dessous.

1.2.2 Calculs de modélisation moléculaire

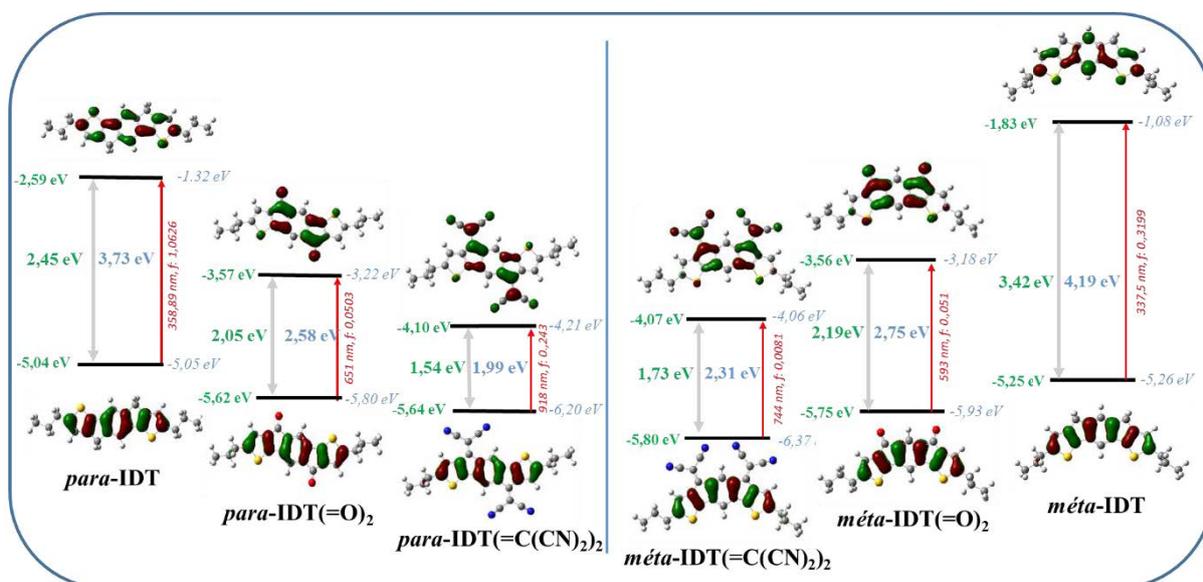


Figure 63. Diagrammes des orbitales frontières (avec un rayon de 0,04 [$e \text{ bohr}^{-3}]^{1/2}$) et énergies HOMO/LUMO de **para-IDT(=O)₂**, **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** and **méta-IDT(=O)₂** obtenues à partir des données électrochimiques (en vert) et par DFT (en bleu). La première transition électronique, calculée par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) est représentée en rouge.

Les calculs de modélisation moléculaire ont été effectués pour les six molécules par calculs de DFT (Density Functionnal Theory) et de TD-DFT (Time Dependent-DFT) (B3LYP/6-311+G(d,p)) (pour alléger le poids des calculs, les chaînes hexyles des thiophènes ont été remplacées par des chaînes propyles). Cette modification n'a que peu d'effet sur les propriétés moléculaires des dérivés étudiés ici. Les principales données sont résumées sur la Figure 63 et dans le Tableau 2.

Les HOMO de toutes les molécules sont distribuées sur le corps indacénodithiophène sans aucune contribution des unités méthylènes, cétones ou dicyanovinylènes. Les niveaux énergétiques des HOMO sont en accord avec ceux déterminés par les études électrochimiques avec la HOMO la plus profonde pour le *méto*-IDT(=C(CN)₂)₂ et la HOMO la plus élevée pour le *méto*-IDT. Pour les trois molécules à corps central *méto*-IDT, on observe nettement une rupture de conjugaison au milieu du phényle central du corps IDT et une conjugaison restreinte à deux cycles 4H-cyclopenta[b]thiophène. Cette rupture de conjugaison n'existe pas pour les molécules à corps central *para*-IDT, pour lesquelles la délocalisation électronique se retrouve sur l'ensemble du corps IDT.

Concernant la délocalisation des LUMO, pour les molécules *para*- et *méto*-IDT, la LUMO est délocalisée sur le fragment IDT sans rupture le long du corps. Pour les molécules dicétones ou dicyanovinylènes, une rupture de conjugaison est observée au centre des molécules et la charge électronique est répartie sur les deux cycles cyclopentadiénones ou les deux cycles cyclopentadicyanovinylènes. Cette répartition des charges entraîne des niveaux de LUMO calculés similaires : -3,22 eV et -3,18 eV pour le *para*- et le *méto*-IDT(=O)₂ respectivement et -4,21 eV et -4,06 eV pour le *para*- et le *méto*-IDT(=C(CN)₂)₂ respectivement. Ainsi, la présence de groupements accepteurs sur les ponts change totalement la délocalisation de la LUMO. On peut noter l'effet électroattracteur fort des unités dicyanovinylènes qui abaisse le niveau des LUMO de presque 1 eV par rapport à celui des dérivés dicétones et de presque 3 eV par rapport à celui des dérivés *para*- ou *méto*-IDT.

Une tendance similaire a déjà été obtenue par les calculs entre les dérivés LPP(=O)₂ (LUMO^{théo} : -3,15 eV) et LPP(=C(CN)₂)₂ (LUMO^{théo} : -4,11 eV)¹ et les dérivés (2,1-*b*)-IF(=O)₂ (LUMO^{théo} : -3,18 eV) et (2,1-*b*)-IF(=C(CN)₂)₂ (LUMO^{théo} : -4,05 eV)². Au bilan, la densité électronique des LUMO de tous ces dérivés dicyanovinylènes étant répartie uniquement sur les unités cyclopentadicyanovinylènes, les niveaux des LUMO de ces molécules obtenus par la modélisation moléculaire sont très proches (LUMO^{théo} : -4,1 eV pour le LPP(=C(CN)₂)₂, -4,05 eV pour le (2,1-*b*)-IF(=C(CN)₂)₂, -4,21 eV pour le *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ et -4,06 eV le *méto*-IDT(=C(CN)₂)₂) et ne paraît pas être modulé par la nature de l'unité aromatique à laquelle sont liés les ponts dicyanovinylènes.

Le gap théorique ($\Delta E^{\text{théo}}$) de ces molécules est par contre modulé par la nature de ces unités aromatiques et est calculé égal à 1,99 eV pour le *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ et à 2,31 eV pour le *méto*-IDT(=C(CN)₂)₂ et égal à 2,58 eV pour le *para*-IDT(=O)₂ et 2,75 eV pour le *méto*-IDT(=O)₂. Cette modulation de gap est due aux différences d'énergie des HOMO. On notera que le $\Delta E^{\text{théo}}$ du *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ (1,99 eV) est proche de celui calculé pour le LPP(=C(CN)₂)₂ ($\Delta E^{\text{théo}}$: 2 eV)¹ possédant pourtant cinq unités phényles au lieu de trois. Ce phénomène est lié à la différence d'aromaticité entre les thiophènes et les phényles. De la même manière, le $\Delta E^{\text{théo}}$ du *méto*-IDT(=C(CN)₂)₂ (2,31 eV) est plus faible de 0,6 eV que celui calculé pour le (2,1-*b*)-IF(=C(CN)₂)₂ ($\Delta E^{\text{théo}}$: 2,91 eV)² mettant là encore en évidence la différence d'aromaticité des deux unités.

Tous ces calculs effectués dans le vide suivent la même tendance et sont donc en accord avec ceux obtenus par la méthode électrochimique.

Tableau 2 Principales propriétés électrochimiques, théoriques et photophysiques des dérivés *Para-IDT*, *Para-IDT(=O)₂*, *Para-IDT(=C(CN)₂)₂*, *Méta-IDT*, *Méta-IDT(=O)₂* et *Méta-IDT(=C(CN)₂)₂*.

	<i>Para-IDT</i>	<i>Para-IDT(=O)₂</i>	<i>Para-IDT(=C(CN)₂)₂</i>	<i>Méta-IDT</i>	<i>Méta-IDT(=O)₂</i>	<i>Méta-IDT(=C(CN)₂)₂</i>
HOMO ^{el} / LUMO ^{el} / ΔE ^{el} (eV) ^a	-5,04/-2,59/3,05	-5,62/-3,57/2,05	-5,64/-4,10/1,54	-5,25/-2,57/3,42	-5,75/-3,56/2,19	-5,80/-4,07/1,73
HOMO ^{théo} / LUMO ^{théo} / ΔE ^{théo} (eV)	-5,05/-1,32/3,73	-5,80/-3,22/2,58	-6,20/-4,21/1,99	-5,26/-1,68/4,19	-5,93/-3,18/2,75	-6,37/-4,06/2,31
λ _{ABS} (solution, nm) ^b	344, 362	296, 344, 361, 579	332, 384, 406, 743	294, 337, 354	290, 328, 342, 408, 431, 498	350, 434, 630
ΔE ^{Opt} (eV) ^b	3,42	1,84	1,29	3,33	2,04	1,57
Td (°C)	N/A	331	339	N/A	345	332

a : à partir des potentiels de seuil, b : dans le cyclohexane pour *para-IDT*, *para-IDT(=O)₂*, *méta-IDT* et *méta-IDT(=O)₂* et dans le THF pour *para-IDT(=C(CN)₂)₂* et *méta-IDT(=C(CN)₂)₂*

1.2.3 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption permet de renseigner sur la capacité d'une molécule à absorber certains rayonnements lumineux. Comme présenté Figure 64, un faisceau de longueur d'onde λ et d'intensité I₀ est envoyé sur une solution de la molécule à étudier. Une partie du faisceau est absorbée et on mesure l'intensité I du faisceau transmis. L'absorbance (A) est alors définie comme le log(I₀/I). Elle est reliée pour une solution diluée à la concentration de la solution (C), au coefficient d'extinction molaire (ε) et à la longueur de solution traversée par le faisceau (L) par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

avec ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹, L en cm, C en mol.L⁻¹.

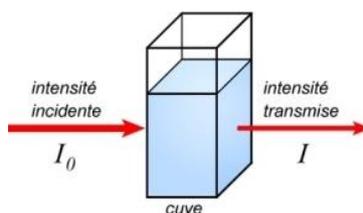


Figure 64 : Principe de mesure de l'absorbance

On enregistre un spectre d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, que l'on peut convertir en spectre du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Ce spectre est caractéristique de la molécule étudiée et est directement lié à sa structure.

Une autre propriété accessible grâce à cette mesure est le gap optique de la molécule. Il correspond à l'énergie de la transition la moins énergétique et représente la différence d'énergie entre la molécule à l'état fondamental (S⁰) et la molécule à l'état excité (S¹) (Figure 65). Ce gap optique est également lié à l'écart HOMO-LUMO de l'état fondamental et renseigne donc sur la configuration électronique de la molécule.

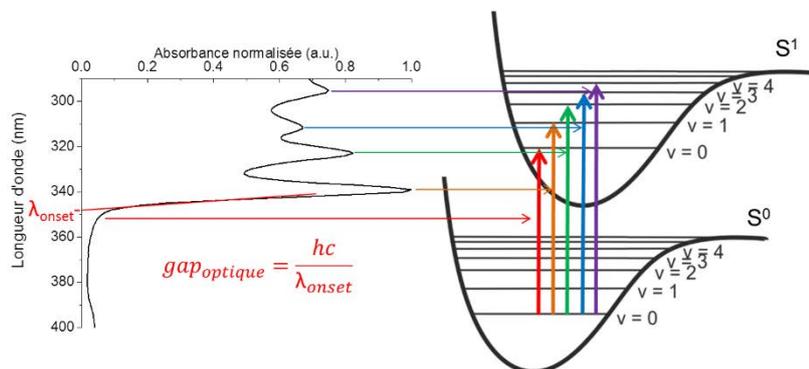


Figure 65 : Relation entre le gap optique et l'écart S^0 - S^1

Le gap optique est donc déterminé en traçant une tangente sur la dernière bande d'absorption, le gap étant la valeur à laquelle la tangente croise l'axe des abscisses. La conversion entre la longueur d'onde d'un photon et son énergie est réalisée grâce à la relation de Planck-Einstein :

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Avec "E" l'énergie du photon en eV ($1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-12}$ erg), "h" la constante de Planck ($6.6 \cdot 10^{-27}$ erg.s), " ν " la fréquence (s^{-1}), "c" la célérité de la lumière (3×10^8 m.s $^{-1}$), " λ " la longueur d'onde (nm). Ainsi, une énergie de 1eV équivaut à une longueur d'onde de 1239,84 nm selon les valeurs recommandées par le Comité de données pour la science et la technologie "CODATA" en 2010.⁸

Les spectres d'absorption des 6 molécules cibles de ce chapitre ont été enregistrés, pour des raisons de solubilité, dans le cyclohexane pour les dérivés dicétones et non substitués et dans le THF pour les dérivés dicyanovinylènes et sont présentés Figure 66.

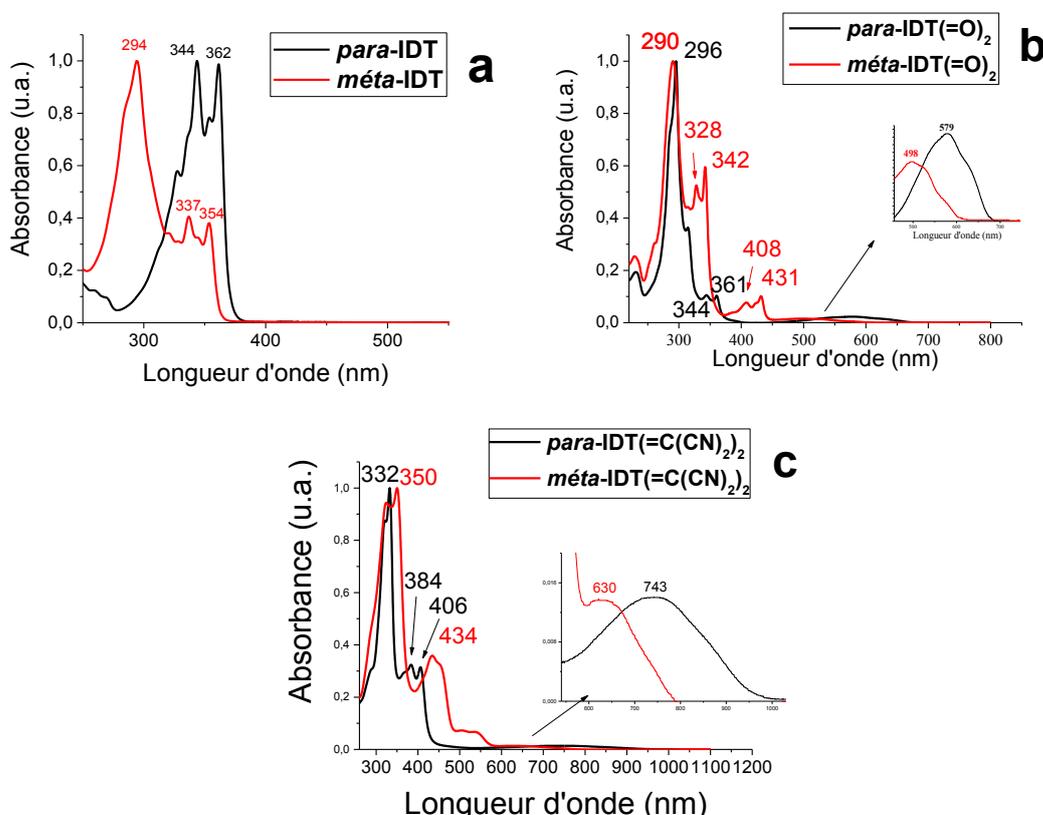


Figure 66 : Spectres d'absorption normalisée des **para-IDT** et **méta-IDT** enregistrés dans le cyclohexane (a), des **para-IDT(=O)₂** et **méta-IDT(=O)₂** enregistrés dans le cyclohexane (b) et des **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** enregistrés dans une solution saturée de THF (c).

Les deux dérivés IDT non substitués présentent des bandes d'absorption fines et intenses entre 250 et 290 nm pour **méta-IDT** et entre 300 et 370 nm pour **para-IDT** (Figure 66 a). De même, les deux dérivés IDT(=O)₂ présentent des bandes d'absorption fines et intenses entre 250 et 450 nm montrant la rigidité des corps conjugués (Figure 66 b). Les deux molécules présentent aussi une bande moins intense et plus large centrée à 498 nm pour le **méta-IDT(=O)₂** et 579 nm pour le **para-IDT(=O)₂** (voir le zoom). Ces bandes moins intenses sont caractéristiques d'une transition n-π* et à la lumière des calculs théoriques présentés ci-dessus (voir Figure 63) ont été assignées à une transition HOMO/LUMO possédant une force d'oscillateur faible (0,0503 pour le **para-IDT(=O)₂** et 0,0051 pour le **méta-IDT(=O)₂**). Ces bandes se trouvent dans la même zone que celles mesurées pour d'autres dicétones : **LPP(=O)₂** : 524/543 nm,¹ **[1,2-b]-IF(=O)₂** : 485nm et **[2,1-b]-IF(=O)₂** : 433/460nm.²

Comme le montrent les calculs théoriques, la HOMO des IDT(=O)₂ est exclusivement centrée sur l'unité IDT alors que la LUMO est exclusivement centrée sur les unités cyclopentadiénones. Les transitions de faible énergie observées sur ces molécules possèdent donc un fort caractère de transfert de charge.

L'écart énergétique HOMO/LUMO obtenu par la tangente aux bandes d'absorption de plus faible énergie, ΔE^{opt}, est de 1,84 eV pour le **para-IDT(=O)₂** (λ_{onset} : 674 nm) et de 2,04 eV pour le **méta-IDT(=O)₂** (λ_{onset} : 608 nm).

Les deux isomères IDT(=C(CN)₂)₂ présentent des spectres d'absorption UV-vis moins bien définis avec des bandes d'absorptions plus larges que celles observées pour les dérivés dicétones (Figure 66 c). Toutes les bandes d'absorption observées à haute énergie des composés IDT(=C(CN)₂)₂ sont décalées d'environ 50 nm vers le rouge en comparaison aux bandes d'absorption des analogues IDT(=O)₂, signature d'une augmentation de la conjugaison dans les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂ par rapport aux dérivés IDT(=O)₂. Les deux molécules présentent, en plus des bandes entre 250 et 600 nm, des bandes de faible intensité à faible énergie centrées à 743 nm pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et à 630 nm pour le **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (voir zoom Figure 66 c). Ces bandes sont aussi attribuées à la lumière des calculs de TD-DFT (voir Figure 63 plus haut) à une transition HOMO/LUMO possédant une force d'oscillateur très faible (0,0243 pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et 0,0081 pour le **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**). Le grand décalage vers le rouge de ces bandes d'environ 164 nm pour les dérivés *para* et 132 nm pour les dérivés *méta* est due à la forte diminution du niveau d'énergie de la LUMO lorsque l'on passe des dérivés dicétones aux dérivés dicyanovinylènes. Au bilan, une contraction du ΔE^{opt} d'environ 0,5 eV est observée : de 2,04 eV pour **méta-IDT(=O)₂** à 1,57 eV pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** et de 1,85 eV pour **para-IDT(=O)₂** à 1,29 eV pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**.

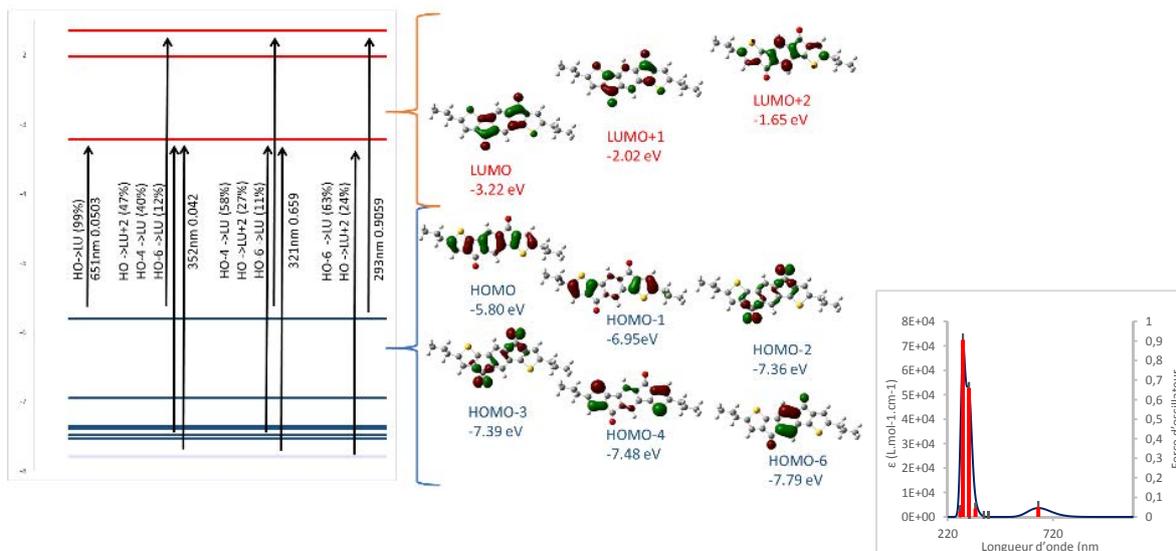


Figure 67 : à gauche : 5 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; au centre : détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite : spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du **para-IDT(=O)₂** ; (base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

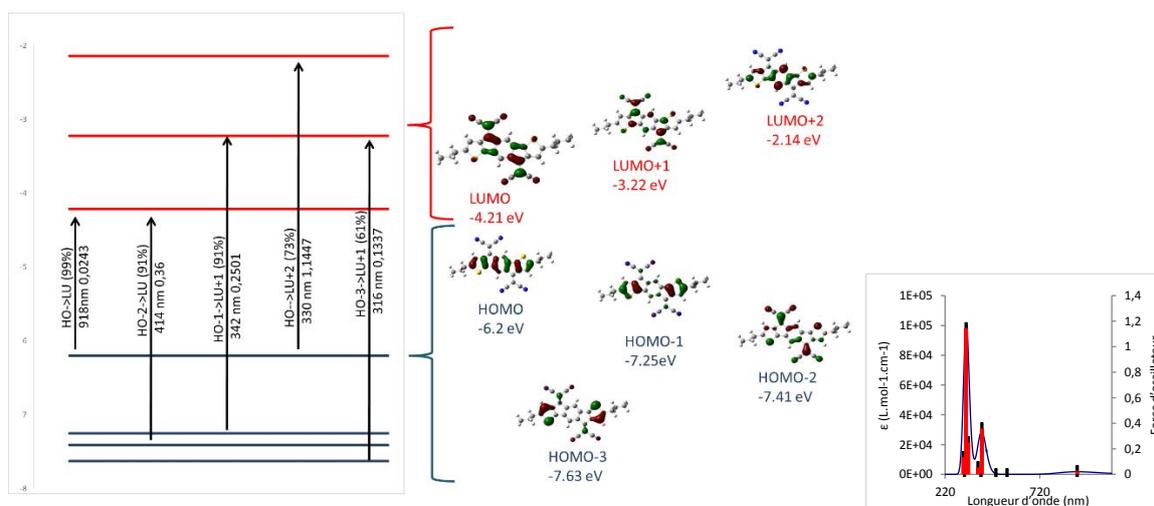


Figure 68 : à gauche : 5 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; au centre : détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite : spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du **para-IDT(=C(CN)₂)₂** ; (base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

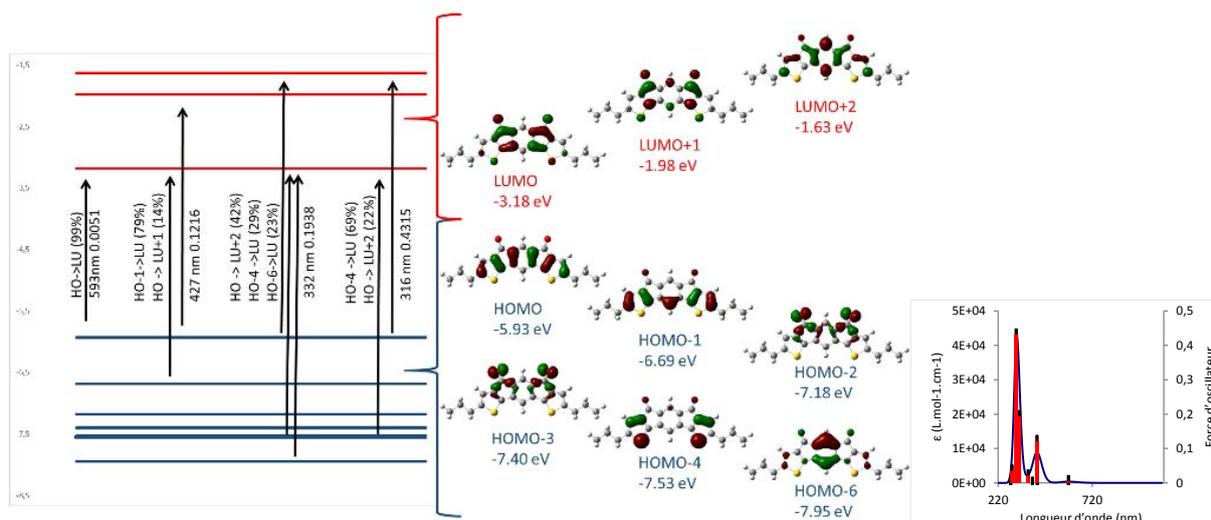


Figure 69 : à gauche : 5 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; au centre : détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite : spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du **meta-IDT(=O)₂** ; (base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

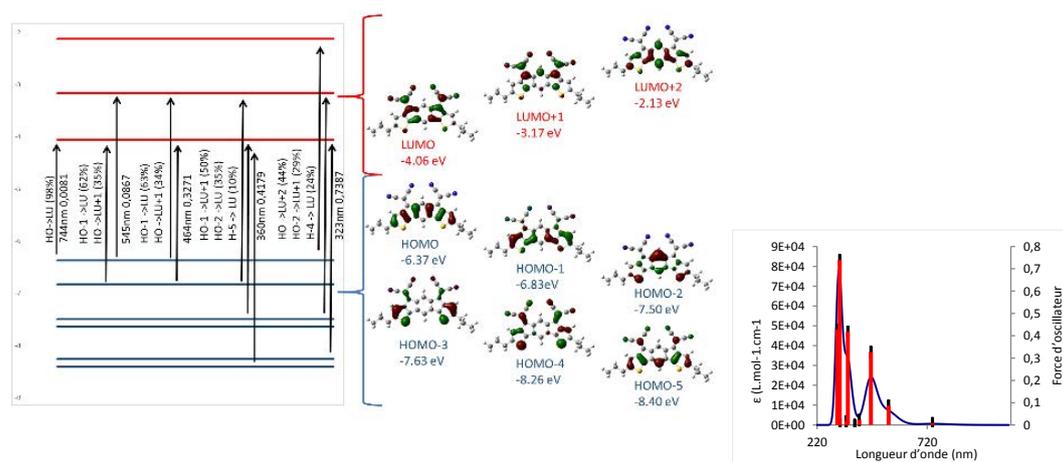


Figure 70 : à gauche : 5 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; au centre : détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite : spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du **meta-IDT(=C(CN)₂)₂** ; (base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

On notera que les deux isomères *meta* possèdent des bandes d'absorption supplémentaires entre 350 et 450 nm pour le **meta-IDT(=O)₂** et entre 400 et 600 nm pour le **meta-IDT(=C(CN)₂)₂** dans un domaine d'énergie où les isomères *para* n'absorbent pas. Ces bandes ont aussi été mises en évidence par les calculs de TD-DFT présentées de façon plus détaillée Figure 68 et Figure 70. Ces bandes correspondent à des transitions HOMO-1/LUMO et HOMO/LUMO+1 de force d'oscillateur 0.12 pour le **meta-IDT(=O)₂** et 0.0867 pour le **meta-IDT(=C(CN)₂)₂**.

Bien que sans intérêt direct avec l'utilisation de ces molécules comme couches actives en OFET, les spectres d'absorption à l'état solide ont été aussi enregistrés pour les deux isomères **IDT(=C(CN)₂)₂**. En effet, ces mesures peuvent apporter des informations sur le comportement des molécules à l'état solide et particulièrement l'existence d'interactions intermoléculaires. Des films de 40 nm d'épaisseur ont donc été évaporés sur des lames de saphir dans les mêmes conditions que celles qui seront décrites plus bas lors de la mise en forme des dispositifs OFETs. Ce point apparaît très important afin d'étudier les molécules dans des conditions similaires.

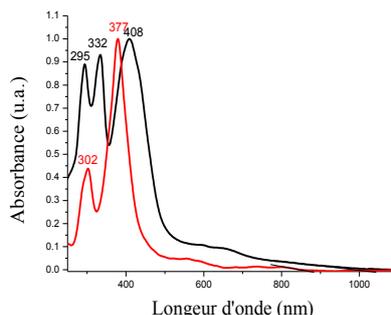


Figure 71 : Spectres d'absorption de films minces obtenus par évaporation thermique (d'une épaisseur de 60 nm) de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (en rouge) et **para-IDT(=C(CN)₂)₂** (en noir).

On peut noter Figure 71 un décalage global vers le rouge des spectres d'absorption à l'état solide par rapport à ceux enregistrés en solution (Figure 66). Les longueurs d'onde de seuil d'absorption mesurées à 1016 nm et 856 nm conduisent à des ΔE^{opt} à l'état solide de 1,22 et 1,45 eV pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et le **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** respectivement. Il y a donc une faible contraction des ΔE^{opt} de la solution à l'état solide de 1,29 à 1,22 eV pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de 1,57 à 1,45 eV pour le **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. Ces données semblent mettre en évidence que les molécules ne s'empilent pas fortement à l'état solide, un fort décalage vers le rouge aurait sinon été observé.

1.2.4 Propriétés d'auto-organisation

Le comportement thermique des 4 dérivés cibles a été étudié par différentes techniques d'analyses thermiques :

- la thermogravimétrie (TGA : thermogravimetric analysis) qui permet de déterminer entre autres la température de décomposition du matériau (T_d), à partir de la variation de masse associée au dégagement des produits de décomposition. Comme la détection du début du phénomène dépend de l'instrument et des conditions opératoires, on définit comme valeur de référence la température à laquelle l'échantillon a perdu 5% de sa masse.
- la calorimétrie différentielle à balayage (DSC : differential scanning calorimetry) réalisée dans une gamme de température inférieure à la T_d permet de déterminer si le matériau possède des transitions de phases. Différentes caractéristiques peuvent être mesurées par DSC : La température et l'enthalpie de fusion pour les matériaux cristallisés, la température de transition vitreuse (T_g) dans le cas des matériaux amorphes, qui est définie comme la température à laquelle le matériau passe d'un état vitreux solide à un état caoutchouteux, ou encore les températures des différentes transitions entre les mésophases et vers la phase isotrope Dans le cas d'un matériau amorphe, lorsque la température devient supérieure à T_g , des réorganisations peuvent avoir lieu dans le matériau et peuvent nuire au bon fonctionnement du dispositif électronique dans lequel est utilisé le matériau (OLED, OFET...).
- la microscopie optique polarisée (POM pour Polarized Optical Microscopy) qui utilise la lumière polarisée pour étudier la microstructure des matériaux et permet d'observer l'état cristallin ou amorphe des matériaux à l'état solide.
- la diffusion des rayons X aux faibles et grands angles (SWAXS : Small- and Wide-Angle X-ray Scattering).

Les deux premières techniques sont utilisées classiquement dans notre équipe. Les mesures POM et SWAXS ont été elles effectuées par les Drs. Bertrand Donnio et Benoît Heinrich de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR CNRS 7504) avec lesquels l'équipe a engagé une collaboration active depuis plusieurs années. Malgré plusieurs essais à l'aide de différents solvants, il n'a pas été possible d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour la résolution de leur structure X.

La Figure 72 présente les thermogrammes obtenus sous flux d'azote de la température ambiante à 600/700 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. De ces thermogrammes on peut noter les températures de décomposition T_d des 4 composés sont comprises entre 331 et 352 °C montrant une haute stabilité thermique de ces molécules. On notera aussi que même à 400 °C les molécules conservent encore 40% de leur masse pour les $IDT(=O)_2$ et 50 % de leur masse pour les $IDT(=C(CN)_2)_2$. On peut noter enfin que les dérivés $IDT(=O)_2$ sont moins stables thermiquement que les dérivés $IDT(=C(CN)_2)_2$ et que les isomères *para* sont moins stables thermiquement que leurs homologues *méta*.

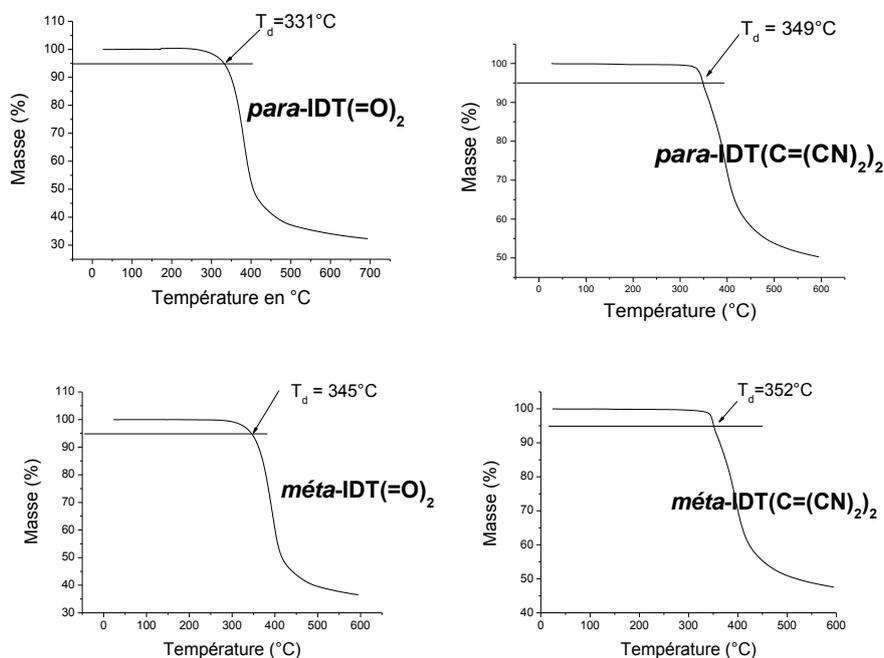


Figure 72 : En haut : ATG de ***para*-IDT(=O)₂** (à gauche) et ***para*-IDT(=C(CN)₂)₂** (à droite) ; En bas : ATG de ***méta*-IDT(=O)₂** (à gauche) et ***méta*-IDT(=C(CN)₂)₂** (à droite)

Les 4 composés sont des composés pâteux et biréfringents (leur indice de réfraction dépend de la polarisation du rayon lumineux) à température ambiante mais ils ont des comportements différents lors du chauffage (voir les courbes DSC, Figure 73).

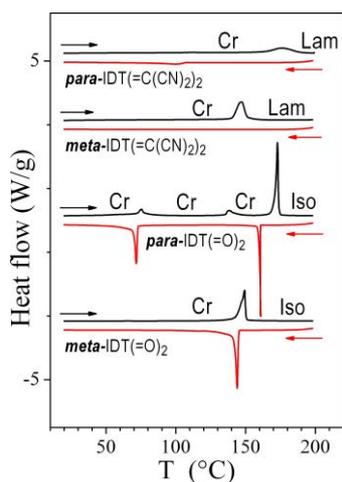


Figure 73 : DSC des dérivés $ITD(=O)_2$ et $IDT(=C(CN)_2)_2$ (1er cycle de chauffe (en noir) et de refroidissement (en rouge) à $5^\circ\text{C}/\text{min}$; Cr : phase cristalline ; Iso : liquide isotrope ; Lam : mésophase lamellaire tridimensionnelle).

Alors que les deux composés dicétones fondent directement sous forme d'un liquide isotrope (l'indice de réfraction du matériau est dans ce cas le même quelle que soit la polarisation de la lumière) à environ 145°C (*mé*ta- $IDT(=O)_2$; $\Delta H = 53\text{ J/g}$) et 172°C (*para*- $IDT(=O)_2$; $\Delta H = 66\text{ J/g}$), les deux isomères $IDT(=C(CN)_2)_2$ sont encore biréfringents et pâteux à 300°C . L'état liquide isotrope de ces deux composés n'est donc pas atteignable d'autant que nous avons vu plus haut que la T_d de ces deux isomères est proche de 350°C et qu'à 300°C les isomères commencent à se décomposer.

Les isomères dicétones sont donc stables sous forme liquide entre 145°C et 331°C pour le *para*- $IDT(=O)_2$ et entre 172°C et 345°C pour le *mé*ta- $IDT(=O)_2$.

Le retard ou l'absence de passage à l'état liquide pour les dérivés $IDT(=C(CN)_2)_2$ est en accord avec d'autres résultats sur d'autres composés dicyanovinylènes étudiés par le groupe et provient d'interactions dipôle-dipôle intermoléculaires fortes et d'interactions π - π .⁹ Un tel comportement devrait conduire à des sauts électroniques efficaces et donc à des mobilités électroniques élevées prometteuses pour les applications en OFETs.

Malgré le maintien des textures pâteuses biréfringentes, la première courbe de chauffe des deux isomères $IDT(=C(CN)_2)_2$ montre un pic endothermique important à une température très proche, et avec une intégration comparable à celle de la transition solide/liquide des isomères $IDT(=O)_2$: ce pic est visible à 170°C pour le *para*- $IDT(=C(CN)_2)_2$ ($\Delta H = 30\text{ J/g}$) et à 145°C pour le *mé*ta- $IDT(=C(CN)_2)_2$ ($\Delta H = 48\text{ J/g}$). Ces changements d'enthalpie sont donc difficilement expliqués par des transformations entre phases cristallines et les pics correspondent donc à un phénomène de fusion vers une mésophase (une phase intermédiaire entre un liquide isotrope et un milieu cristallin), comme le démontrent par ailleurs les mesures SWAXS (voir ci-après). Le design moléculaire est en effet optimisé pour le mésomorphisme : Les deux chaînes alkyles associées au mésogène, ici le cœur aromatique, confèrent aux matériaux une architecture « calamitique » ou « sanidique ». ¹⁰ Les mésogènes et les chaînes alkyle sont nano-ségrégés naturellement les uns des autres dans des domaines qui s'alternent, et les mésophases sont généralement observées quand les chaînes aliphatiques fondent pour former une strate « liquide » entre deux strates successives de mésogènes, qui s'arrangent latéralement d'une manière plus ou moins régulière.^{11,12}

Les dérivés $ITD(=O)_2$ et $IDT(=C(CN)_2)_2$ présentent des chaînes alkyles terminales identiques, qui représentent environ la même fraction volumique par rapport aux mésogènes auxquelles elles sont liées. Ce n'est donc pas surprenant que les températures de fusion des domaines aliphatiques soient proches entre elles.

Ce sont donc les propriétés intrinsèques des mésogènes qui déterminent la nature des organisations moléculaires. Pour les dérivés ITD(=O)_2 , l'effondrement de tout ordre longue-distance ainsi que la transition directe vers une phase liquide provient des faibles interactions existant entre les mésogènes carbonylés. Les mésogènes dicyanovinylés des dérivés $\text{ITD(=C(CN)}_2)_2$ présentent des interactions plus fortes entre eux et maintiennent manifestement leur arrangement corrélé à longue distance à travers les intercouches de liquide aliphatique. C'est cette structuration qui expliquerait la biréfringence, la forte viscosité, et accessoirement le comportement thermique différent des deux composés au refroidissement, en cohérence avec celui au second cycle de chauffe, à savoir une cristallisation légèrement retardée du liquide surfondu dans le cas des dérivés ITD(=O)_2 et une vitrification de la mésophase peu fluide existant à plus haute température dans le cas des $\text{ITD(=C(CN)}_2)_2$.

Les études par DRX aux petits angles confirment ces interprétations. A l'état initial, les quatre dérivés présentent en effet des diagrammes de diffraction typiques de phases cristallines avec l'observation de réflexions fines exclusivement, distribuées sur toute la fenêtre de diffraction (Figure 74).

Les diagrammes des dérivés ITD(=O)_2 deviennent caractéristiques de liquides nano-ségrégés lorsque ces dérivés sont chauffés au-delà de leur température de fusion. On observe alors un large signal diffus aux petits angles provenant de l'alternance de domaines fondus de mésogènes et de chaînes, ainsi qu'une large bande de diffusion aux grands angles causée par les distances latérales entre segments moléculaires de même nature au sein de ces domaines (les maxima se trouvent respectivement à 18-20 Å et 4-5 Å).

Au-delà de leur température de fusion, les dérivés $\text{ITD(=C(CN)}_2)_2$ présentent des diagrammes qui contiennent une série de réflexions ($00l$) au niveau des petits angles et le recouvrement entre une bande de diffusion et des réflexions fines au niveau des grands angles, ce qui confirme la présence d'une mésophase lamellaire tridimensionnelle. Ces lamelles émergent de l'alternance de chaînes fondues, à l'origine de la bande de diffusion large h_{ch} , et des couches de mésogènes ordonnés de façon régulière.

Comme il a été observé précédemment pour des systèmes similaires,^{11,12} les intercouches aliphatiques ne sont pas suffisantes pour masquer les corrélations positionnelles entre les couches conjuguées successives, ce qui permet d'observer les réflexions croisées (hkl) d'une superstructure tridimensionnelle. Des diagrammes similaires sont obtenus après refroidissement à température ambiante, ce qui confirme le gel des structures mésophasiques, comme il l'a été déjà montré par l'analyse des DSC (Figure 73). Les cellules tridimensionnelles demeurent non résolues, mais la géométrie de l'empilement peut être étudiée à travers la combinaison de la périodicité lamellaire (**méta- $\text{ITD(=C(CN)}_2)_2$** : $d = 24,1$ Å ; **para- $\text{ITD(=C(CN)}_2)_2$** : $d = 22,9$ Å) avec les volumes moléculaires V_{mol} calculés empiriquement. Ainsi, la surface moléculaire $S_{mol} = V_{mol}/d$ ($=36-37$ Å²) indique l'extension latérale des lamelles et reflète l'espace nécessaire au segment moléculaire le plus encombré, c'est-à-dire ici les mésogènes dicyanovinylés (les couches de liquide aliphatique s'étalent de manière à compenser la différence avec la section transversale des chaînes, de 24 Å² à 160-190°C).

En conclusion, pour ces deux familles de régioisomères, l'organisation moléculaire s'avère être contrôlée par la nature des fonctions chimiques portées par les mésogènes. Ainsi, l'isomérisme de position ne semble pas avoir d'effet significatif sur la nano-ségrégation ni sur le mésomorphisme et une influence limitée sur l'état cristallin. On peut cependant noter que les deux dérivés *para* présentent des températures de fusion plus élevées que leurs régioisomères *méta* et que *para*-

IDT(=O)₂ présente le polymorphisme cristallin le plus varié (trois phases observées lors de la première chauffe, contre une seule pour **méta-IDT(=O)**).

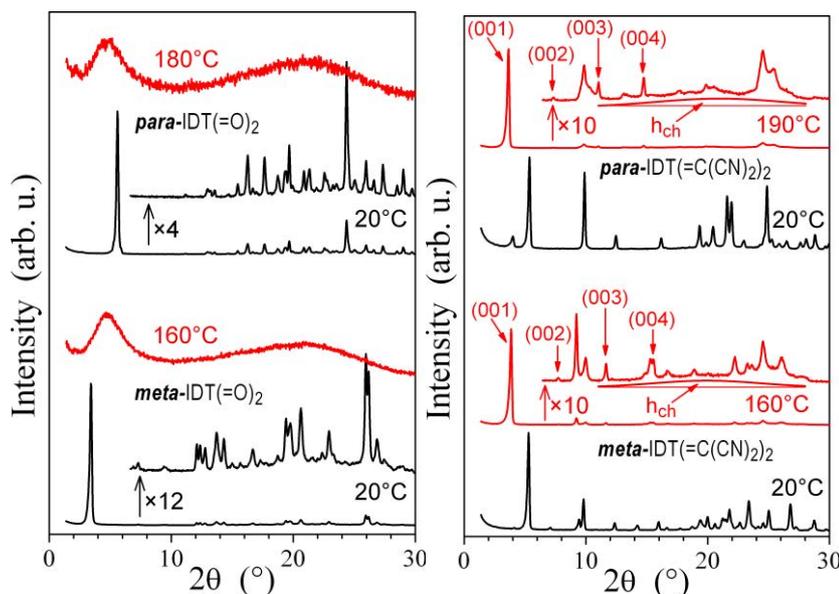


Figure 74 : Diagrammes de diffusion des rayons X aux petits et grands angles de Braggs (SWAXS) des régioisomères de ITD(=O)₂ et IDT(=C(CN)₂)₂ (gauche et droite), à température ambiante dans leur état natif (en bas, en noir) et à une température supérieure à celle de la fusion vers le liquide isotrope (pour les dérivés ITD(=O)₂) ou la mésophase lamellaire tridimensionnelle (pour les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂) (en haut, en rouge) ; h_{ch} est la bande de diffusion des chaînes alkyles fondues; les séries de réflexion lamellaires sont identifiées par les indexations (00l).

1.3 Applications en OFETs

1.3.1 Fabrication et structure des dispositifs classiques

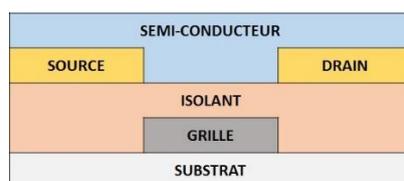


Figure 75 : Structure des transistors fabriqués au cours de ces travaux de thèse

Les transistors réalisés au cours de cette thèse présentent tous la même structure BGBC et ont été fabriqués à l'aide de la technique de la photolithographie, pour la mise en forme de la grille, de l'isolant et des électrodes source et drain.

Deux types de substrat ont été utilisés lors de cette thèse : du verre pour les dispositifs classiques et un film de polymère plastique : le poly(éthylène-naphtalate) de 25 μm d'épaisseur pour les dispositifs souples.

La fabrication des dispositifs a été réalisée à l'aide de trois masques de photolithographie successifs sur des plaques de 5 cm x 5 cm. On retrouve ainsi au centre de chaque plaque 20 transistors

présentant tous une largeur de canal de 4 μm et des longueurs de 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 μm . Les contacts de chaque transistor sont déportés vers les bords du substrat pour permettre la caractérisation électrique des OFETs lors des déformations mécaniques (Figure 76).

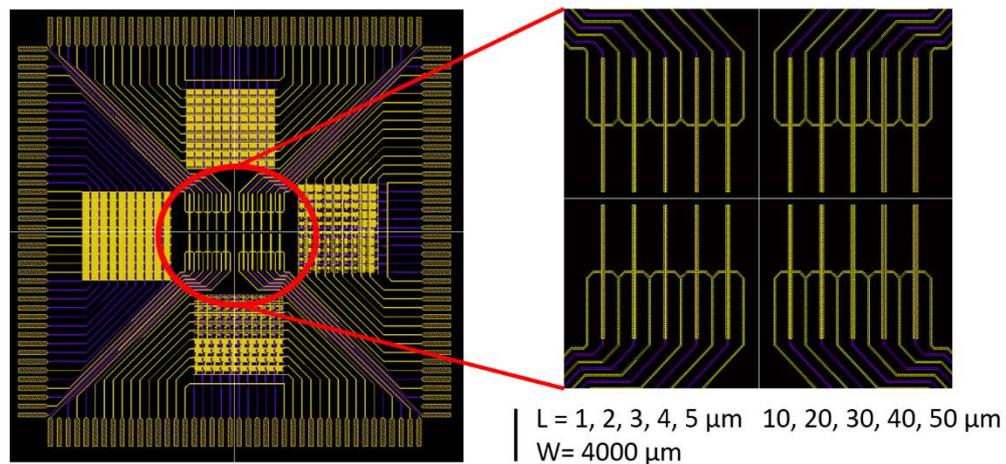


Figure 76 : Design et position des OFETs sur les substrats

L'insolation des substrats ainsi que l'alignement des différents masques ont été réalisés à l'aide d'un aligneur SET®.

La première étape de fabrication consiste en l'évaporation sous vide secondaire (10^{-6} bar) d'une couche d'aluminium de 150 nm d'épaisseur sur le substrat, qui composera l'électrode de grille (Figure 77, a).

La forme de l'électrode est alors définie à l'aide d'une résine photosensible positive, la S1818®, fabriquée par Microchem®, déposée par spin-coating à une vitesse de 4500 tours/min pendant 60 secondes. Après le dépôt, le substrat est recuit pendant 1 minute 30 secondes à 100°C afin d'évaporer les solvants. La résine S1818® est une résine photosensible positive, elle devient soluble au développeur lorsqu'elle est exposée à la lumière UV. On expose donc le substrat protégé par un masque afin de rendre soluble la résine au niveau des zones à graver. La résine est ensuite développée à l'aide d'une solution fournie par Microchem®. Le substrat est alors rincé à l'eau pour éliminer l'excédent de développeur et de résine puis recuit à 120°C pendant 1 minute 30 (Figure 77, b à d).

La gravure de l'aluminium est ensuite réalisée à l'aide d'une solution composée d'acide nitrique, d'acide phosphorique et d'acide méthanoïque, puis la résine S1818 restante après le développement est solubilisée et rincée à l'acétone (Figure 77, e).

L'isolant utilisé au cours de ces travaux est une résine époxy, la S2000.5® fabriquée par Microchem®. Cette dernière est une résine qui à l'inverse de la S1818® est une résine photosensible négative. Elle polymérise lorsqu'elle est exposée aux rayons UV. Les paramètres d'enduction ainsi que les durées de recuit ont été optimisés durant la thèse de Sarah Bébiche à l'IETR.³

Cette résine a été choisie comme diélectrique en raison des performances électriques qu'elle a permis d'obtenir précédemment au sein du groupe.^{1,2,9,13}

La résine est tout d'abord enduite via un dépôt à la tournette, à une vitesse de 2500 tours/min pendant 30 secondes puis recuite 1 minute 30 secondes à 95 °C. Un masque est alors aligné par rapport aux motifs de grille précédemment définis sur le substrat puis ce dernier est insolé aux rayons UV avant

d'être à nouveau recuit pendant 1 minute à 95 °C. Le développement se fait à l'aide d'une solution fournie par Microchem®. Après une insolation aux rayons UV de 30 secondes (soit une puissance de 50mJ.cm⁻², la puissance nécessaire pour polymériser la SU-8 sur une épaisseur de 400nm), les substrats sont à nouveau recuits à 115 °C pendant 30 minutes en suivant une rampe de température pour assurer des propriétés isolantes optimales. L'épaisseur ainsi obtenue des films de SU-8 est d'environ 400 nm (Figure 77, f). L'épaisseur de l'isolant peut être modulée d'une valeur de e = 250 nm à e =700 nm en modifiant les paramètres d'enduction. Une épaisseur e = 400 nm permet à la fois un courant de fuite de grille faible et une tension de seuil limitée. Il est à noter qu'aucune étape de gravure n'est nécessaire pour définir les motifs de cet isolant.

Une couche d'or d'une épaisseur de 50 nm est alors déposée par évaporation au canon à électrons. La mise en forme des électrodes se fait ensuite via la même méthode de photolithographie que celle de la grille à l'aide de S1818 (Figure 77, g à k). L'or est alors gravé à l'aide d'une solution d'eau Régale qui est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique.

Enfin, le film de SCO est évaporé sous vide secondaire à une pression d'environ 10⁻⁶ mbar. La vitesse de dépôt, de l'ordre de 0,3-0,4 Å.s⁻¹, est mesurée par une balance à quartz afin de contrôler l'épaisseur finale de la couche (Figure 77, l).

Après une éventuelle caractérisation électrique des OFETs directement après le dépôt, tous les substrats réalisés lors de cette thèse ont été recuits puis caractérisés à nouveau. En effet, les travaux de Guo *et al* notamment ont montré que le recuit d'OFETs utilisant comme couche active du pentacène permettait une augmentation de la mobilité des dispositifs.¹⁴ D'après les auteurs, cette augmentation serait due à l'augmentation de la taille des grains du film mince au niveau du canal de conduction et de l'amélioration de l'organisation moléculaire au sein des grains.

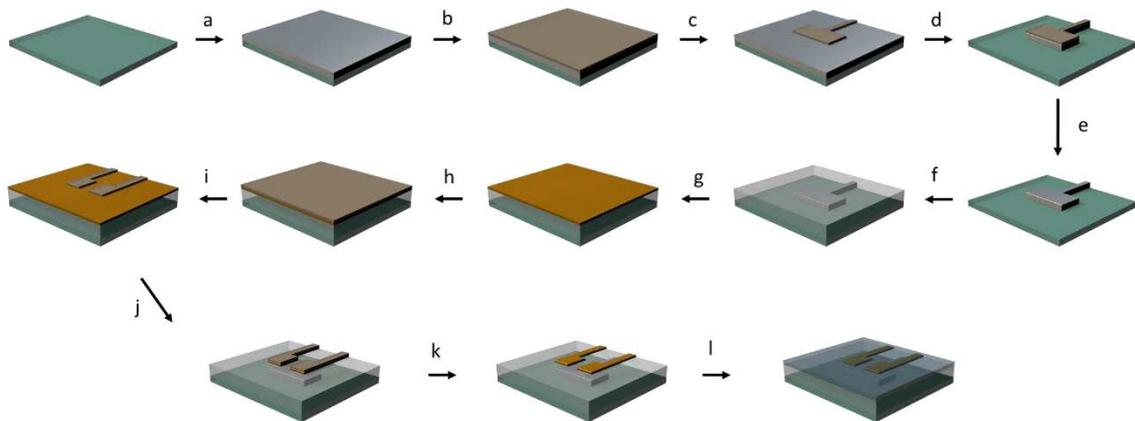


Figure 77 : Illustration des différentes étapes de photolithographie réalisées lors de la fabrication des OFETs. En gris : Aluminium, en marron : S1818, en gris translucide : SU-8, en doré : Or, en bleu translucide : SCO

1.3.2 Performances des dispositifs classiques

Les caractérisations électriques des transistors ont été réalisées en boîte à gants, sous atmosphère inerte à l'aide d'un analyseur de caractéristiques Agilent 2636A et d'un programme Labview développé à l'IETR, à température ambiante. Les paramètres les plus importants, c'est-à-dire les mobilités à effet de champ linéaire et saturée, la tension de seuil, la pente sous le seuil, le ratio du courant on sur le courant off ($I_{\text{Don}}/I_{\text{Doff}}$) ont été extraits des caractéristiques de transfert dans les

régimes linéaire et saturé de séries d'au moins 5 OFETs de différentes dimensions ($W=4000 \mu\text{m}$, $L=3$ à $40 \mu\text{m}$). Les résultats présentés dans les tableaux correspondent aux valeurs moyennes, avec entre parenthèses les mobilités mesurées les plus élevées.

Les premiers dispositifs fabriqués et caractérisés présentaient une couche active d'une épaisseur de 40 nm. Les transistors fabriqués ont été caractérisés, avant et après recuit à différentes températures, afin d'étudier l'effet de ce dernier sur les performances des dispositifs. Les performances des OFETs sont présentées dans le Tableau 3. Les caractéristiques de transferts des OFETs sont présentées Figure 78.

On constate tout d'abord que sans recuit, les transistors à base des deux dérivés $\text{IDT}(\text{=C}(\text{CN})_2)_2$ fonctionnent. On note que le dérivé *para*- $\text{IDT}(\text{=C}(\text{CN})_2)_2$ présente des performances sensiblement meilleures que son régioisomère *méta*- $\text{IDT}(\text{=C}(\text{CN})_2)_2$. Ainsi, en régime linéaire, la mobilité à effet de champ moyenne ($3,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) du dérivé *para* est 10 fois supérieure à celle du dérivé *méta* ($3,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). En régime saturé, la mobilité à effet de champs du dérivé *para* ($8,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est également pratiquement 10 fois supérieure à celle du dérivé *méta* ($8,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Après un recuit à 80°C pendant 1h, cet écart tend à s'estomper, bien que le dérivé *para* reste plus performant que le dérivé *méta*. On note ainsi que les mobilités linéaire ($5,9 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et saturée ($1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) moyennes mesurées pour le dérivé *para* sont environ deux fois plus élevées que celles du dérivé *méta* ($2,7 \times 10^{-3}$ et $7,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivement). On note que pour le dérivé *para*, le meilleur transistor présente des mobilités linéaire et saturée de $7,4 \times 10^{-3}$ et $1,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. De même, des mobilités linéaire et saturée de $3,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été obtenues avec le dérivé *méta*- $\text{IDT}(\text{=C}(\text{CN})_2)_2$.

Le recuit à 110°C pendant 1h permet une augmentation de la mobilité linéaire moyenne des transistors à base de *para*- $\text{IDT}(\text{=C}(\text{CN})_2)_2$. Cette dernière est mesurée à $1,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, avec une valeur maximale de $1,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La mobilité saturée moyenne, en revanche, n'est pas améliorée et la mobilité maximale mesurée est de $1,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour le dérivé *méta* on observe l'inverse, la mobilité linéaire diminue très légèrement ($2,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $2,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) alors que la mobilité saturée augmente sensiblement ($7,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $7,2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). On note d'ailleurs une valeur maximale de mobilité saturée de $1,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Enfin, comme après un recuit à 80°C pendant 1h, les performances du dérivé *para* restent supérieures à celle du dérivé *méta* en régime linéaire (mobilité de $1,0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $2,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) comme en régime saturé (mobilité de $1,2 \times 10^{-2}$ contre $7,8 \times 10^{-3}$).

Différentes hypothèses peuvent expliquer les différences observées dans la mobilité à effet de champ mesurée pour ces deux matériaux. En effet, comme nous l'avons vu lors du chapitre 1, la conduction électrique au sein d'un SCO peut se faire selon trois mécanismes principaux. Le premier, la conduction par bande, est principalement observée dans le cas de monocristaux de SCO et correspond à la conduction électrique observée dans un semi-conducteur inorganique. Dans le cas de matériaux organiques moléculaires bien organisés, le mécanisme MTR, pour « Multiple Traps and Release » est le plus communément accepté.¹⁵ Enfin, pour les semi-conducteurs organiques amorphes, la conduction de porteurs de charges est dominée par un mécanisme de conduction par sauts.¹⁶ Bien entendu, les performances obtenues par conduction via MTR sont meilleures que celles obtenues lorsque le mécanisme de conduction par sauts est observé. En effet, dans le cas du mécanisme de conduction par MTR, le transport de charge se fait dans la bande de conduction entre deux pièges, tandis que dans le cas du mécanisme de conduction par sauts à distance variable, les charges « sautent » de piège en piège, ce qui nécessite une énergie d'activation pour chaque saut. Dans le cas des dérivés $\text{IDT}(\text{=C}(\text{CN})_2)_2$, une meilleure conduction électrique ne peut pas être expliquée par une

différence d'énergie de LUMO, puisque cette dernière est équivalente pour les deux molécules. On peut en revanche relier la différence de conduction observée à l'organisation moléculaire. En effet, un SCO bien organisé limitera la densité de défauts et le piégeage des porteurs de charges, et favorisera donc le mécanisme MTR. A la lumière de ces explications, et aux vues de leurs performances électriques respectives, le composé **para-IDT(=C(CN)₂)₂** semble donc présenter un meilleur empilement à l'état solide que le composé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**.

Il est intéressant de noter que les dérivés structurellement semblables **para-IF(=C(CN)₂)₂**³ et **méta-IF(=C(CN)₂)₂**² (voir structures Figure 52 de ce chapitre) synthétisés et étudiés dans l'équipe en 2015 à l'aide de la même architecture OFET sont moins performants en tant que couche active d'OFETs de type n. L'amélioration la plus remarquable étant observée pour le ratio I_{on}/I_{off} , qui passe de $2,73 \times 10^6 / 6,3 \times 10^5$ pour **para-IF(=C(CN)₂)₂**/**méta-IF(=C(CN)₂)₂** à $3,0 / 5,3 \times 10^7$ pour les dérivés **para-** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. Cela démontre la forte influence de l'incorporation des unités thiophènes au sein des squelettes π -conjugués sur les performances des molécules étudiées.

Une mobilité saturée de $0,24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été obtenue par le groupe de Geng avec le dérivé **para-IDT(=C(CN)₂)₂**.⁴ Plusieurs hypothèses peuvent être faites pour expliquer l'écart par rapport aux valeurs obtenues lors de ces travaux de thèse.

La première concerne l'architecture des dispositifs. En effet, les transistors fabriqués par Geng *et al* présentaient une architecture grille basse – contact haut. Selon différentes études, une structure contact haut est plus adaptée à l'extraction de la mobilité à effet de champ qu'une structure contact bas en raison de la plus faible résistance d'accès inhérente à la première.¹⁴

Ensuite, dans les travaux du groupe de Geng, la température du substrat lors de l'évaporation du semi-conducteur était de 80°C .⁴ D'autres températures de substrats ont été testées lors de ces travaux. Une mobilité saturée de $0,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été obtenue pour un substrat chauffé à 60°C pendant l'évaporation du SCO.⁴ D'autre part, une mobilité de $8,6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été obtenue pour un substrat chauffé à 100° . La température de substrat promeut la taille de grains du film, ce qui augmente la mobilité à effet de champ jusqu'à ce que les grains se dissocient, créant ainsi des vides dans la couche semi-conductrice et diminuant ainsi la conduction électrique et donc la mobilité à effet de champ. Ainsi, la température du substrat lors de l'évaporation de la couche active est d'une importance capitale dans les performances des OFETs. Dans les travaux présentés dans ce manuscrit, les dérivés **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** ont été évaporé sous vide à température ambiante, afin de diminuer le nombre de variables à étudier et donc permettre une comparaison plus précise des propriétés de ces deux semi-conducteurs.

Pour finir, on peut noter que la tension de seuil obtenue par Geng *et al* est similaire à celle obtenue à l'aide de nos dispositifs (33V contre 36,8-38,3V). Il est également intéressant de souligner que les transistors fabriqués lors de ces travaux de thèse présentent un très grand ratio I_{on}/I_{off} , de l'ordre de 10^7 , soit environ 1000 fois supérieur à celui rapporté par Geng *et al* (10^4).

Tableau 3 : Performances des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** avant recuit, après recuit à 80°C pendant 1h et après recuit à 110°C pendant 1h

SCO	V _{TH} (V)	V _{ON} (V)	SS (V/dec)	I _{Don} /I _{Doff}	μ _{FE} linéaire (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{lin} (%) ^a	μ _{FE} saturée (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{sat} (%) ^b
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avant recuit	35,6	5,6	1,6	1,7x10 ⁷	3,4x10 ⁻³ (5,1x10 ⁻³) ^c	28,6	8,1x10 ⁻³ (1,4x10 ⁻²) ^c	43,2
para-IDT(=C(CN)₂)₂ recuit 80°C, 1h	36,8	5	1,6	2,3x10 ⁷	5,9x10 ⁻³ (7,4x10 ⁻³) ^c	38,5	1,2x10 ⁻² (1,6x10 ⁻²) ^c	38,5
para-IDT(=C(CN)₂)₂ recuit 110°C, 1h	38,3	1,75	2,29	3,0x10 ⁷	1,0x10 ⁻² (1,4x10 ⁻²) ^c	21,4	1,2x10 ⁻² (3,9x10 ⁻²) ^c	40,9
méta-IDT(=C(CN)₂)₂ Avant recuit	53,1	5,5	2,4	3,7x10 ⁵	3,2x10 ⁻⁴ (6,3x10 ⁻⁴) ^c	44,8	8,9x10 ⁻⁴ (1,6x10 ⁻³) ^c	46,1
méta-IDT(=C(CN)₂)₂ recuit 80°C, 1h	48,6	5,1	2,0	1,1x10 ⁷	2,7x10 ⁻³ (3,8x10 ⁻³) ^c	22,6	7,2x10 ⁻³ (1,0x10 ⁻²) ^c	40,3
méta-IDT(=C(CN)₂)₂ Recuit 110°C, 1h	48,0	5	2,4	5,3x10 ⁷	2,6x10 ⁻³ (4,5x10 ⁻³) ^c	42,2	7,8x10 ⁻³ (1,4x10 ⁻²) ^c	48,2

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/ moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée (écart type/moyenne); c : valeur maximale mesurée

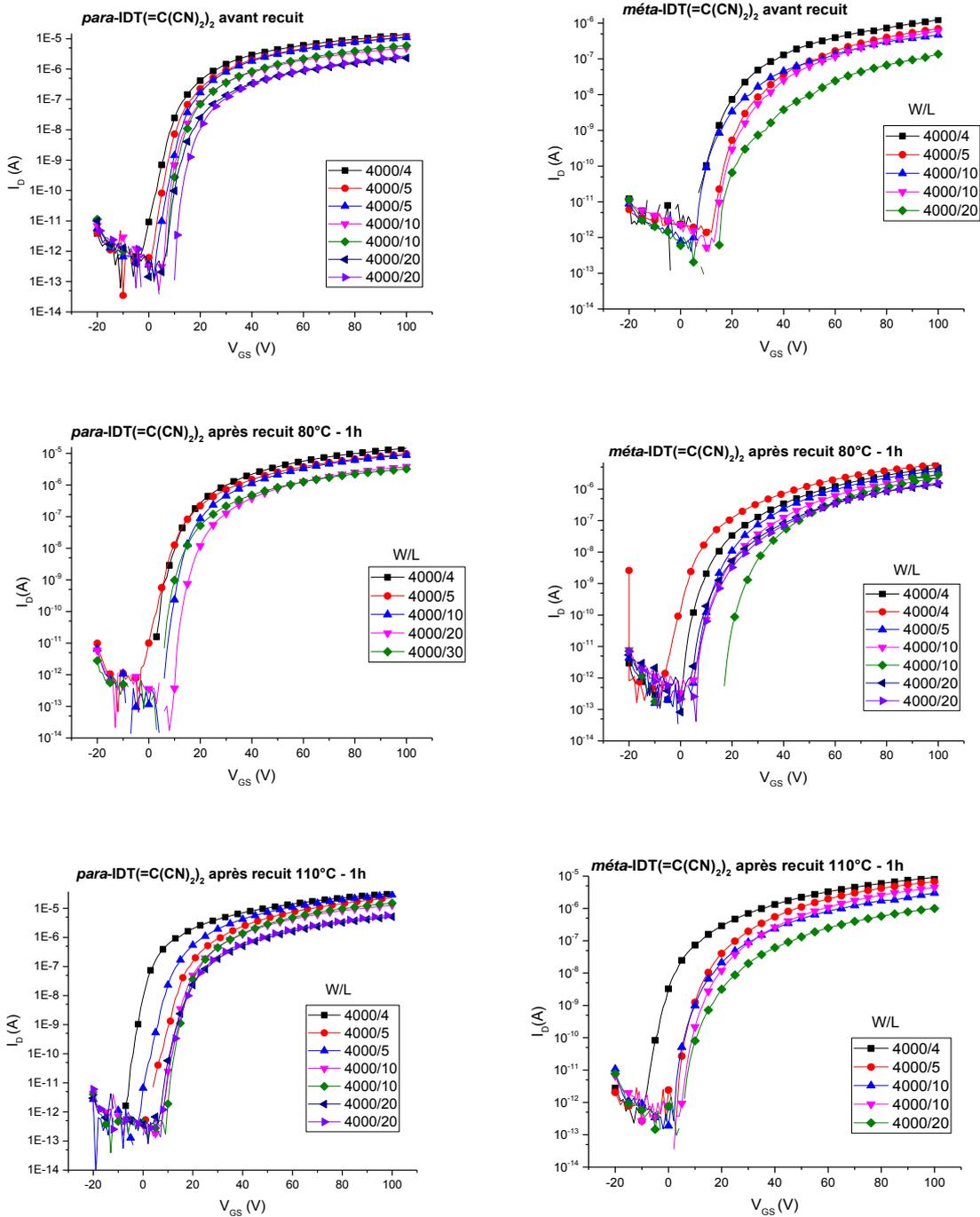


Figure 78 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de *para*-IDT($=C(CN)_2$)₂ et de *meta*-IDT($=C(CN)_2$)₂ avant recuit, après recuit à 80°C pendant 1h et après recuit à 110°C pendant 1h ($V_{DS} = 10$ V)

1.3.3 Modification de l'interface SCO/Electrode par greffage de DABT sur le drain et la source : Effet sur les performances

Dans la littérature, l'interface SCO/diélectrique est souvent décrite comme ayant un fort impact sur les propriétés électriques des OFETs.^{17,18} Il a en effet été démontré qu'une interface SCO/diélectrique « organique/organique » entraînait une diminution de la densité de défauts comparé à une interface « organique/inorganique ».¹⁹

Ainsi, l'organisation intermoléculaire du SCO dans les dispositifs présentés plus hauts ne peut pas être la même à l'interface SCO/SU-8 (interface organique/organique) et à l'interface SCO/Or (interface organique/inorganique), ce qui entraîne la désorganisation du film de SCO sur les électrodes. En 2009, Kitamura *et al* ont démontré que la fonctionnalisation des électrodes drain et source avec des dérivés benzénethiol tels que le 4-diméthylamino(benzène)thiol (DABT – Figure 79) s'organisant en monocouches auto-assemblées (« Self-assembled Monolayers, SAMs) à la surface des électrodes pouvait augmenter les performances électriques des dispositifs en améliorant l'organisation intermoléculaire au sein du film de SCO au niveau des dites électrodes.²⁰ Les travaux de Robin *et al* au sein du groupe du Dr Emmanuel Jacques à l'IETR ont également démontré cette amélioration.¹³ Pour tester cette hypothèse sur les dispositifs à base de dérivés IDTCN, du DABT a été greffé sur les électrodes d'or avant l'évaporation du film de SCO.

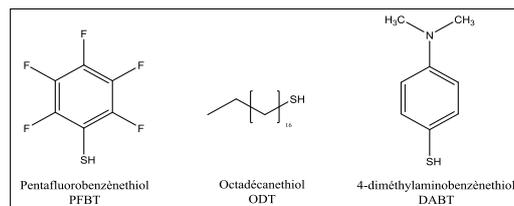


Figure 79 : SAMs greffées sur les électrodes d'or

Le greffage a été réalisé sous atmosphère inerte en boîte-à-gants à la suite de l'étape de photolithographie des électrodes d'or présentées plus haut. Il a été réalisé en immergeant les substrats dans une solution de DABT dans l'acétone à $1,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ (10 mmol.mL^{-1}) pendant 10 minutes à température ambiante. Les dispositifs étaient ensuite rincés à l'acétone et séchés, puis placés dans le bati sous vide pour l'évaporation du film de SCO.

Le mécanisme de formation des SAMs classiquement admis est une addition oxydante du thiol qui s'adsorbe sur l'or selon la réaction suivante :²¹



La liaison Au-S ainsi formée présente une énergie de 40-45 kcal.mol⁻¹ (170 kJ.mol⁻¹), soit une énergie environ deux fois plus faible que celle d'une liaison carbone-carbone (350 kJ.mol⁻¹). Bain *et al* ont étudié la cinétique de formation de la SAM par angle de contact. Ils en ont déduit que la formation d'une SAM s'effectue en deux étapes : la première étape est l'adsorption rapide du thiol (de la seconde à la minute) sur l'or et permet l'obtention d'une surface possédant un haut taux de recouvrement en adsorbat. La seconde étape est une lente réorganisation de la couche qui permet une augmentation de la compacité de la SAM et une diminution de la densité de défauts.²¹

Il a été rapporté dans la littérature que le DABT désorbe à une température supérieure à 130°C.²² Les recuits de ces dispositifs ont donc été effectués à une température inférieure, soit 80°C.

Les performances des OFETs avant et après recuit sont présentées dans le Tableau 4. Les caractéristiques de transfert sont présentées Figure 80. Pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, les OFETs fonctionnalisés au DABT ont dans l'ensemble vu leurs performances électriques être améliorées. Dans cette configuration, le recuit n'a pas permis d'amélioration significative des performances. Seules les tension de seuil (21,8V contre 30,5V) et la mobilité à effet de champ saturée ($3,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $3,1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ont été améliorées. Tous les autres paramètres sont restés inchangés (mobilité linéaire moyenne de $2,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ou ont diminué (V_{ON} de -1,8V contre -2,2V, pente sous le seuil de 1,3 contre 0,95 et ratio $I_{\text{Don}}/I_{\text{Doff}}$ de $4,1 \times 10^6$ contre $4,4 \times 10^7$).

Pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** en revanche, tous ces paramètres ont été augmentés suite au recuit : la tension de seuil (51,3V contre 57,6V), la tension V_{ON} (0,5V contre 1,2V), le ratio $I_{\text{Don}}/I_{\text{Doff}}$ ($1,4 \times 10^7$ contre $5,5 \times 10^6$) et les mobilités linéaires et saturées ($9,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ contre $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1,8 \times 10^{-2}$ contre $4,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement).

Ainsi, comparé aux dispositifs recuits à 110°C, le greffage du DABT a permis une amélioration des mobilités à effet de champ linéaires et saturées. Pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, ces dernières sont passées respectivement de $1,0 \times 10^{-2}$ à $2,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $1,2 \times 10^{-2}$ à $3,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, on observe une augmentation de $2,6 \times 10^{-3}$ à $9,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la mobilité linéaire et de $7,8 \times 10^{-3}$ à $1,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la mobilité saturée.

Les mobilités ne sont pas les seuls paramètres à avoir été améliorés par le greffage. En effet, bien que le recuit ait dégradé la pente sous le seuil pour le dérivé **para** (0,95 V/dec avant recuit contre 1,3V/dec après recuit), celle-ci est inférieure pour les dispositifs sur lesquels le DABT a été greffé (1,3 V/dec contre 1,6 V/dec pour les OFETs recuits à 80°C sans DABT). De même, pour le composé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, la pente sous le seuil a été améliorée de 2,0 V/dec à 1,2 V/dec grâce au greffage de DABT. Enfin, les tensions V_{ON} pour les deux régioisomères ont également été réduites, passant de 5V à -1,8V pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de 5,1V à 0,5V pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. Ces valeurs permettent donc d'envisager l'utilisation de ces OFETs dans des circuits électroniques fonctionnels, ces derniers étant généralement alimentés entre 5 V et 12 V.

Enfin, on constate que l'ajout de DABT a également permis d'améliorer l'uniformité des performances des dispositifs. Le coefficient de variation linéaire des mobilités à effet de champ linéaire et saturée passe ainsi pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** de 21,4% et 40,9% respectivement après un recuit à 110°C pour des dispositifs sans DABT à 13,6% et 26,3% après un recuit à 80°C pour les dispositifs avec DABT. De même, pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, ces valeurs sont de 22,6% et 40,3% pour des dispositifs sans DABT après un recuit à 80°C contre 19,8% et 24,4% pour les dispositifs avec DABT après recuit d'une heure à 80°C.

Le coefficient de variation linéaire de la mobilité à effet de champ est un paramètre important. Il correspond au rapport de l'écart type sur la mobilité moyenne. Le coefficient de variation linéaire permet de rendre compte de l'uniformité des performances d'un transistor à l'autre et de rendre compte d'une tendance quant à la densité de défauts présents au niveau du canal de conduction. En effet, une grande densité de défauts au niveau du canal entraîne la création de nombreux pièges et favorise donc un mécanisme de conduction par VRH. La création de ces défauts n'étant pas contrôlée, ces derniers mènent à de grandes disparités de mobilité d'un OFET à l'autre et donc à une variance importante de la mobilité. Au contraire, on aura tendance à observer un mécanisme de conduction par MTR en diminuant le nombre de défauts, les électrons étant dans ce cas libre de se déplacer dans la bande de conduction du matériau.

Les performances électriques présentées jusqu'ici, telles que la mobilité à effet de champ, la tension de seuil ou encore la pente sous le seuil sont liées à la caractérisation statique des OFETs et ne sont pas suffisantes pour comprendre le comportement électrique de ces derniers dans un circuit électronique. Les OFETs peuvent être utilisés comme interrupteur ou comme source de courant dans les circuits électroniques. Dans le premier cas, les états on et off doivent être très bien différenciés (I_{Don}/I_{Doff} doit être très important). Ainsi, la réponse en fréquence et la stabilité électrique pendant un court temps de polarisation (< 1ms) doit être étudiée. Dans le second cas, Les OFETs servent de générateurs de courant pour des OLEDs, des capteurs ou des amplificateurs. Pour ces applications, le courant doit être constant dans le temps durant la polarisation électrique. Deux méthodes ont été développées pour étudier la stabilité électrique d'un OFET. La première, nommée « gate bias-stress » est une procédure couramment utilisée pour étudier la stabilité électrique d'un OFET. Elle consiste à stresser l'OFET sous polarisation continue pendant une durée déterminée et à ensuite extraire la tension de seuil de la caractéristique de transfert enregistrée après la polarisation. La variation de la tension de seuil est ensuite analysée pour évaluer la stabilité électrique du dispositif. La seconde méthode, proposée par Kippelen *et al*¹⁸ est plus simple. Elle consiste à mesurer la variation du courant de drain sous polarisation continue. C'est cette méthode qui, pendant 10 minutes, à $V_{DS}=10V$ et $V_{GS}=30V$, a été utilisée pour étudier la stabilité des OFETs présentés ici. Les résultats extraits de la Figure 81 sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 4 : Performances des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** dont les électrodes drain et source ont été greffés avec du DABT, avant et après recuit à 80°C pendant 1h.

SCO	$V_{TH}(V)$	$V_{ON}(V)$	SS(V/dec)	I_{Don}/I_{Doff}	μ_{FE} linéaire ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	$\sigma_{lin} (\%)^a$	μ_{FE} saturée ($cm^2 V^{-1} s^{-1}$)	$\sigma_{sat} (\%)^b$
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec DABT Avant recuit	30,5	-2,2	0,95	$4,4 \times 10^7$	$2,2 \times 10^{-2}$ ($2,7 \times 10^{-2}$) ^c	15,9	$3,1 \times 10^{-2}$ ($4,0 \times 10^{-2}$) ^c	16,2
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec DABT Recuit 80°C, 1h	21,8	-1,8	1,3	$4,1 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-2}$ ($2,6 \times 10^{-2}$) ^c	13,6	$3,8 \times 10^{-2}$ ($5,8 \times 10^{-2}$) ^c	26,3
méta-IDT(=C(CN)₂)₂ avec DABT Avant recuit	57,6	1,2	1,5	$5,5 \times 10^6$	$2,0 \times 10^{-3}$ ($2,4 \times 10^{-3}$) ^c	15,0	$4,0 \times 10^{-3}$ ($6,6 \times 10^{-3}$) ^c	27,5
méta-IDT(=C(CN)₂)₂ avec DABT Recuit 80°C, 1h	51,3	0,5	1,2	$1,4 \times 10^7$	$9,6 \times 10^{-3}$ ($1,3 \times 10^{-2}$) ^c	19,8	$1,8 \times 10^{-2}$ ($2,5 \times 10^{-2}$) ^c	24,4

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée (écart type/moyenne) ; c : valeur maximale mesurée

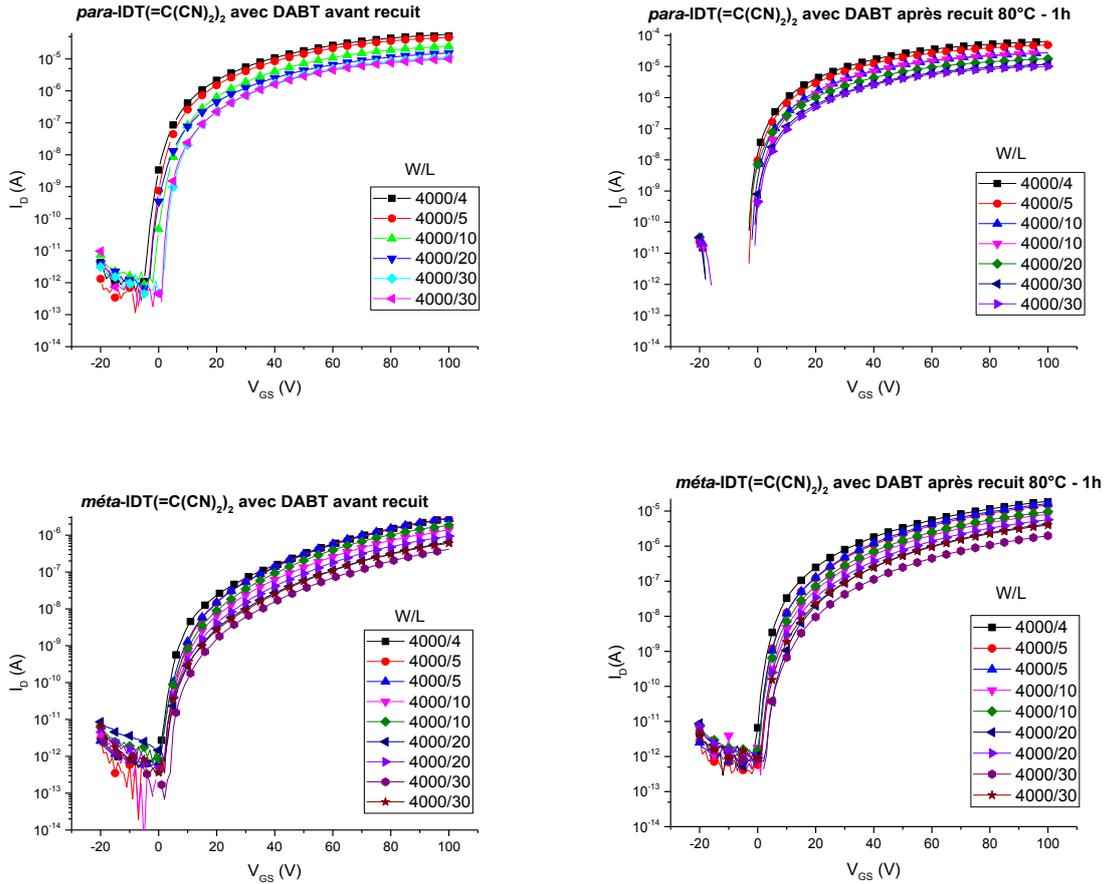


Figure 80 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** dont les électrodes drain et source ont été greffés avec du DABT, avant et après recuit à 80°C pendant 1h ($V_{DS} = 10$ V)

1.3.4 Etude de la stabilité au stress électrique des dispositifs avec et sans DABT

La comparaison de la stabilité au stress électrique en polarisation constante a été réalisée sur les OFETs à base de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** et **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, avec et sans DABT. Comme il a été observé pour les performances électriques, l'empilement intermoléculaire est responsable d'une plus forte densité de défauts au sein du film de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. Le piégeage des porteurs de charges est ainsi favorisé, ce qui peut expliquer la diminution plus rapide du courant de drain pour cette molécule.

De nombreuses études ont montré le fort impact de l'interface isolant/SCO sur la stabilité électrique des OFETs.^{19,23} Ici, comme le montrent les valeurs présentées dans le Tableau 5, le greffage du DABT sur les électrodes drain et source a fortement amélioré la stabilité électrique des dispositifs, démontrant, comme les travaux précédemment cités, l'influence de l'interface électrode/SCO sur cette dernière.

Ainsi, sans DABT, il apparaît que le courant décroît rapidement pour les deux isomères (Figure 81). On peut cependant noter que le ratio $I_{Dfinal}/I_{Dt=0}$ est environ 10 fois plus élevé pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** que pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (7% contre 0,8% respectivement).

Pour les dispositifs avec DABT, l'augmentation du ratio $I_{Dfinal}/I_{Dt=0}$ observée pour chaque composé (49% et 24,8% pour *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ et *méta*-IDT(=C(CN)₂)₂ respectivement) est attribuée à la diminution de la densité de défauts à l'interface or/SCO.

Enfin, on note que l'interface SCO/SU-8 est la même dans les dispositifs avec et sans DABT, ce dernier n'ayant été greffé que sur les électrodes d'or drain et source. En effet, des mesures d'angle de contact réalisées par Robin *et al*¹³ ont démontré que l'énergie de surface de la SU-8 n'était pas modifiée lorsque cette dernière était exposée à un dérivé thiol, le 1-octadécane-thiol (ODT, Figure 79).

Des travaux antérieurs ont déjà démontré que l'interface SCO/diélectrique avait une forte influence sur la stabilité électrique.^{24,25} Dans l'étude présentée ici, la stabilité électrique a été fortement améliorée par le greffage de DABT, démontrant que cette stabilité, comme les performances et l'uniformité des résultats, dépend également de l'interface électrode/SCO. Il semble donc raisonnable de conclure que la stabilité électrique sous polarisation constante est dépendante de la combinaison de ces deux interfaces.

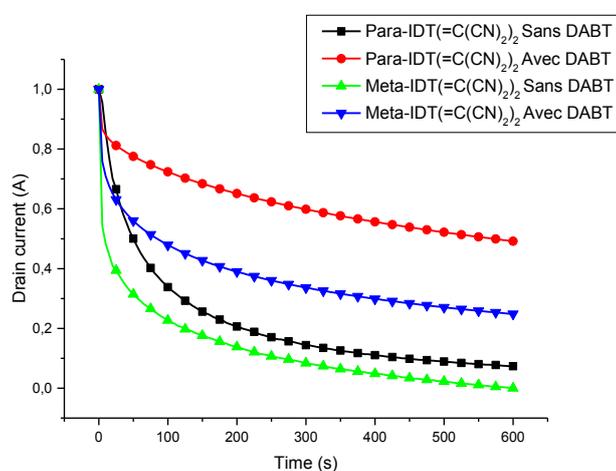


Figure 81 : Mesure de la décroissance du courant de drain avec le temps sous polarisation continue des dispositifs avec et sans DABT ($V_{DS}=10V$, $V_{GS}=30V$)

Tableau 5 : $I_{Dfinal}/I_{Dt=0}$ après 10 minutes de polarisation continue

	<i>para</i> -IDT(=C(CN) ₂) ₂ sans DABT	<i>para</i> -IDT(=C(CN) ₂) ₂ avec DABT	<i>méta</i> -IDT(=C(CN) ₂) ₂ sans DABT	<i>méta</i> -IDT(=C(CN) ₂) ₂ avec DABT
$I_{Dfinal}/I_{Dt=0}$ (%)	7	49	0,8	24,8

Il nous a ainsi paru intéressant de poursuivre ces travaux sur la stabilité des dispositifs à travers l'étude de l'influence de deux autres SAMs sur les performances des transistors.

Les meilleurs résultats ayant été obtenus avec *para*-IDT(=C(CN)₂)₂, c'est avec ce dérivé que deux autres SAMs à base de 1-octadécane-thiol (ODT) et de pentafluoro(benzène)thiol (PFBT) (Figure 79) ont été testées afin de faire suite aux travaux de Robin *et al*¹³ réalisés à l'IETR (voir chapitre 1, amélioration des interfaces).

1.3.5 Etude de l'influence de la nature des SAMs sur les performances des OFETs

Le greffage des dérivés ODT et PFBT (Figure 79), comme celui du DABT, a été réalisé à l'aide de solutions à 10 mmol.L⁻¹ à température ambiante et sous atmosphère inerte pendant 10 minutes, dans le toluène pour ODT et dans l'isopropanol pour PFBT.

Afin de comparer au mieux l'effet de la nature des SAMs d'ODT et de PFBT avec celui des SAMs de DABT, tous les OFETs présentés ici ont été fabriqués à l'aide de la même évaporation de SCO. Le dépôt de la couche active a donc été identique pour chaque dispositif. Ce ne sont donc pas les mêmes dispositifs qui sont étudiés dans ce paragraphe et dans le précédent, concernant les OFETs greffés au DABT. Il est ainsi normal que les valeurs présentées dans le Tableau 6 diffèrent légèrement de celles présentées précédemment. Les caractéristiques de transfert des OFETs étudiés ici sont présentées Figure 82.

Avant recuit, les mobilités linéaires et saturées obtenues sont respectivement de 1,2x10⁻² et 2,1x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour les dispositifs greffés avec du DABT, 3,3 x10⁻³ et 7,4x10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ pour les dispositifs greffés avec de l'ODT et 5,9x10⁻³ et 1,2x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour ceux greffés avec du PFBT. Dans les trois cas, un recuit à 80°C pendant 1h a été réalisé. Celui-ci a permis pour chaque dérivé l'amélioration des mobilités linéaires et saturées, celles-ci s'élevant respectivement à 1,7x10⁻² et 3,5x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour les dispositifs greffés avec du DABT, à 1,0 x10⁻² et 3,2x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour les dispositifs greffés avec de l'ODT et à 1,0x10⁻² et 1,9x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour ceux greffés avec du PFBT. Ainsi, concernant les mobilités linéaire et saturée, le DABT conduit aux meilleurs résultats.

Le PFBT a permis l'obtention de meilleures performances que l'ODT. Cette tendance a également été observée lors des travaux de Robin *et al.*¹³ Ces résultats sont très intéressants. En effet, le PFBT présente un moment dipolaire défavorable à l'injection d'électrons et est généralement utilisé dans les OFETs de type p afin de favoriser l'injection de trous. Ici, l'amélioration des performances observée à la suite du greffage du PFBT, comme pour le DABT et l'ODT est donc probablement due à une amélioration de la morphologie du film mince. Cette amélioration peut ici être attribuée à la diminution de l'énergie de surface des électrodes par le greffage des SAMs, qui diminue de fait l'énergie nécessaire au SCO pour s'organiser sur cette surface. L'énergie de surface de la couche sous-jacente est donc un paramètre essentiel pour contrôler la croissance du film mince par évaporation. En effet, plus l'énergie de surface de cette couche est faible, plus la cristallinité de la couche est élevée.¹³

La tension de seuil des dispositifs dont les électrodes ont été greffées avec du DABT ou avec du PFBT n'est pratiquement pas impactée par le recuit (47,5V avant recuit contre 48,9V après recuit pour les OFETs avec DABT, 43,4V avant recuit contre 44,1V après recuit pour les OFETs avec PFBT). Pour les dispositifs greffés avec de l'ODT en revanche, la tension de seuil est sensiblement diminuée, passant de 39,8V à 32V.

Le recuit n'a pas d'impact fort sur la pente sous le seuil des OFETs. Pour ceux greffés avec du DABT, celle-ci est légèrement diminuée, de 1,8V/dec à 0,9V/dec. Pour ceux greffés avec de l'ODT elle passe de 1,5V/dec à 1,4V/dec. Enfin, pour les dispositifs présentant du PFBT, la pente sous le seuil est de 1,1V/dec après recuit contre 1,7V/dec avant.

Enfin, le ratio $I_{\text{Don}}/I_{\text{Doff}}$ est légèrement amélioré par le recuit pour chacune des SAMs testées ici. Il passe ainsi de 5,2x10⁶ à 2,0x10⁷ pour les dispositifs greffés avec du DABT, de 6,0x10⁶ à 2,84x10⁷ pour ceux greffés avec de l'ODT et de 7,0x10⁶ à 2,6x10⁷ pour ceux greffés avec du PFBT.

Lorsqu'on compare entre elles les performances des OFETs greffées avec ces trois différents thiols, on constate donc que ces derniers permettent la fabrication d'OFETs aux performances globalement similaires. Toutes les valeurs caractéristiques sont ainsi du même ordre de grandeur bien qu'on puisse souligner que le DABT permet l'obtention des meilleures caractéristiques, à l'exception de la tension de seuil qui est plus faible pour les deux autres thiols.

La variance de la mobilité à effet de champ des dispositifs dont les électrodes source et drain sont greffées avec de l'ODT est donnée ici à titre indicatif mais n'est pas représentative de l'uniformité des performances de ces dispositifs. En effet, suite au recuit, seuls trois OFETs sur six ont pu être caractérisés, les trois autres ne présentant plus de modulation du signal à la suite du recuit.

Le coefficient de variation linéaire des mobilités à effet de champ des OFETs modifiés avec du DABT et du PFBT sont similaires après le recuit. La mobilité à effet de champ linéaire des OFETs modifiés avec du DABT présentent un coefficient de variation linéaire de 17,6% et la mobilité à effet de champ saturée un coefficient de 37,1%. Pour les dispositifs modifiés avec du PFBT, ces coefficients sont de 16,3% et 32,6%.

Ainsi, les coefficients de variation linéaire sont similaires pour les mobilités à effet de champ des dispositifs modifiés avec du DABT et du PFBT. Nous l'avons vu, l'uniformité des mobilités à effet de champ linéaire et saturée est dépendante de la densité de défauts présents au sein du canal de conduction. Ici, cette densité de défauts semble donc similaire dans le cas des dispositifs modifiés avec de DABT et ceux modifiés avec du PFBT.

Tableau 6 : Performances des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** avec DABT, ODT et PFBT (les valeurs maximales de mobilité obtenues sont présentées entre parenthèse)

SCO	V _{TH} (V)	V _{ON} (V)	SS(V/dec)	I _{Don} /I _{Doff}	μ _{FE} linéaire (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{lin} (%) ^a	μ _{FE} saturée (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{sat} (%) ^b
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec DABT Avant recuit	47,5	-5,2	1,8	5,2x10 ⁶	1,2x10 ⁻² (1,4x10 ⁻²) ^c	12,5	2,1x10 ⁻² (2,7x10 ⁻²) ^c	23,8
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec DABT Recuit 80°C - 1h	48,9	-1,1	0,9	2,0x10 ⁷	1,7x10 ⁻² (2,1x10 ⁻²) ^c	17,6	3,5x10 ⁻² (6,1x10 ⁻²) ^c	37,1
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec ODT Avant recuit	39,8	0,85	1,5	6,0x10 ⁶	3,3x10 ⁻³ (4,1x10 ⁻²) ^c	15,1	7,4x10 ⁻³ (1,0x10 ⁻²) ^c	25,7
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec ODT Recuit 80°C - 1h	32,0	4	1,4	2,84x10 ⁷	1,0x10 ⁻² (1,5x10 ⁻²) ^c	9,1	3,0x10 ⁻² (3,5x10 ⁻²) ^c	13,3
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec PFBT Avant recuit	43,4	-2	1,7	7,0x10 ⁶	5,9x10 ⁻³ (8,3x10 ⁻³) ^c	18,6	1,2x10 ⁻² (1,6x10 ⁻²) ^c	28,3
para-IDT(=C(CN)₂)₂ avec PFBT Recuit 80°C - 1h	44,1	0,2	1,1	2,6x10 ⁷	1,0x10 ⁻² (1,3x10 ⁻²) ^c	16,3	1,9x10 ⁻² (2,8x10 ⁻²) ^c	32,6

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée (écart type/moyenne) ; c : valeur maximale mesurée

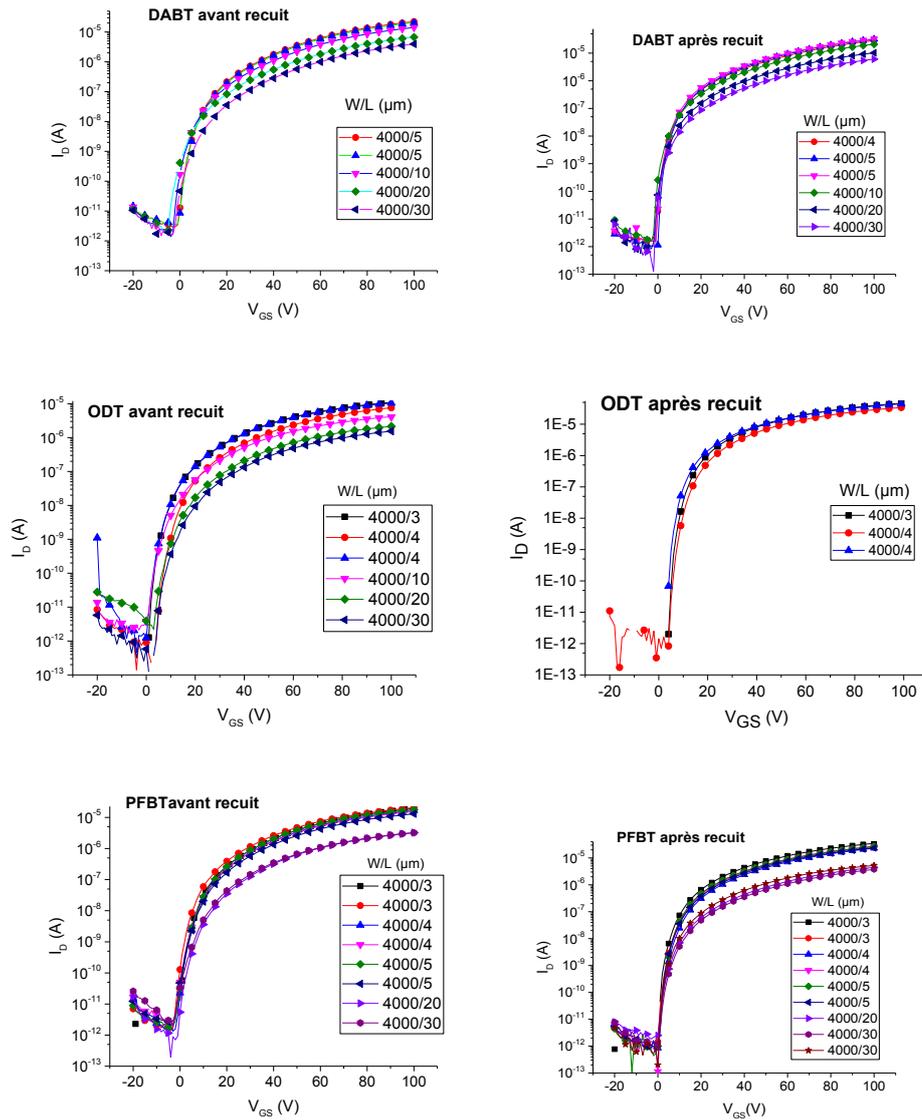


Figure 82 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de $para-IDT(=C(CN)_2)_2$ dont les électrodes drain et source ont été greffés avec du DABT, de l'ODT et du PFBT, avant et après recuit à 80°C pendant 1h ($V_{DS} = 10$ V)

1.3.6 Effet de l'augmentation de l'épaisseur de la couche active et de la température de recuit sur les performances des OFETs

Les travaux réalisés par Geng *et al*⁴ ont montré pour le dérivé $para-IDT(=C(CN)_2)_2$ que la mobilité des dispositifs était dépendante entre autre de la température du substrat lors de l'évaporation du semi-conducteur. Des mobilités saturées de $0,12 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $0,24 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $0,086 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été obtenues pour des températures respectives de 60°C, 80°C et 100°C. Ainsi, la température de substrat promeut la taille de grains du film, ce qui augmente la mobilité à effet de champ jusqu'à ce que les grains se dissocient, créant des vides dans la couche semi-conductrice et diminuant donc la conduction électrique et la mobilité à effet de champ.

Le même phénomène a été observé par Guo *et al*¹⁴ lors du recuit d'OFETs de type p utilisant comme couche active des films de pentacène de 40 nm d'épaisseur. Ainsi, un recuit à 45°C permettait

une multiplication par deux de la mobilité à effet de champ alors qu'un recuit à 70°C entraînait lui une diminution de cette mobilité. Les auteurs ont pu mettre en évidence, à l'aide d'images AFM (Figure 83), la dissociation des grains causée par le recuit à 70°C entraînant la création de vides dans la couche active et expliquant la diminution de la mobilité à effet de champ.

Une des solutions pour éviter la formation de vides lors d'un recuit à une température élevée serait donc de déposer une couche suffisamment épaisse pour que les grains générés ne se dissocient pas.

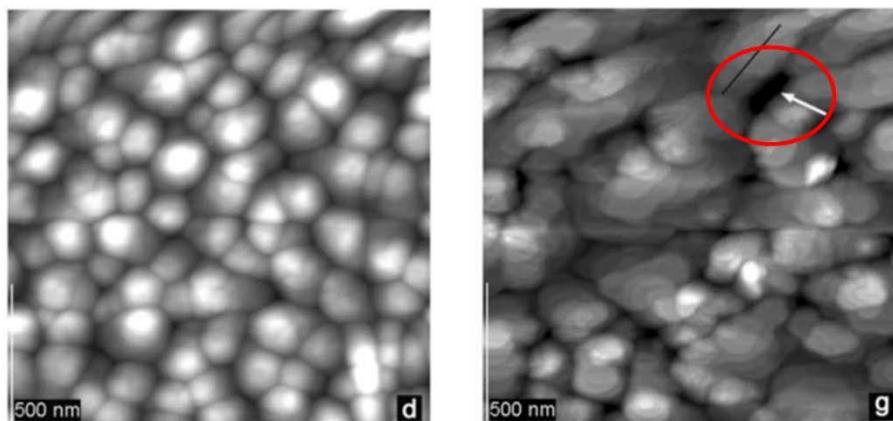


Figure 83 : Images AFM de films de pentacène de 40 nm d'épaisseur, recuits à 45°C (à gauche) et à 70°C (à droite). Vide créé par la dissociation des grains entouré en rouge

Pour tester cette hypothèse, une couche semi-conductrice de 200 nm (au lieu de 40 nm pour les dispositifs présentés précédemment) a été déposée sur les substrats puis recuite à 200°C. Pour le dérivé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, aucun effet de champ ne fut observé avant ou après recuit.

Pour le dérivé **para-IDT(=C(CN)₂)₂** en revanche, les OFETs ont pu être caractérisés. Deux substrats ont été étudiés, l'un recuit pendant 1h à 200°C et l'autre recuit pendant 10 min à 200°C. Les valeurs caractéristiques moyennes des OFETs avant et après recuit sont indiquées dans le Tableau 7.

Avant le recuit, les performances des deux substrats, mis à part le ratio I_{Don}/I_{Doff} de $3,9 \times 10^5$ pour le premier et de $2,1 \times 10^5$ pour le second se sont avérées modestes et les coefficients de variation linéaire des mobilités à effet de champ linéaire et saturée élevés (27,0% et 62,9% respectivement pour le premier substrat et 56,8 et 30,8% pour le second).

Ces performances modestes peuvent s'expliquer par l'épaisseur importante (200 nm) de la couche active. En effet, plus cette dernière est importante, plus le risque de défauts structuraux est important en raison de la tendance d'un premier site défectueux à entraîner la création de plusieurs sites défectueux au cours du dépôt. Cette importante densité de défauts est par ailleurs probablement responsable ici d'une conduction par VRH.

Le recuit à 200°C pendant 1h a eu pour conséquence de diminuer le ratio I_{Don}/I_{Doff} ($2,5 \times 10^3$) et de légèrement améliorer la pente sous le seuil (5,0 V/dec). Le recuit de 10 minutes a entraîné une diminution moins importante du ratio I_{Don}/I_{Doff} , qui passe de $2,1 \times 10^5$ à $1,4 \times 10^4$ comme montre la Figure 84 qui présente les caractéristiques de transfert de deux OFETs de mêmes dimensions enregistrées avant recuit et après un recuit de 10 min pour l'un et un recuit d'1h pour l'autre. La diminution du ratio I_{Don}/I_{Doff} , plus importante dans le cas du recuit d'1h peut être expliquée par l'augmentation du courant I_{Doff} causée par l'augmentation du courant de grille I_G . Le polymère isolant est sensible au stress thermique et voit son courant de fuite augmenter pour un temps de recuit plus long (1h contre 10

min). Le courant de fuite I_G se retrouve alors dans le canal et participe à la conduction sous un champ électrique drain source.

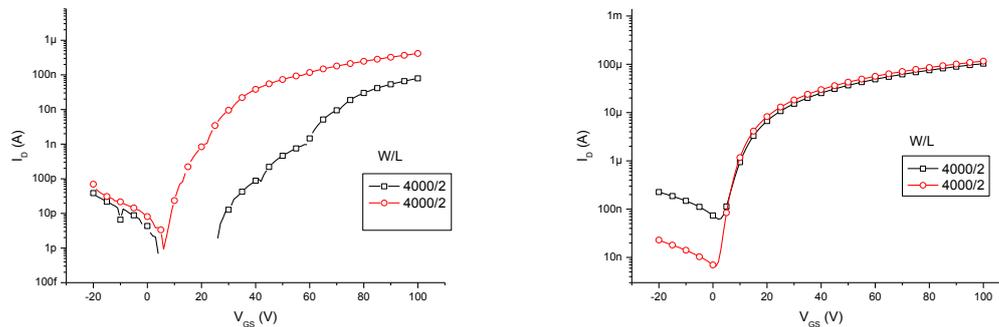


Figure 84 : Caractéristiques de transfert de deux OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** de mêmes dimensions présentant une couche active d'une épaisseur de 200 nm, enregistrées avant (à gauche) et après recuit (à droite) d'1h (courbes noires) et 10 minutes (courbes rouges) ($V_{DS} = 10$ V).

Dans les deux cas, le recuit permet une forte augmentation des courants I_{Don} , ce qui se traduit par une forte hausse de la mobilité à effet de champ. En effet, après le recuit d'1h, la mobilité à effet de champ linéaire est de $6,3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et la mobilité saturée a été multipliée par 250 pour atteindre une valeur de $0,16 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en moyenne avec un maximum de $0,27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur de $0,27 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ constitue la mobilité à effet de champ la plus élevée de ces travaux de thèse, se rapprochant des meilleures rapportées dans la littérature, rares étant les travaux présentant des OFETs avec des mobilités à effet de champ supérieure à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.²⁶ Après le recuit de 10 min, les mobilités linéaire et saturée sont également fortement augmentées, de $4,4 \times 10^{-4}$ à $5,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la mobilité à effet de champ linéaire et de $2,6 \times 10^{-3}$ à $0,21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la mobilité à effet de champ saturée, ce qui se rapproche là encore des meilleures mobilités rapportées dans la littérature.

Enfin, le recuit dans les deux cas améliore fortement le coefficient de variation linéaire des mobilités linéaire et saturée. En effet, ce dernier passe, pour les transistors étudiés pour le recuit d'une heure, de 27,0% et 62,9% respectivement à 17,5% et 33,8% après recuit. Pour le recuit de 10 min, le coefficient de variation linéaire passe de 56,8% et 30,8% pour les mobilités linéaire et saturée respectivement avant recuit à 25,9% et 15,2% après le recuit. On observe donc ici une nette amélioration de l'uniformité des résultats que l'on peut corrélérer, de même que l'augmentation des courants I_{Don} à une importante diminution de la densité de défauts au niveau du canal de conduction, et donc à une conduction par MTR, beaucoup plus reproductible d'un transistor à l'autre.

Il serait extrêmement intéressant de poursuivre les recherches sur l'influence de l'épaisseur et du recuit sur les performances des transistors. En effet, ces excellents résultats ont été obtenus sans aucune optimisation de l'épaisseur et de la température de recuit, les valeurs de ces dernières ayant été choisies arbitrairement à la suite de travaux réalisés à l'IETR sur des dérivés fullerènes par le Dr Emmanuel Jacques.

Tableau 7 : Performances des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** dont l'épaisseur de la couche active est de 200 nm

SCO	V _{TH} (V)	V _{ON} (V)	SS (V/dec)	I _{Don} /I _{DoFF}	μ _{FE} linéaire (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{lin} (%) ^a	μ _{FE} saturée (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{sat} (%) ^b
Plaque 1 para-IDT(=C(CN)₂)₂ avant recuit	54,7	14,7	5,4	3,9x10 ⁵	1,2x10 ⁻⁴ (3,1x10 ⁻⁴) ^c	27,0	6,2x10 ⁻⁴ (9,1x10 ⁻⁴) ^c	62,9
Plaque 1 para-IDT(=C(CN)₂)₂ après recuit 200°C- 1h	24,9	2,2	5,0	2,5x10 ³	6,3x10 ⁻² (7,7x10 ⁻²) ^c	17,5	0,16 (0,27) ^c	33,8
Plaque 2 para-IDT(=C(CN)₂)₂ avant recuit	47,0	4,7	3,9	2,1x10 ⁵	4,4x10 ⁻⁴ (4,7x10 ⁻⁴) ^c	56,8	2,6x10 ⁻³ (3,9x10 ⁻³) ^c	30,8
Plaque 2 para-IDT(=C(CN)₂)₂ après recuit 200°C- 10min	16,0	-2,8	3,9	1,4x10 ⁴	5,4x10 ⁻² (7,5x10 ⁻²) ^c	25,9	0,21 (0,25) ^c	15,2

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée (écart type/moyenne); c : valeur maximale mesurée

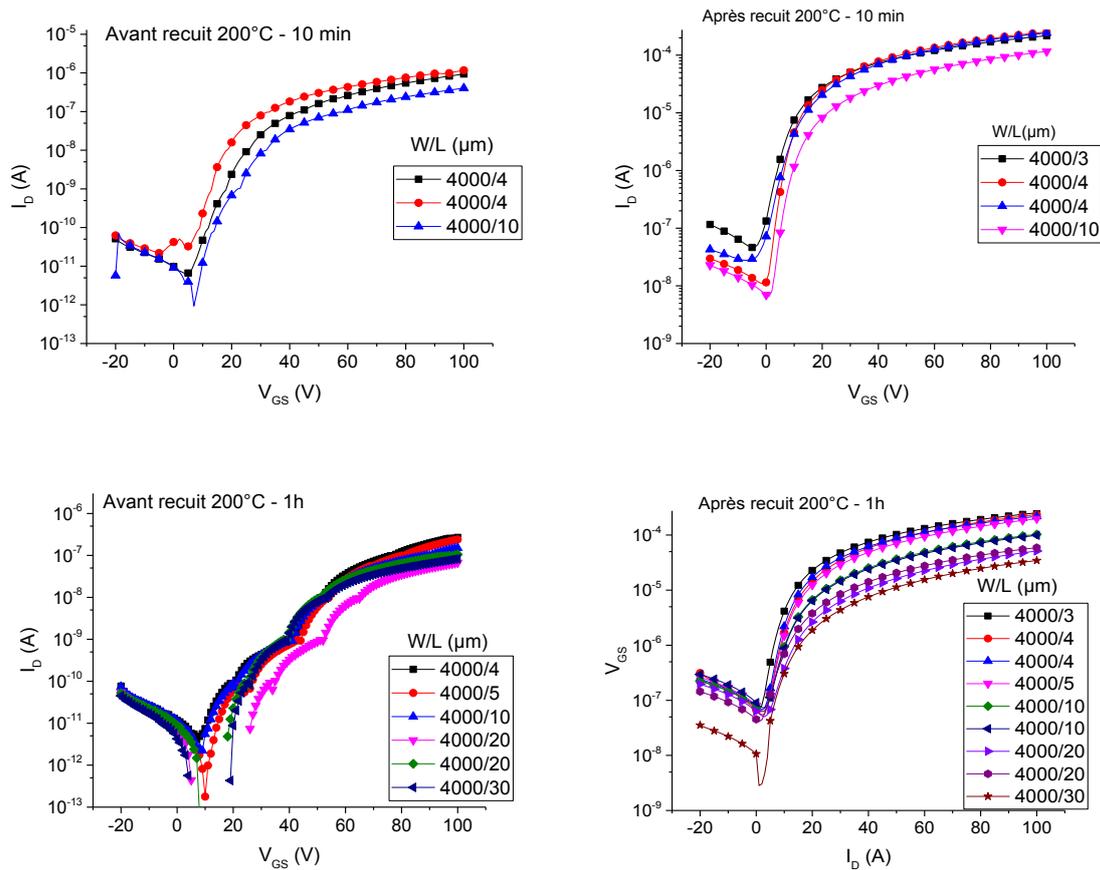


Figure 85 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** présentant une couche active de 200 nm d'épaisseur, avant et après recuit à 200°C pendant 10 min et 1h (V_{DS} = 10 V)

1.3.7 Fabrication et caractérisation d'OFETs sur substrats souples

Toutes les étapes de fabrication des OFETs présentés ici sont compatibles avec la fabrication d'un OFET substrat flexible : le poly(éthylène naphthalate) (PEN, Figure 19 du chapitre 1). Ainsi, des transistors sur substrats souples PEN 25 μ m ont été réalisés au cours de cette thèse, en utilisant comme couche active les dérivés *mé*ta-IDT(=C(CN)₂)₂ et *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ sur une épaisseur de 40 nm. Après un recuit à 110°C pendant 1h, les transistors ont été tout d'abord caractérisés à plat, soit à un rayon de courbure R = infini, avant d'être enroulés à différents rayons de courbures afin de déterminer la déformation maximale qu'il est possible d'appliquer ainsi que l'effet de la déformation sur les performances des transistors.

Pour *para*-IDT(=C(CN)₂)₂, trois rayons de courbure R différents ont été testés : R = 8mm, R= 4mm et R= 3mm, alors que seulement deux rayons de courbure ont été testés pour *mé*ta-IDT(=C(CN)₂)₂ : R = 8mm et R = 4mm. La courbure était dans le sens de l'extension du canal de conduction (stress de tension), la ligne de courbure perpendiculaire au canal de conduction (Figure 86).

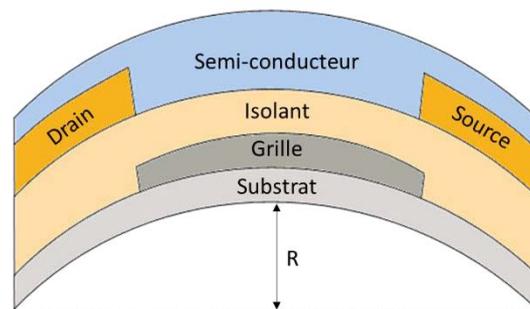


Figure 86 : Représentation schématique de la déformation appliquée aux OFETs

L'étude présentée ici est une étude préliminaire. En effet, les OFETs étudiés ici présentent la même structure que ceux fabriqués sur verre, afin de pouvoir comparer leurs performances avec les OFETs présentés précédemment. Cette structure n'est pas adaptée à des dispositifs déformables. En effet, il a été observé que le stress de tension causé par la déformation entraîne une diminution des performances des OFETs.²⁷ Dans le cas d'OFETs flexibles on cherchera donc à diminuer le stress de tension au niveau du canal de conduction lors de la déformation, par exemple en amenant le canal de conduction de la couche active au niveau du plan neutre du dispositif. Ce dernier est défini comme suit : « lorsqu'un objet subit une déformation, le plan neutre est le plan de l'objet qui ne subit aucun stress, que ce soit de tension ou de compression ».²⁸ Dans un objet composé d'un seul matériau, ce plan est situé au milieu de la coupe transversale de l'objet. Ainsi, tout plan situé au-dessus du plan neutre subira un stress de tension et tout plan situé au-dessous subira un stress de compression.

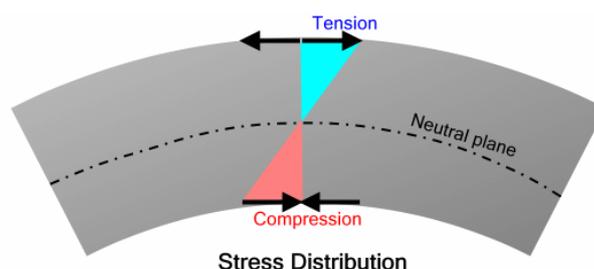


Figure 87 : Distribution du stress subit par un matériau en déformation (<https://www.tutelman.com/golf/shafts/allAboutSpines1.php>)

Lorsque plusieurs matériaux composent l'objet étudié, la position du plan neutre peut varier par rapport au milieu de la coupe transversale en fonction de la rigidité des différents matériaux qui composent l'objet. Dans le cas des dispositifs présentés ici, l'épaisseur du substrat est de 25 μm et les épaisseurs de l'isolant et du film de SCO sont négligeables (0,4 μm et 0,004 μm respectivement). Le canal de conduction est donc situé plus haut que le plan neutre et subit un stress de tension important.

Les valeurs caractéristiques des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** obtenues après un recuit d'1h à 110°C sont présentées dans le Tableau 8. Les caractéristiques de transfert de ces OFETs sont présentées Figure 88. Les performances des OFETs fabriqués sur PEN sont similaires à celles de ceux fabriqués sur des substrats de verre, démontrant ainsi la possibilité de transfert des structures fabriquées au laboratoire sur des substrats flexibles. On peut d'ailleurs noter que les performances obtenues sur PEN sont légèrement supérieures à celles obtenues sur verre pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**. En effet, les mobilités linéaire et saturée moyennes de ces OFETs sont respectivement de $1,2 \times 10^{-2}$ et $3,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur PEN contre $1,0 \times 10^{-2}$ et $1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ sur verre. Pour le dérivé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, la mobilité linéaire est strictement identique ($2,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et la mobilité saturée légèrement plus élevée ($1,2 \times 10^{-2}$ contre $7,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Enfin, comme pour les OFETs fabriqués sur verre, les performances de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** sont meilleures que celles de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**.

On constate en revanche que les coefficients de variation des mobilités à effet de champ sont plus grands pour les OFETs fabriqués sur PEN par rapport à ceux fabriqués sur verre. Pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, ces coefficients de variation linéaire sont respectivement de 70,0% et 42,1% pour les mobilités linéaire et saturée contre 21,4% et 40,9% respectivement pour des OFETs fabriqués sur verre et recuits à 110°C. Pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, les coefficients de variation linéaire sont de 69,2% et 79,2% pour les mobilités à effet de champ linéaire et saturée contre 42,2% et 48,2% respectivement pour des OFETs fabriqués sur verre et recuits à 110°C.

Nous avons vu plus haut qu'un coefficient de variation linéaire important pouvait être l'expression d'une grande densité de défauts au sein du film mince et donc d'une conduction par VRH. Ici, on peut faire l'hypothèse que ces défauts favorisent une plus forte mobilité à effet de champ qu'une conduction par MTR. Cependant, ces défauts n'étant pas contrôlés, ils ne favorisent pas l'uniformité des performances sur un même substrat et causent donc l'augmentation du coefficient de variation linéaire des mobilités à effet de champ.

Tableau 8: Performances des transistors réalisés sur PEN 25 μm après recuit à 110°C pendant 1h

SCO	V _{TH} (V)	V _{ON} (V)	SS (V/dec)	I _{Don} /I _{Doff}	μ_{FE} linéaire ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\sigma_{lin}(\%)^a$	μ_{FE} saturée ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\sigma_{sat}(\%)^b$
para-IDT(=C(CN)₂)₂ Recuit 110°C – 1h	31,4	-3,8	2,5	$1,1 \times 10^7$	$1,2 \times 10^{-2}$ ($2,5 \times 10^{-2}$)	70	$3,8 \times 10^{-2}$ ($7,1 \times 10^{-2}$)	42,1
méta-IDT(=C(CN)₂)₂ Recuit 110°C – 1h	46,4	2,9	2,6	$3,9 \times 10^6$	$2,6 \times 10^{-3}$ ($6,9 \times 10^{-3}$)	69,2	$1,2 \times 10^{-2}$ ($3,6 \cdot 10^{-2}$)	79,2

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée ; c : valeur maximale mesurée

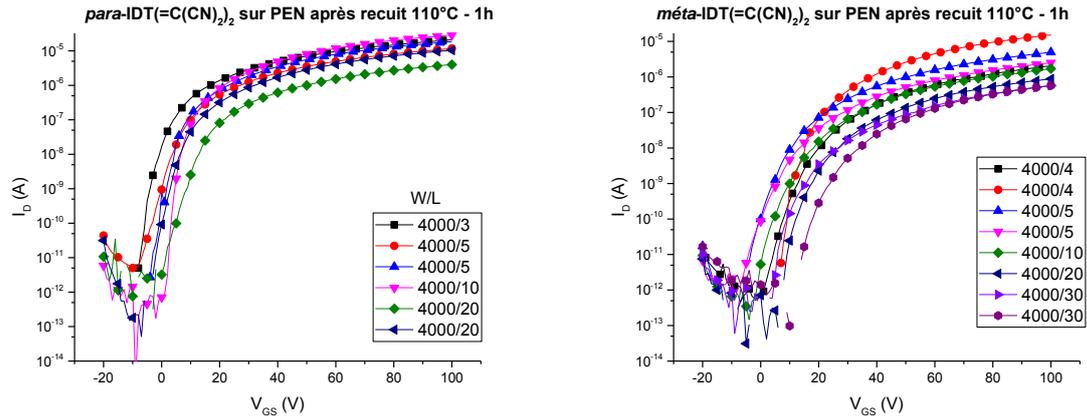


Figure 88 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** fabriqués sur PEN 25 μm enregistrées après recuit à 110°C pendant 1h ($V_{DS} = 10\text{ V}$)

1.3.8 Stabilité au stress électrique des dispositifs flexibles

Les transistors testés pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** n'ont pas les mêmes dimensions. Pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, les dimensions W/L étaient de 4 mm/20 μm mais deux transistors différents ont été étudiés : Un premier pour R = infini et un second pour les 3 autres rayons de courbure. Pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, un OFET de dimensions W/L = 4 mm/4 μm a été étudié à R = infini et R = 8 mm et un autre de dimension W/L = 4 mm/10 μm a été étudié à R = 4 mm.

Ici, les mêmes dispositifs n'ont donc pas pu être étudiés tout le long de l'étude. Comme nous l'avons vu, la mobilité à effet de champ au sein du canal de conduction varie d'un OFET à l'autre et on ne peut pas donc par les comparer un à un. Nous comparerons donc uniquement l'évolution du courant de drain en polarisation continue des OFETs pendant 10 minutes à $V_{DS} = 10\text{ V}$ et $V_{GS} = 30\text{ V}$. Les courbes de décroissance sont présentées Figure 89 et les ratios $I_{D\text{final}}/I_{Dt=0}$ sont rapportées dans le Tableau 8.

A plat, le ratio $I_{D\text{final}}/I_{Dt=0}$ est de 43% pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de 31% pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, soit 6 fois meilleur que le ratio $I_{D\text{final}}/I_{Dt=0}$ obtenu sur verre sans DABT pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et plus de 30 fois supérieur pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. Ces différences observées entre les OFETs fabriqués sur verre et les OFETs fabriqués sur PEN peuvent s'expliquer par des conditions d'évaporation différentes (non effectuées en même temps). En effet l'évaporation du SCO est affectée par de nombreuses variables (température du substrat, niveau du vide dans le bati, vitesse d'évaporation du SCO). Il est donc probable ici que l'évaporation ayant permis la fabrication des OFETs sur PEN ait été mieux contrôlée que celle ayant été réalisée pour la fabrication des OFETs sur verre, menant ainsi à un film mieux organisé et présentant une densité de défauts moindre.

Avec un rayon de courbure de 8mm, le ratio $I_{D\text{final}}/I_{Dt=0}$ est de 37% pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de 17% pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**.

Ces ratios ne varient ensuite que légèrement à des rayons de courbure plus importants. Pour le dérivé **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, des ratios $I_{D\text{final}}/I_{Dt=0}$ de 32% et de 35% sont ainsi obtenus pour des rayons de courbure respectifs de 4mm et 3mm. De même pour le dérivé **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, le ratio obtenu à un rayon de courbure de 4mm est de 19%.

Le rayon de courbure de 3mm n'a malheureusement pas pu être testé pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**. En effet, la manipulation des substrats lors des différents tests réalisés a entraîné leur détérioration, de sorte qu'il ne restait plus de transistor fonctionnel après les mesures à un rayon de courbure de 4mm.

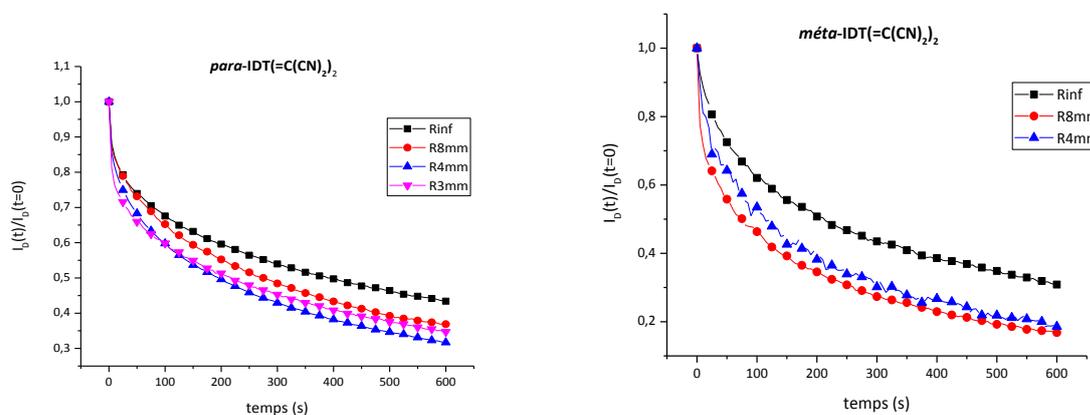


Figure 89 : Mesure de la décroissance du courant de drain avec le temps sous polarisation continue des dispositifs fabriqués sur PEN 25µm à différents rayons de courbure

Tableau 9 : $I_{D(\text{final})}/I_{D(t=0)}$ des OFETs fabriqués sur substrat flexible à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** à différents rayons de courbure après 10 minutes de polarisation continue

	$I_{D(\text{final})}/I_{D(t=0)}$ (%)			
	R = Infini	R = 8mm	R = 4mm	R = 3mm
para-IDT(=C(CN)₂)₂	43	37	32	35
méta-IDT(=C(CN)₂)₂	31	17	19	X

Cette étude n'est bien entendu qu'une étude préliminaire et il n'est pas possible de tirer des conclusions claires sur le comportement de ces OFETs en déformation. On constate cependant que le ratio $I_{D(\text{final})}/I_{D(t=0)}$ semble constant après une diminution causée par la 1^{ère} déformation.

Il faudra à l'avenir poursuivre les travaux sur le comportement des OFETs en déformation, notamment pour définir la déformation maximale pouvant être subie par ces derniers, et sur l'effet de déformation dans d'autres directions que celle présentée ici.

Enfin, un point clé de l'électronique flexible sera d'être capable de limiter l'effet du stress de tension sur les propriétés de conduction du SCO. Pour ce faire, il faudra probablement encapsuler les dispositifs de façon à augmenter l'épaisseur de ces derniers au-dessus du canal de conduction et ainsi le placer au niveau du plan neutre des dispositifs.

2 Modification du groupement accepteur : les dérivés IDT(=N-CN)₂

La littérature a décrit récemment l'efficacité de plusieurs SCO possédant l'unité déficiente N-cyanoimine, montrant l'intérêt de ce groupement sur l'abaissement de la LUMO et la stabilité à l'air des dispositifs utilisant ces SCO.^{29,30} Il existe cependant très peu de travaux sur cette fonction électroattractrice et d'une manière générale très peu de groupements accepteurs dans la littérature. L'incorporation de ces unités N-Cyanoimines se fait à partir des dérivés cétones. Les deux dérivés **para-IDT(=N-CN)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂** ont donc été synthétisés à partir des dérivés **para-IDT(=O)₂** et **méta-IDT(=O)₂**. L'étude des propriétés physicochimiques de ces nouvelles molécules a ensuite été réalisée avant de les intégrer comme couche actives en OFET de type n. C'est cette étude qui est présentée ci-dessous.

2.1 Synthèse

Les deux isomères ont été synthétisés par réaction de leurs dicétones respectives avec le N,N-bis(triméthylsilyl)carbodiimide (BTC) en présence de TiCl₄ (10 équivalents) dans le chloroforme à reflux selon un mode opératoire décrit dans la littérature (Figure 90).³¹

Les deux composés ont été obtenus avec des rendements de 61 % pour le **para-IDT(=N-CN)₂** et 70 % pour le **méta-IDT(=N-CN)₂**. Ces rendements sont un peu moins élevés que ceux des réactions de dicyanométhylation (67%) pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et 85 % pour le **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** présentés en partie 1 de ce chapitre.²⁹

La durée des réactions de N-cyanoimination a été similaire (1 jour) à celles des réactions de dicyanométhylation, une augmentation de cette durée de réaction (2-3 jours au lieu de 1 jour) et l'ajout supplémentaire de BTC en cours de réaction aurait peut-être pu améliorer les rendements des synthèses comme l'a décrit l'équipe de Bryce.²⁹

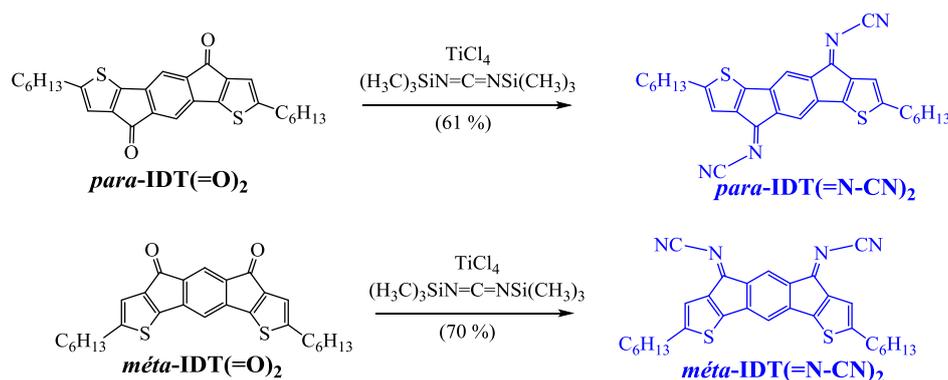


Figure 90: Synthèse du **para-IDT(=N-CN)₂** (en haut) et du **méta-IDT(=N-CN)₂** (en bas) à partir de leurs dicétones.

Les deux composés ont été purifiés et caractérisés par les mêmes techniques que celles utilisées pour les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂. De plus, ces deux composés présentant une solubilité bien supérieure à celle des dérivés IDT(=C(CN)₂)₂, ils ont pu être cristallisés dans un mélange CHCl₃/MeOH. Les monocristaux ont pu être analysés par DRX afin d'élucider leur structure et leur empilement.

2.2 Etude des propriétés

2.2.1 Analyse comparée des spectres RMN ^1H des dérivés $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$

Les analyses comparées des spectres RMN ^1H de *para*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et de *méta*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ ainsi que de *para*- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ et de *méta*- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ peuvent fournir des informations intéressantes sur l'influence des fonctions dicyanovinylènes et cyanoimines sur les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène (Figure 91 et Figure 92). L'assignement complet des protons des dérivés $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ a été réalisé à l'aide RMN 2D : HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation), HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et $^1\text{H}/^1\text{H}$ COSY (Correlation Spectroscopy). Il n'a pas été possible d'enregistrer de spectres RMN 2D exploitables des dérivés $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ en raison de leur faible solubilité.

Pour le dérivé *méta*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$, on peut cependant faire l'hypothèse que le proton H_A est bien le proton présentant le signal le plus déblindé avec un déplacement chimique de 8,55 ppm, celui-ci subissant l'effet inductif attracteur des deux unités $=\text{C}(\text{CN})_2$ de la molécule. La même hypothèse est faite pour le proton H_A de *méta*- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$, détecté à 7,55 ppm, soit 1,0 ppm plus bas que celui de *méta*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$.

Les deux autres protons H_B et H_C de *méta*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ présentent un déplacement chimique de 7,30 ppm et 6,87 ppm respectivement, soit 0,30 ppm et 0,19 ppm plus blindés que leurs homologues sur *méta*- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$, ces derniers étant détectés à 7,38 ppm et 7,06 ppm respectivement. Ils sont donc beaucoup moins influencés par le changement de la fonction portée par le pont que H_A . Ceci peut s'expliquer pour les protons H_B par le fait que ces derniers ne sont influencés en J3 que par un seul groupement électroattracteur $=\text{C}(\text{CN})_2$ ou $=\text{N-CN}$ au lieu de deux pour H_A . H_C subit quant à lui l'influence de deux thiophènes, très donneurs en électrons et donc responsable d'un fort blindage sur ce proton. La faible différence de déplacement chimique observée pour H_C lors de la substitution des $=\text{C}(\text{CN})_2$ par les $\text{N}=\text{CN}$ peut donc être expliquée par l'influence des deux thiophènes, en position *méta* de ce proton, plus forte que celle des fonctions portées par les ponts, en position *ortho* par rapport à H_C .

Le déplacement chimique des protons H_B de *méta*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et *méta*- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ est donc peu influencé par le remplacement des unités $=\text{C}(\text{CN})_2$ par des unités $=\text{N-CN}$. On note également que les protons H_B des thiophènes des dérivés *para* et *méta* ont le même environnement chimique.

Les protons H_A et H_B de *para*- $\text{IDT}(=\text{N-CN})_2$ ont été assignés à l'aide des couplages observés sur les spectres 2D HMBC et COSY. En effet, le proton H_B présente un couplage avec le premier carbone aliphatique de la chaîne alkyle ainsi qu'avec les protons portés par ce carbone. Le proton H_A est donc assigné au signal apparaissant à 7,22 ppm et le proton H_B à celui apparaissant à 7,28 ppm.

Il a été noté plus haut que le proton H_B des dérivés *méta* est très peu influencé par le changement de fonction chimique portée par le pont. On peut faire l'hypothèse qu'il en va de même pour le proton H_B des dérivés *para*, bien que celui-ci soit couplé en J3 avec une fonction $=\text{C}(\text{CN})_2$ comme le proton H_A . C'est donc bien le proton H_A , détecté à 7,89 ppm, qui est le plus déblindé sur le spectre ^1H de *para*- $\text{IDT}(=\text{C}(\text{CN})_2)_2$ et le proton H_B , très peu influencé par le changement de fonction chimique, qui est détecté à 7,31 ppm.

La différence de déplacement chimique entre le H_A de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et celui de **para-IDT(=N-CN)₂** est donc de 0,67 ppm. Pour les protons H_B, la différence est de 0,03 ppm.

Ces résultats sont très intéressants. En effet, nous montrerons par exemple que les LUMOs de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de **para-IDT(=N-CN)₂** (-4,10 eV et -4,13 eV respectivement) sont très proches en énergie et présentent une délocalisation similaire sur les cyclopentadiènes et les fonctions =C(CN)₂ ou =N-CN, respectivement.

De même, les dérivés **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂** présentent des niveaux de LUMO proches en énergie (-4,07 eV et -4,10 eV respectivement) et le caractère de la LUMO est délocalisé de manière similaire sur les cyclopentadiènes et les fonctions =C(CN)₂ ou =N-CN. On pourrait donc s'attendre à ce que le déblindage sur le proton H_A par ces deux fonctions soit similaire entre les dérivés *para* et *méta*, ce qui démontre que l'effet de déblindage causée par les fonctions =C(CN)₂ et =N-CN ne semble pas ici pas entièrement corrélé à leur électro-attractivité.

Enfin, on peut noter que le proton H_B situé sur les thiophènes est bien moins influencé par le changement de fonction chimique que H_A, situé sur le phényle, bien que ces derniers soient tous les deux couplés en J3 par rapport aux fonctions =N-CN et =C(CN)₂.

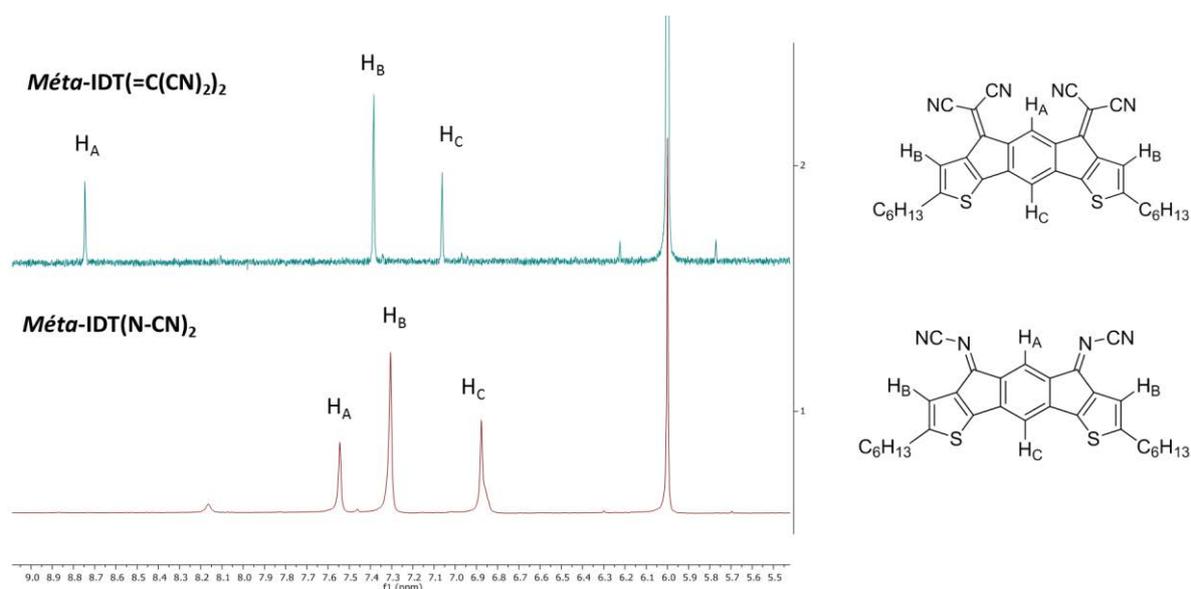


Figure 91 : Spectres RMN ¹H des dérivés **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂** dans le tétrachloroéthane-*d*₂

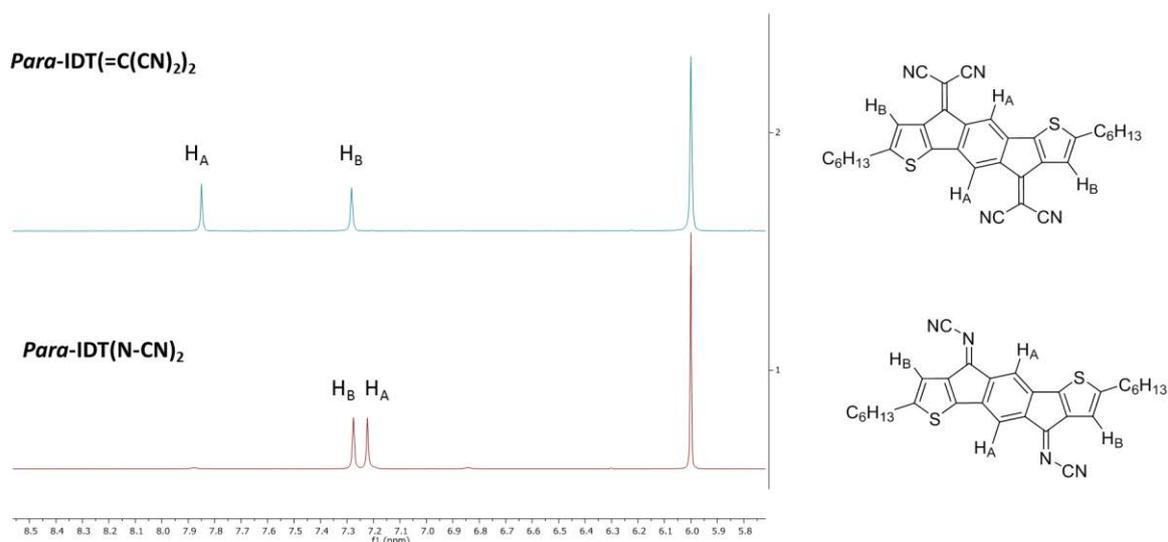


Figure 92 : Spectres RMN ^1H des dérivés **para-IDT(=C(CN) $_2$) $_2$** et **para-IDT(=N-CN) $_2$** dans le tétrachloroéthane- d_2

2.2.2 Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique des deux isomères a été effectuée dans le dichlorométhane en présence de 0,2M de Bu_4NPF_6 . Du fait de la présence des unités N-cyanoimine, les deux composés s'adsorbent à la surface de l'alumine introduite dans la solution pour diminuer la présence en eau du milieu électrolytique. Les courants d'oxydation et de réduction enregistrés sur les voltammétries cycliques sont donc relativement faibles (Figure 93).

En oxydation, les deux isomères présentent une première vague d'oxydation à un potentiel proche de 1,5 V avec un maximum enregistré à 1,46 V pour le **para-IDT(=N-CN) $_2$** et à 1,70 V pour le **méta-IDT(=N-CN) $_2$** . Ces vagues d'oxydation se situent dans un domaine de potentiel plus anodique que les vagues d'oxydation des dérivés dicyanovinylènes montrant le caractère électro-attracteur plus fort des groupements N-Cyanoimine par rapport aux dicyanovinylènes. Il est important de noter que ce résultat est différent de ceux mis en évidence par les études RMN. Nous n'avons pas à ce stade de rationalisation de ces phénomènes. Du potentiel de seuil de cette première oxydation on a pu déterminer les niveaux des HOMO des deux isomères à -5,72 eV pour l'isomère **para-IDT(=N-CN) $_2$** et à -5,96 eV pour l'isomère **méta-IDT(=N-CN) $_2$** qui sont donc plus profondes que les HOMO des analogues **para- & méta-IDT(=C(CN) $_2$) $_2$** (-5,64 et -5,80 eV respectivement). L'écart entre les niveaux des HOMO des deux isomères **IDT(=N-CN) $_2$** est de 0,24 eV, il est un peu plus important que celui mesuré entre ceux des isomères **IDT(=C(CN) $_2$) $_2$** (0,16 eV), l'abaissement de la HOMO étant plus important pour le dérivé **méta-** qui passe de -5,80 eV pour le **méta-IDT(=C(CN) $_2$) $_2$** à -5,96 eV pour le **méta-IDT(=N-CN) $_2$** .

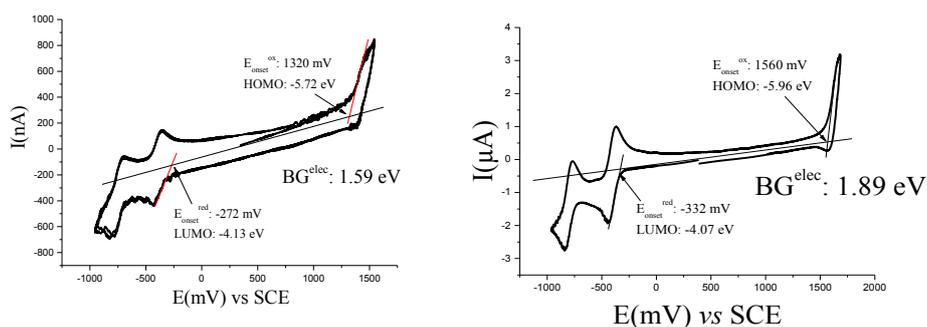


Figure 93 Voltampérométries cycliques des **para-IDT(=N-CN)₂** (à gauche) et **méta-IDT(=N-CN)₂** (à droite) (en solutions saturées) enregistrées dans le CH₂Cl₂ + Bu₄NPF₆ 0,2 M, vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹. Electrode de travail : disque de platine (∅ : 1mm)

En réduction, les deux isomères présentent deux vagues réversibles successives avec des maxima à -0,43 et -0,78 V pour le **para-IDT(=N-CN)₂** et à -0,44 et -0,84 V pour le **méta-IDT(=N-CN)₂**, proches des maxima enregistrés pour les dérivés dicyanovinylènes. Des potentiels de seuil de la première vague de réduction, on a déterminé les niveaux des LUMO à -4,13 eV pour l'isomère **para-** et à -4,10 eV pour l'isomère **méta-IDT(=N-CN)₂**. Ces niveaux de LUMO proches de -4,1 eV sont similaires à ceux mesurés pour les dérivés dicyanovinylènes (-4,10 eV pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et -4,07 eV pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**).

Les gaps électrochimiques sont donc de 1,59 eV pour le **para-** et de 1,89 eV pour le **méta-IDT(=N-CN)₂**. L'écart de 0,27 eV entre les ΔE^{el} est donc un peu plus important que celui mesuré entre les ΔE^{el} des isomères dicyanovinylènes (0,23 eV), du fait d'un abaissement plus important de la HOMO du dérivé **méta-IDT(=N-CN)₂**.

Les informations obtenues par ces études électrochimiques ont été confirmées par des calculs théoriques présentés ci-dessous.

2.2.3 Calculs de modélisation moléculaire

Les calculs de modélisation moléculaire ont été effectués pour les deux molécules par calculs de DFT (Density Functionnal Theory) et de TD-DFT (Time Dependent-DFT) (B3LYP/6-311+G(d,p)) (pour alléger le poids des calculs, les chaînes hexyles des thiophènes ont été remplacées par des chaînes propyles, comme précédemment). Les principales données sont résumées Figure 94 et Figure 95 ainsi que dans le Tableau 10.

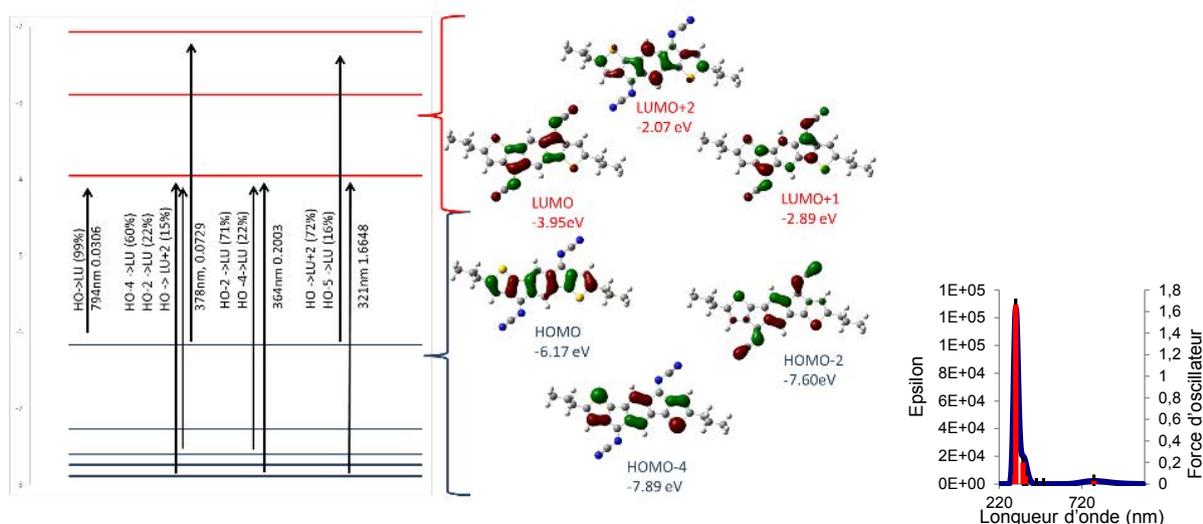


Figure 94 : A gauche : 5 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; Au centre : détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite : spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du **para-IDT(=N-CN)₂** ; (base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

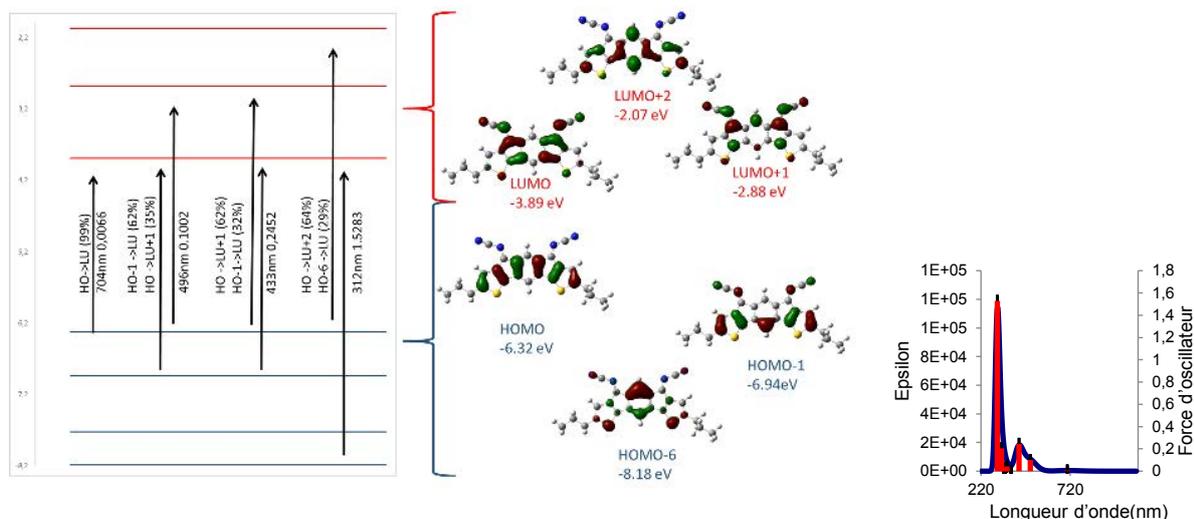


Figure 95 : A gauche : 5 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; Au centre : détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite : spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du **méta-IDT(=N-CN)₂** ; (base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

Les HOMO des deux molécules sont distribuées sur le corps indacénodithiophène sans aucune contribution des unités N-cyanoimines (Figure 94 et Figure 95). Les niveaux énergétiques des HOMO et LUMO sont en accord avec ceux déterminés par les études électrochimiques avec la HOMO la plus profonde pour le **méta-IDT(=N-CN)₂** et les deux LUMO à la même énergie. Pour le dérivé **méta-**, on observe nettement dans la HOMO, une rupture de conjugaison au milieu du phényl central du corps IDT et une conjugaison restreinte à deux cycles 4H-cyclopenta[b]thiophene. Cette rupture de conjugaison n'existe pas pour les molécules à corps central **para-IDT**, pour lesquelles la conjugaison est totale sur l'ensemble du corps IDT.

Concernant la distribution des LUMO, pour les deux molécules, une rupture de conjugaison est observée au centre des molécules et la densité électronique est répartie sur les deux cycles cyclopentadi-N-cyanoimines.

Tous ces calculs effectués dans le vide suivent la même tendance et sont donc en accord avec ceux obtenus par la méthode électrochimique.

Tableau 10 : Principales propriétés électrochimiques, théoriques et photophysiques des dérivés *para*-IDT(=N-CN)₂ et *mé*ta-IDT(=N-CN)₂.

	<i>Para</i> -IDT(=N-CN) ₂	<i>Mé</i> ta-IDT(=N-CN) ₂
HOMO ^{el} / LUMO ^{el} / ΔE ^{el} (eV) ^a	-5,72/-4,13/1,69	-5,96/-4,10/1,89
HOMO ^{théo} / LUMO ^{théo} / ΔE ^{théo} (eV)	-6,17/-3,95/2,22	-6,32/-3,89/2,43
λ ^{ABS} ^b (solution, nm)	322, 347, 386, 711	315, 405, 478-503, 599
ΔE ^{Opt} (eV) ^b	1,41	1,61
Td (°C)	364	365

a : à partir des potentiels de seuil, b : dans le cyclohexane

2.2.4 Spectroscopie d'absorption

Comme présenté Figure 96 (à gauche), les deux dérivés présentent des spectres d'absorption UV-vis avec des bandes d'absorption larges entre 250 et 550 nm pour le *para*-IDT(=N-CN)₂ et entre 250 et 550 nm pour le dérivé *mé*ta-IDT(=N-CN)₂. Les deux molécules présentent aussi des bandes de faible intensité à faible énergie centrée à 711 nm pour le *para*-IDT(=N-CN)₂ et à 599 nm pour le *mé*ta-IDT(=N-CN)₂ (voir le zoom, Figure 96). Ces bandes se situent entre celles enregistrées pour les analogues dicétones (579 et 498 nm pour le *para*- et *mé*ta-IDT(=O)₂, Figure 66) et les analogues dicyanovinylènes (743 et 630 nm pour le *para*- et *mé*ta-IDT(=C(CN)₂)₂, Figure 66) et correspondent à des transitions π-π*. Puisque les niveaux des LUMOs des dérivés IDT(=N-CN)₂ et IDT(=C(CN)₂)₂ restent très proches, la variation de la bande à faible énergie est due au décalage des niveaux des HOMO induite par la force électroattractrice plus importante des groupes N-cyanoimine par rapport aux groupements dicyanovinylènes.

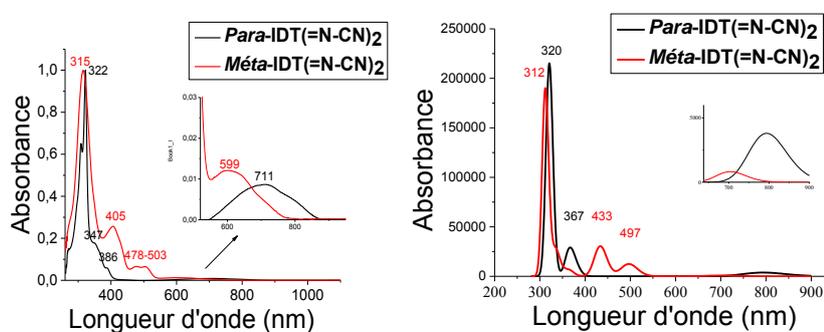


Figure 96 : Gauche : spectres d'absorption enregistrés dans le THF ; Droite : spectre d'absorption obtenus par calculs de TD-DFT du *para*-IDT(=N-CN)₂ (en noir) et du *mé*ta-IDT(=N-CN)₂ (en rouge).

Les spectres obtenus en solution dans le THF sont en accord avec ceux obtenus par les calculs de TD-DFT (Figure 96 à droite) et les deux bandes à faible énergie correspondent à une transition HOMO/LUMO possédant une force d'oscillateur faible (793 nm et $f : 0,0306$ pour le **para-IDT(=N-CN)₂** et 703,73 nm et $f : 0,0006$ pour le **méta-IDT(=N-CN)₂**). Ces bandes à faible énergie se situent elles aussi entre celles calculées pour les dérivés **para-** et **méta-IDT(=O)₂** (651 et 593 nm) et celles calculées pour les dérivés **para-** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (918 et 744 nm).

Le gap optique mesuré à partir du seuil de la bande d'absorption à plus faible énergie est de 1,41 eV ($\lambda_{\text{onset}} : 879$ nm) pour le **para-IDT(=N-CN)₂** et de 1,61 eV ($\lambda_{\text{onset}} : 770,08$ nm) pour le **méta-IDT(=N-CN)₂**.

Les ΔE^{opt} des dérivés **méta-IDT(=N-CN)₂** et **para-IDT(=N-CN)₂** sont proches de ceux de leurs homologues **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** (1,29 eV et 1,57 eV respectivement).

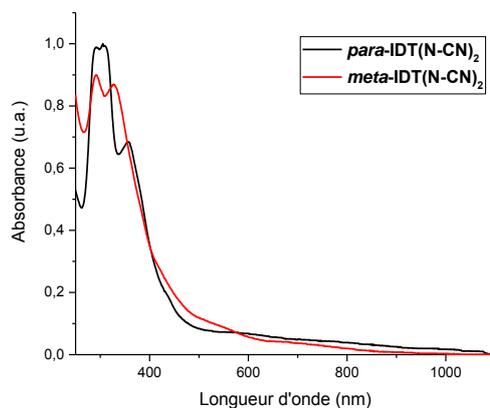


Figure 97 Spectres d'absorption de films minces obtenus par évaporation thermique (d'une épaisseur de 40 nm) de **méta-IDT(=N-CN)₂** (en rouge) et **para-IDT(=N-CN)₂** (en noir)

On peut noter Figure 97 un décalage global vers le rouge des spectres d'absorption à l'état solide par rapport à ceux enregistrés en solution (Figure 96). Les longueurs d'onde de seuil d'absorption mesurées à 1016 nm et 856 nm conduisent à des ΔE^{opt} à l'état solide de 1,22 et 1,45 eV pour le **para-IDT(=N-CN)₂** et le **méta-IDT(=N-CN)₂** respectivement. Il y a donc une faible contraction des ΔE^{opt} de la solution à l'état solide de 1,29 à 1,22 eV pour le **para-IDT(=N-CN)₂** et de 1,57 à 1,45 eV pour le **méta-IDT(=N-CN)₂**, explicable par un arrangement moléculaire différent à l'état solide.

2.2.5 Structures cristallographiques

La structure obtenue par DRX sur monocristaux des deux composés est présentée Figure 98. **Para-IDT(=N-CN)₂** cristallise dans le groupe d'espace P-1 avec une molécule par unité asymétrique (Figure 98 en haut à gauche). Le cœur **para-IDT** central (cycles 1 à 5) a une longueur de 10,55 Å (Figure 98 en haut au milieu) similaire à celle reportée par Wong³² pour un corps **para-IDT** substitué sur les ponts par deux unités aryles (10,47 Å, Figure 99) et similaire à la longueur mesurée pour le **para-DSF-IDT** que nous présenterons dans le chapitre 3 (10,55 Å³³). Le corps central **para-IDT** est quasiment plan avec un angle dièdre très faible entre le phényl central et les deux unités thiényles externes (0,15°) et une distance de 0,03 Å entre les plans moyens des deux unités thiényles qui sont parallèles. Cet arrangement des trois cycles phényl et thiényles, bien que moins marqué, se retrouve aussi dans la

molécule de tétra-aryl-*para*-IDT de Wong (angles dièdre de 2,68 ° et distance entre les plans des thiényles de moins de 0,10 Å) et dans la molécule *para*-DSF-IDT où l'angle dièdre est de 3,39 ° et la distance de 0,28 Å.

On peut noter sur la structure du *para*-IDT(=N-CN)₂ que les deux unités N-cyanoimines pointent vers l'extérieur de la molécule.

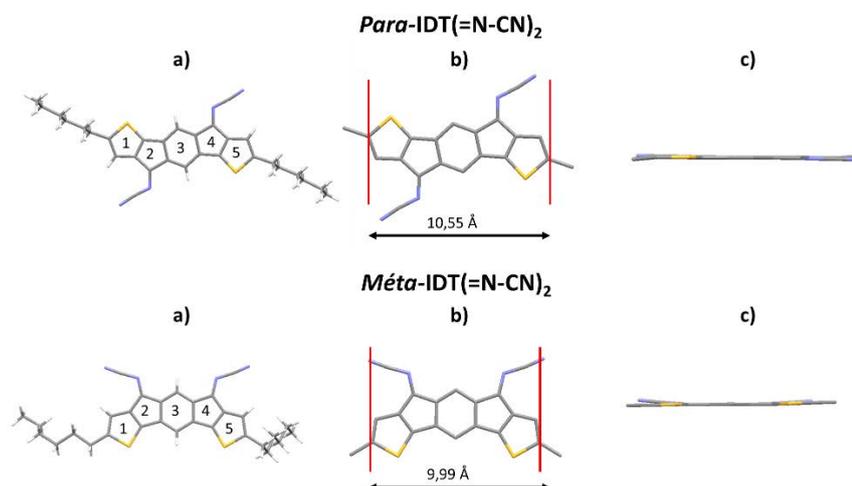


Figure 98. Représentation des structures du *para*-IDT(=N-CN)₂ et du *méta*-IDT(=N-CN)₂ en représentation en bâtonnets. A gauche représentation de la molécule entière, au centre et à droite représentation du cœur IDT(=N-CN)₂ sans représenter les hydrogènes ni les chaînes hexyles au centre vue de face du cœur IDT et à droite vue perpendiculaire au plan IDT.

Méta-IDT(=N-CN)₂ cristallise aussi dans le groupe d'espace P-1 avec une molécule par unité asymétrique (Figure 98 en bas à gauche). Le corps *méta*-IDT formé des cycles 1 à 5 a une longueur de 9,99 Å et est donc un peu plus court que le corps *para*-IDT présenté plus haut (10,55 Å) du fait du lien différent entre les unités thiényles et le phényle central (*méta*- vs *para*-). La contraction de la longueur du corps *méta*-IDT est perceptible par sa forme en « croissant de lune ». La longueur du corps *méta*-IDT est aussi en accord avec celle d'un corps *méta*-IDT substitué par deux aryles (Figure 99) décrite par Wong (9,96 Å) et avec celle du *méta*-DSF-IDT que nous présenterons dans le chapitre 3 (9,92 Å³³). Le corps ***méta*-IDT(=N-CN)₂** est quasiment plan avec des angles très faibles entre le phényle central et les thiényles 1 et 5 (1,2 and 2 °). Il existe un angle de 3,41 ° entre le plan moyen du thienyle 1 et celui du thienyle 5 qui ici ne sont pas dans des plans parallèles comme dans le cas du *para*-IDT. Les deux atomes d'azote des groupements nitriles sont positionnés du même côté du plan moyen du phényle central et à 0,20 et 0,27 Å de ce plan. La position de ces groupements entraîne une déformation de la planéité de la molécule. On peut noter aussi à propos de la structure du ***méta*-IDT(=N-CN)₂** que les deux unités N-cyanoimines pointent vers l'extérieur de la molécule.

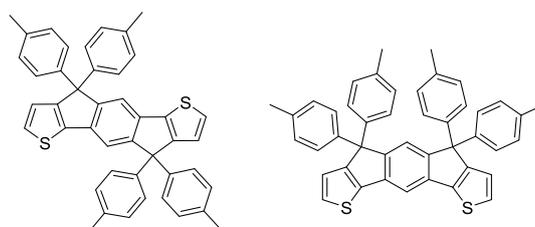


Figure 99 : dérivés **tétra-aryl-IDT**

Pour les deux molécules, on observe des courtes distances intermoléculaires dans le diagramme d'empilement. La nature de ces courtes distances est différente pour les deux isomères.

Pour le ***para*-IDT(=N-CN)₂**, ainsi que présenté Figure 100 a, chaque molécule présente 16 liaisons courtes (8 impliquant un atome d'hydrogène, 4 un atome d'azote, 2 un atome de soufre et 2 un atome de carbone). Chaque molécule bleue est liée par ces liaisons courtes à 6 autres molécules de la maille (Figure 100 b). On observe ainsi de courtes distances azote-soufre (3.27 Å) et azote-hydrogène (2.72 Å) inférieures à la somme des rayons de Van der Waals de ces atomes (3,00 Å et 2,75 Å respectivement). Ainsi, la molécule bleue est liée à deux molécules vertes par quatre interactions azote-soufre et est aussi liée à deux molécules rouges par des liens azote (des unités cyano)-hydrogène (des chaînes hexyles), les liens avec les molécules grises sont de type carbone-hydrogène. Toutes ces interactions conduisent à un arrangement très ordonné mais sans réelle interaction courte entre deux plans IDT voisins pouvant réellement conduire à améliorer le transport des charges.

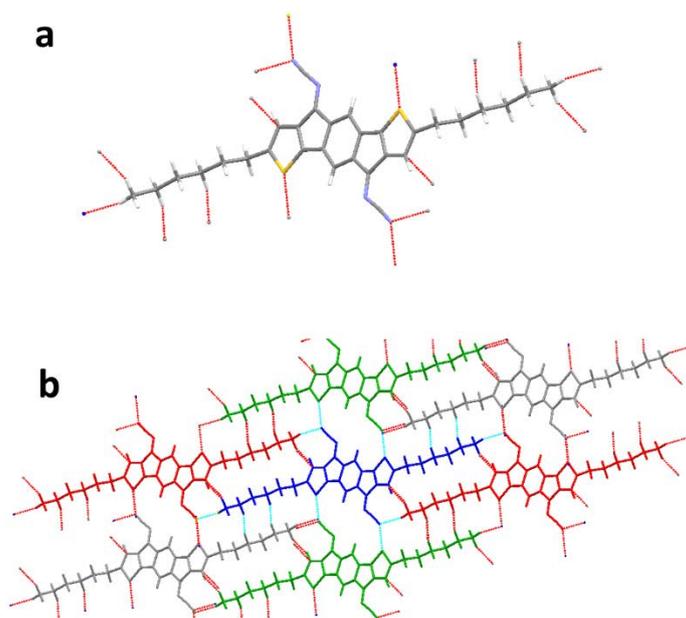


Figure 100. Courtes distances et empilement observés sur les structures RX de ***para*-IDT(=N-CN)₂**

Pour l'isomère ***mé*ta-IDT(=N-CN)₂**, chaque molécule est liée à cinq autres molécules par 19 liaisons courtes (11 impliquant un atome de carbone, 3 un atome d'hydrogène, 3 un atome de soufre et 2 un atome d'azote) (Figure 101 a). Chaque molécule de la maille est ainsi liée à cinq autres molécules comme le montre la Figure 101 b, la molécule bleue est liée à deux molécules vertes par des liaisons soufre-azote (de l'imine) (3,28 Å) et une liaison soufre-carbone (du groupe cyano) (3,36 Å). La cohésion entre la molécule bleue et les molécules vertes est en plus renforcée par deux autres liaisons courtes carbone-hydrogène (2,80 Å) et hydrogène-azote (2,68 Å). La troisième liaison courte à partir du soufre de la molécule bleue se fait avec le carbone (3,47 Å) d'un des cycles cyclopentane des molécules rouges dont le corps IDT est situé au-dessus de celui du corps IDT bleu. La cohésion entre ces deux molécules est aussi renforcée par quatre autres liaisons courtes carbone-carbone et une liaison carbone-soufre entre les deux corps IDT. La molécule bleue est aussi liée à la molécule grise par une liaison hydrogène-hydrogène (2,38 Å). Pour ***mé*ta-IDT(=N-CN)₂**, il y a de fortes interactions entre l'unité IDT de la molécule bleue et celles des molécules vertes avec une distance entre les plans moyens des IDT de 3,36 Å.

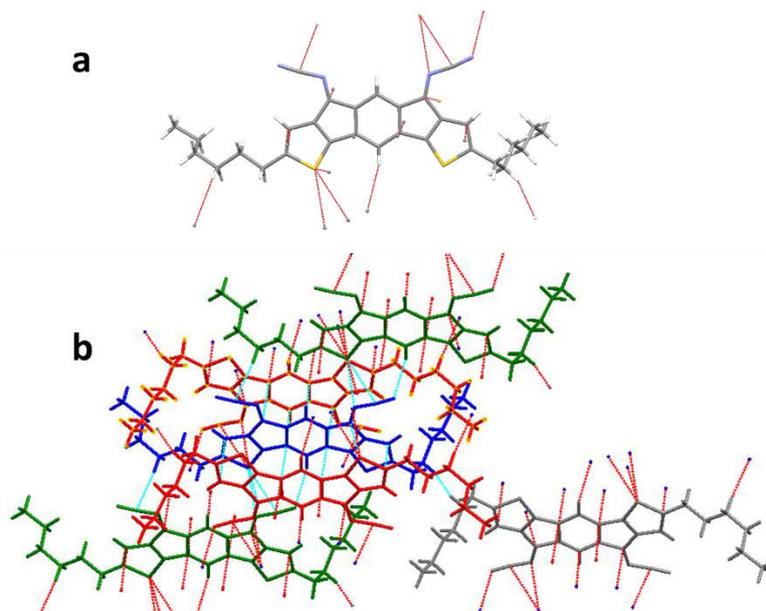


Figure 101 : Courtes distances et empilement observés sur les structures RX de **méta-IDT(=N-CN)₂**

En conclusion de ces études structurales, on notera que des interactions plus importantes sont détectées entre les unités IDT de l'isomère **méta-IDT(=N-CN)₂** ce qui peut laisser présager d'un meilleur transport des charges pour cet isomère par rapport au **para-IDT(=N-CN)₂**. Les résultats en OFET nous montreront le contraire et donc la grande difficulté d'appréhender les propriétés des matériaux avant leur incorporation dans un dispositif.

2.2.6 Propriétés d'auto-organisation

La Figure 102 présente les thermogrammes obtenus sous flux d'azote de la température ambiante à 400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. De ces thermogrammes on peut noter que la T_D de **para-IDT(=N-CN)₂** est de 364°C et celle de **méta-IDT(=N-CN)₂** est de 365°C. Ces deux températures sont pratiquement égales, et légèrement plus élevées que les T_D des dérivés **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** qui sont respectivement de 349°C et 352°C.

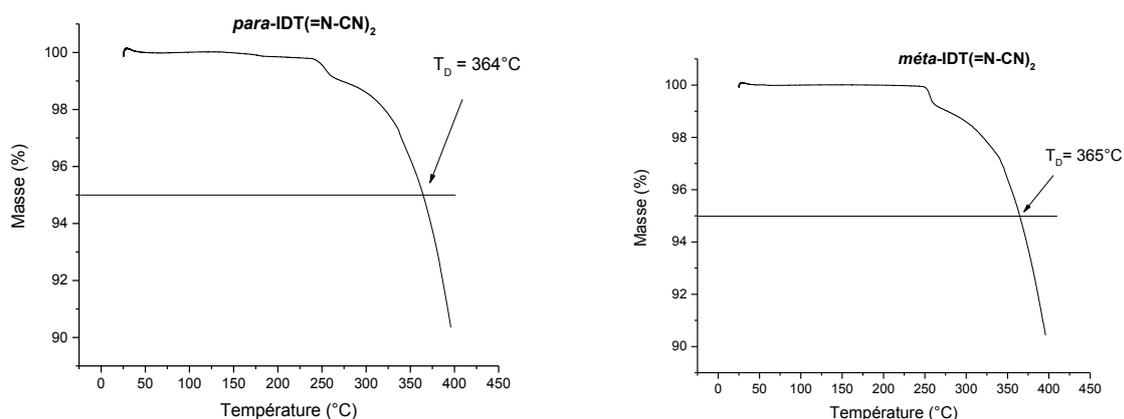


Figure 102 : ATG des dérivés **para-IDT(=N-CN)₂** (à gauche) et **méta-IDT(=N-CN)₂** (à droite)

Les structures cristallines des deux isomères ont des densités à température ambiante équivalentes de 1,305 et 1,298 g/cm³ (voir le tableau page 185 en annexes), mais l'auto-assemblage

est bien plus cohésif dans la configuration **para**, comme le montre le point de fusion considérablement plus élevé (139°C, comparé à 52°C pour l'isomère **méta** (Figure 103).

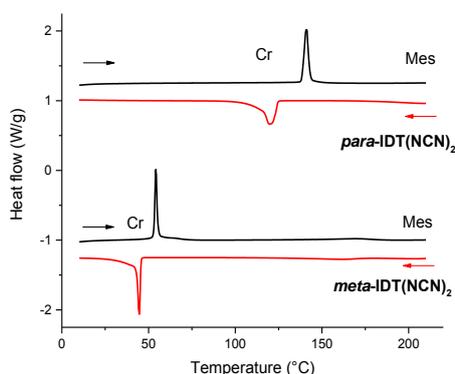


Figure 103 : DSC des dérivés IDT(=N-CN)₂ (1er cycle de chauffe (en noir) et de refroidissement (en rouge) à 5°C/min ; Cr : phase cristalline ; Mes : Mésophase

Cependant, la variation d'enthalpie associée est similaire (25 et 28 J/g), car le processus de fusion mène dans les deux cas à des mésophases tridimensionnelles. Le passage à un état mésomorphe est révélé par l'apparition dans les clichés SWAXS de la caractéristique bande de diffusion large des chaînes fondues h_{ch} (Figure 104). Le maintien d'un arrangement tridimensionnel des parties rigides, par-delà les couches aliphatiques liquides intermédiaires, est démontré par les nombreuses réflexions fines réparties sur l'ensemble du domaine angulaire. L'observation au microscope polarisant indique par ailleurs que le chauffage à température plus élevée aboutit à la décomposition des échantillons, avant que l'état liquide classique ne soit atteint.

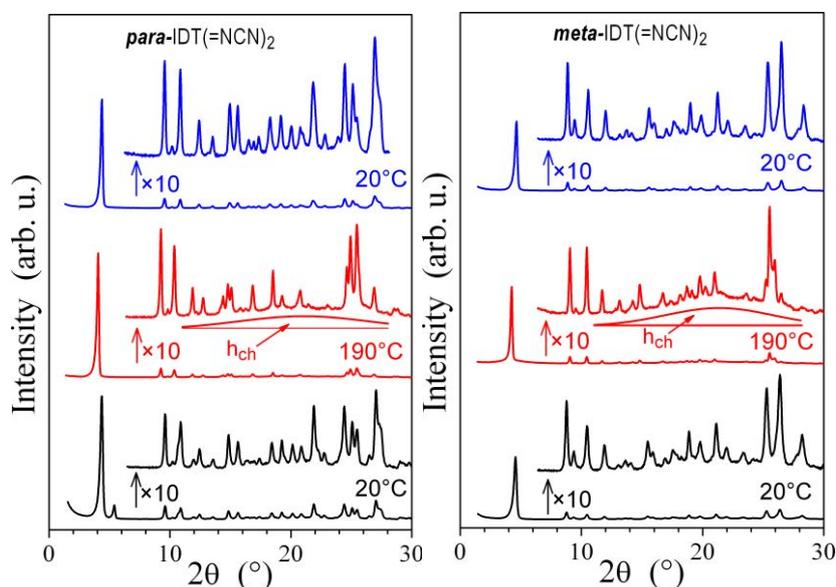


Figure 104 : Diagrammes de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles de Bragg (SWAXS) des régioisomères de **para-IDT(=N-CN)₂** (à gauche) et **méta-IDT(=N-CN)₂** (à droite), à température ambiante dans leur état natif (en bas, en noir) et à une température supérieure à celle de la fusion en liquide isotrope (au milieu, en rouge), puis à nouveau à température ambiante après refroidissement (en haut, en bleu) ; h_{ch} est le signal de diffusion des chaînes alkyles fondues; les séries de réflexion lamellaires sont identifiées par les indexations (001)

2.3 Incorporation de *para*-IDT(=N-CN)₂ et de *méta*-IDT(=N-CN)₂ dans des OFETs

Des OFETs présentant la même architecture que ceux réalisés avec les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂ ont été fabriqués pour étudier les performances des dérivés IDT(=N-CN)₂. Les valeurs caractéristiques de ces dispositifs avant et après recuit à 80°C pendant 1h sont présentées dans le Tableau 11 et les caractéristiques de transfert sont présentées Figure 105.

Avant recuit, on constate tout d'abord que les mobilités linéaire et saturée obtenues pour le dérivé *para*-IDT(=N-CN)₂ sont, comme pour les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂, supérieures à celles obtenues pour le dérivé *méta*-IDT(=N-CN)₂ (4,1x10⁻⁴ et 9,7x10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹ contre 2,3x10⁻⁵ et 2,4x10⁻⁵ cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement). Le corps « *para* » semble donc conduire à des performances plus élevées.

Concernant les autres valeurs caractéristiques, pour *para*-IDT(=N-CN)₂ la tension de seuil V_{TH} est de 14,9 V, la tension V_{ON} est de 0,6 V, la pente sous le seuil est de 2,5 V/dec et le ratio I_{Don}/I_{Doff} est de 1,9x10⁵. Pour *méta*-IDT(=N-CN)₂, ces valeurs sont de 12,7 V pour la tension de seuil, -8,4 V pour V_{ON}, 19,2 V/dec pour la pente sous le seuil et 3,0x10² pour le ratio I_{Don}/I_{Doff}.

Ici, au contraire de ce qui a été observé pour les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂, le recuit à 80°C pendant 1h n'améliore pas les performances des OFETs.

Pour le dérivé *para*-IDT(=N-CN)₂ mises à part la pente sous le seuil (1,3 V/dec contre 2,5 V/dec avant recuit) et la tension de seuil (13,5 V contre 14,9 V avant recuit) qui sont réduites, les autres valeurs caractéristiques des OFETs sont altérées : Les mobilités linéaire et saturée ne sont plus que de 3,1x10⁻⁴ et 7,4x10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement contre 4,3x10⁻⁴ et 9,7x10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹ avant recuit. Le ratio I_{Don}/I_{Doff} est également réduit (8,8x10⁴ contre 1,9x10⁵ avant recuit) et la tension V_{ON} est augmentée (1,6 V contre 0,6 V avant recuit).

Pour le dérivé *méta*-IDT(=N-CN)₂ également, on constate une amélioration de la pente sous le seuil (11,7 V/dec contre 19,2 V/dec avant recuit) et de la tension de seuil (3,7 V contre 12,7 V avant recuit) mais une altération très forte des mobilités linéaire et saturée (5,3x10⁻⁷ et 9,4x10⁻⁷ cm².V⁻¹.s⁻¹ contre 2,3x10⁻⁵ et 2,4x10⁻⁵ cm².V⁻¹.s⁻¹ avant recuit). Le ratio I_{Don}/I_{Doff} (97 contre 3,0x10² avant recuit) est également réduit et la tension V_{ON} (-0,25 V contre -8,4 V avant recuit) augmentée

Avant recuit on observe une grande différence entre V_{TH} et V_{ON} ainsi qu'une pente sous le seuil très importante. Ceci démontre la présence d'une grande densité de défauts à l'interface SCO/isolant, probablement causée par une incompatibilité du couple SCO/isolant. On constate par ailleurs que le recuit diminue la densité de défaut, V_{TH} et V_{ON} étant plus proche après recuit.

Enfin, on constate que le recuit a peu d'influence sur le coefficient de variation linéaire des mobilités à effet de champ linéaire et saturée pour le dérivé *para*-IDT(=N-CN)₂. Pour le dérivé *méta*-IDT(=N-CN)₂, le coefficient de variation linéaire de la mobilité à effet de champ linéaire varie également très peu après le recuit, tant que celui de la mobilité à effet de champ saturée augmente.

La température des recuits réalisés sur ces dispositifs ne semble donc pas adaptée au dérivés IDT(=N-CN), la densité de défauts au sein de la couche active semblant être augmentée par les recuits effectués.

Tableau 11 : Performances des OFETs à base de **para-IDT(=N-CN)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂** avant recuit et après recuit à 80°C pendant 1h

SCO	V _{TH} (V)	V _{ON} (V)	SS (V/dec)	I _{Don} /I _{Doff}	μ _{FE} linéaire (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{lin} (%) ^a	μ _{FE} saturée (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{sat} (%) ^b
para-IDT(=N-CN)₂ Avant recuit	14,9	0,6	2,5	1,9x10 ⁵	4,3x10 ⁻⁴ (8,1x10 ⁻⁴) ^c	46,5	9,7x10 ⁻⁴ (1,4x10 ⁻³) ^c	35,1
para-IDT(=N-CN)₂ Recuit 80°C - 1h	13,5	1,6	1,3	8,8x10 ⁴	3,1x10 ⁻⁴ (5,8x10 ⁻⁴) ^c	45,2	7,4x10 ⁻⁴ (1,0x10 ⁻³) ^c	36,4
méta-IDT(=N-CN)₂ Avant recuit	12,7	-8,4	19,2	3,0x10 ²	2,3x10 ⁻⁵ (6,7x10 ⁻⁵) ^c	83,6	2,4x10 ⁻⁵ (5,4x10 ⁻⁵) ^c	75,0
méta-IDT(=N-CN)₂ Recuit 80°C - 1h	3,7	-0,25	11,7	97	5,3x10 ⁻⁷ (1,6x10 ⁻⁶) ^c	79,2	9,4x10 ⁻⁷ (2,5x10 ⁻⁶) ^c	91,5

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée ; c : valeur maximale mesurée

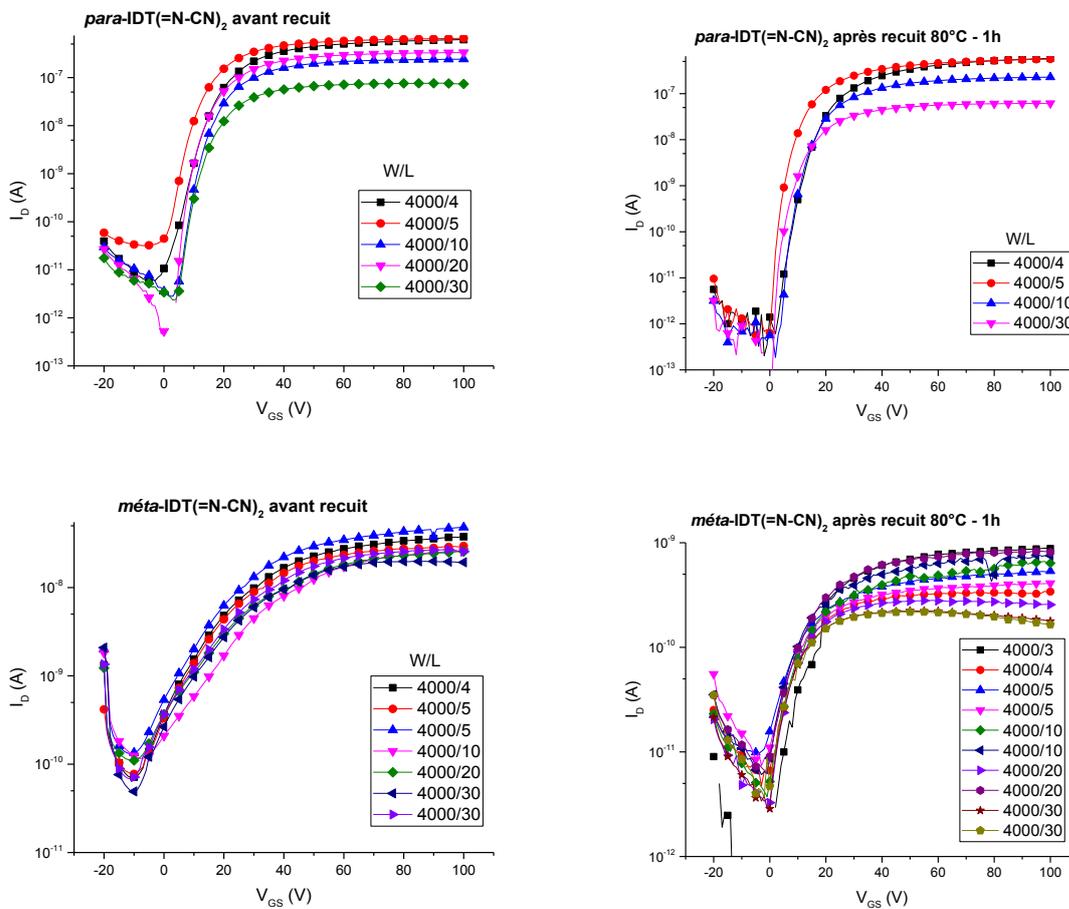


Figure 105 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de **para-IDT(=N-CN)₂** et de **méta-IDT(=N-CN)₂** avant recuit et après recuit à 80°C pendant 1h (V_{DS} = 10 V)

Les performances des dérivés IDT(=N-CN)₂ sont donc en deçà de celles des dérivés IDT(=C(CN)₂)₂. Il a donc été décidé de greffer des SAMs de DABT sur les électrodes drain et source afin d'améliorer l'interface SCO/or et donc améliorer les performances. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 12.

Pour **para-IDT(=N-CN)₂**, avant recuit, on constate que l'utilisation de DABT permet en effet l'augmentation des mobilités linéaire et saturée comparé aux dispositifs non greffés (1,3x10⁻³ et 1,9x10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹ respectivement contre 4,3x10⁻⁴ et 9,7 cm².V⁻¹.s⁻¹). Le ratio I_{Don}/I_{Doff} (4,1x10⁵) est

également légèrement augmenté et les tensions de seuil et V_{ON} (7,9 V et -5,1 V respectivement) diminuées. Seule la pente sous le seuil (3,7V/dec) est altérée.

Pour **meta-IDT(=N-CN)₂**, l'effet du DABT est bénéfique pour les tensions de seuil et V_{ON} (3,1V et -12,8V respectivement) ainsi que pour la pente sous le seuil (15,1V). Il est en revanche pratiquement invisible sur les mobilités linéaire et saturée ($2,2 \times 10^{-5}$ et $3,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement contre $2,3 \times 10^{-5}$ et $2,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ainsi que sur le ratio I_{Don}/I_{Doff} ($2,9 \times 10^2$).

Là encore, pour les deux régioisomères, le recuit est délétère pour les performances des dispositifs. Les mobilités linéaire et saturée des OFETs à base de **para-IDT(=N-CN)₂** ($6,2 \times 10^{-4}$ et $1,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ainsi que leur ratio I_{Don}/I_{Doff} ($5,9 \times 10^4$) sont diminués et les tensions de seuil et V_{ON} (8,9V et -1,4V respectivement) sont augmentées.

Pour **meta-IDT(=N-CN)₂**, après recuit, les mobilités linéaire et saturée ($1,6 \times 10^{-6}$ et $2,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement) sont pratiquement divisées par 10 et la tension V_{ON} (-3,1V) est augmentée. La tension de seuil (2,4V), la pente sous le seuil (5,9V) et le ratio I_{Don}/I_{Doff} ($4,4 \times 10^2$) sont améliorés.

Enfin, le recuit bien que délétère pour les performances du dérivé **meta-IDT(=N-CN)₂** permet une diminution du coefficient de variation linéaire des mobilités à effet de champ linéaire et saturée, de 50,9% et 44,7% respectivement à 27,5 et 32,4%.

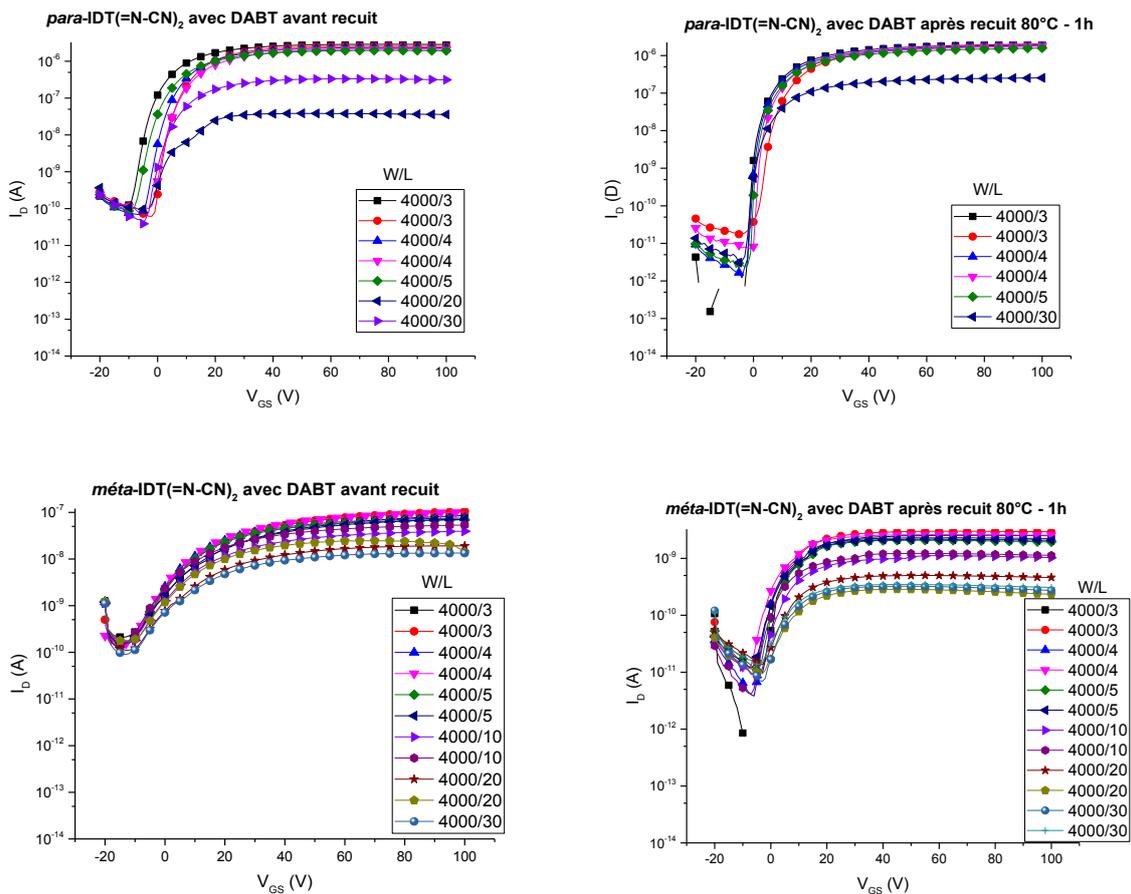


Figure 106 : Caractéristiques de transfert des OFETs à base de **para-IDT(=N-CN)₂** et de **meta-IDT(=N-CN)₂** dont les électrodes drain et source ont été greffés avec du DABT, avant et après recuit à 80°C pendant 1h ($V_{DS} = 10 \text{ V}$)

Tableau 12 : Performances des OFETs à base de **para-IDT(=N-CN)₂** et **méta-IDT(=N-CN)₂**, avec DABT, avant recuit et après recuit à 80°C pendant 1h

SCO	V _{TH} (V)	V _{ON} (V)	SS (V/dec)	I _{Don} /I _{Doff}	μ _{FE} linéaire (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{lin} (%) ^a	μ _{FE} saturée (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	σ _{sat} (%) ^b
para-IDT(=N-CN)₂ Avec DABT Avant recuit	7,9	-5,1	3,7	4,1x10 ⁵	1,3x10 ⁻³ (2,1x10 ⁻³) ^c	37,3	1,9x10 ⁻³ (3,8x10 ⁻³) ^c	49,0
para-IDT(=N-CN)₂ Avec DABT Recuit 80°C - 1h	8,9	-1,4	1,4	5,9x10 ⁴	6,2x10 ⁻⁴ (8,4x10 ⁻⁴) ^c	31,9	1,7x10 ⁻³ (4,6x10 ⁻³) ^c	70
méta-IDT(=N-CN)₂ Avec DABT Avant recuit	3,1	-12,8	15,1	2,9x10 ²	2,2x10 ⁻⁵ (4,7x10 ⁻⁵) ^c	50,9	3,8x10 ⁻⁵ (5,8x10 ⁻⁵) ^c	44,7
méta-IDT(=N-CN)₂ Avec DABT Recuit 80°C - 1h	2,4	-3,1	5,9	4,4x10 ²	1,6x10 ⁻⁶ (2,2x10 ⁻⁶) ^c	27,5	2,1x10 ⁻⁶ (3,6x10 ⁻⁶) ^c	32,4

a : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} linéaire (écart type/moyenne) ; b : coefficient de variation linéaire de μ_{FE} saturée ; c : valeur maximale mesurée

Les dérivés IDT(=N-CN)₂ s'avèrent donc beaucoup moins performants que leurs homologues IDT(=C(CN)₂)₂. Les énergies des LUMOs de ces dérivés étant similaires (environ -4,1 eV) on peut faire l'hypothèse que les différences de performances proviennent d'une organisation intermoléculaire moins favorable au transport de charge au sein des films obtenus pour les dérivés IDT(=N-CN)₂.

De plus, le DABT diminuant l'énergie de surface, le film mince de SCO dans le cas des dérivés IDT(=N-CN) devrait mieux s'organiser comme on l'observe pour les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂ ce qui devrait se traduire par une nette augmentation des performances. On peut donc ici supposer que c'est l'incompatibilité du couple SCO/isolant qui est responsable de la mauvaise organisation du film de SCO et donc des faibles performances des OFETs étudiés.

Il serait intéressant, afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, de réaliser des analyses AFM ainsi que par diffractions des rayons X sur film pour ces quatre molécules.

3 Conclusion du chapitre

La synthèse et la caractérisation complète de quatre molécules à cœur IDT ont été présentées au cours de ce chapitre. On a pu noter que ces quatre molécules présentent toutes une excellente stabilité thermique avec notamment une température de décomposition supérieure à 300°C. Elles présentaient toutes également une LUMO inférieure à -4 eV, ce qui a permis leur utilisation en tant que couche active d'OFETs de type n.

Les dérivés IDT(=C(CN)₂) se sont avérés plus performants que les dérivés IDT(=N-CN)₂. En outre, au sein de chaque série, les dérivés *para* sont plus performants que dérivés *méta*. Au final, le dérivé *para*-IDT(=C(CN)₂) a permis l'obtention des meilleures performances.

Différentes stratégies d'optimisation ont été mises en place pour les dérivés IDT(=C(CN)₂)₂ :

Tout d'abord, le greffage de SAMs de trois dérivés thiolés différents sur les électrodes drain et sources (DABT, ODT et PFBT) a permis une amélioration des performances des OFETs via une probable amélioration de la morphologie du film mince et donc la réduction du nombre de pièges. En outre, le thiol ayant permis la plus forte amélioration des performances est le DABT, qui a entraîné une forte

amélioration de la mobilité à effet de champ, de la pente sous le seuil et de la stabilité électrique pour les deux dérivés IDT(=C(CN)₂)₂.

Ces résultats montrent aussi, à travers l'utilisation de PFBT qui augmente le travail de sortie de l'or et est donc normalement plus adapté aux OFETs de type p, que la morphologie du film de SCO semble avoir une influence supérieure sur l'injection des électrons au sein du film que la différence d'énergie entre le travail de sortie de l'électrode et la LUMO du SCO.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche active, de 40 nm à 200 nm alliée à une augmentation de la température de recuit de 110°C et 200°C s'est révélée être une stratégie efficace également, puisqu'elle a permis d'obtenir, pour les OFETs à base de IDT(=C(CN)₂)₂ une mobilité moyenne de 0,21 cm².V⁻¹.s⁻¹. Ces performances sont donc reproductibles d'un OFET à l'autre, ce qui place ces travaux à l'état de l'art des OFETs BGBC présentant une couche active évaporée. Il faudra par la suite poursuivre cette étude en diminuant le temps de recuit et éventuellement la température afin de limiter le stress thermique subit par l'isolant et donc le courant d'interface responsable de la forte hausse du courant I_{Doff}.

Fabrication d'OFETs flexibles :

Les différentes étapes de fabrication étant toutes compatibles avec le PEN (solvants utilisés, températures de recuit), il a été possible réaliser la fabrication d'OFETs flexibles sur ce substrat. On a tout d'abord pu constater que ces OFETs présentaient des performances similaires à celles obtenues sur verre.

Une étude préliminaire sur l'influence de la déformation sur les performances des OFETs a été réalisée en mesurant la décroissance du courant de drain au cours du temps lors d'une polarisation continue. Cette étude a montré que le ratio I_{Dfinal}/I_{Dt=0} semblait constant après une diminution causée par la 1^{ère} déformation.

Il faudra à l'avenir poursuivre les travaux sur le comportement des OFETs en déformation, notamment pour définir la déformation maximale pouvant être subie par ces derniers, et sur l'effet de déformation dans d'autres directions que celle présentée ici.

Enfin, un point clé de l'électronique flexible sera d'être capable de limiter l'effet du stress de tension sur les propriétés de conduction du SCO. Pour ce faire, il faudra probablement encapsuler les dispositifs de façon à augmenter l'épaisseur de ces derniers au-dessus du canal de conduction et ainsi le placer au niveau du plan neutre des dispositifs.

4 Bibliographie du chapitre

- (1) Jacques, E.; Romain, M.; Yassin, A.; Bebiche, S.; Harnois, M.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (17), 3292–3302.
- (2) Romain, M.; Chevrier, M.; Bebiche, S.; Mohammed-Brahim, T.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (22), 5742–5753.
- (3) Bebiche, S. OTFTs de type N à base de semi-conducteurs π -conjugués : Fabrication, performance et stabilité, Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 le 6 novembre 2015.
- (4) Tian, H.; Deng, Y.; Pan, F.; Huang, L.; Yan, D.; Geng, Y.; Wang, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (37), 7998–8004.
- (5) Nielsen, C. B.; Voroshazi, E.; Holliday, S.; Cnops, K.; Rand, B. P.; McCulloch, I. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (1), 73–76.
- (6) Isoda, K.; Yasuda, T.; Kato, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (38), 4522–4528.
- (7) Thirion, D.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (46), 13646–13658.
- (8) Mohr, P.; Taylor, B.; Newell, D. *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84* (4), 1527–1605.
- (9) Peltier, J.-D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Rault-Berthelot, J.; Jacques, E.; Poriel, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 8219–8232.
- (10) Tschierske, C. *Annu. Reports Sect. C Phys. Chem.* **2001**, *97* (1), 191–267.
- (11) Mazur, L.; Castiglione, A.; Ocytko, K.; Kameche, F.; Macabies, R.; Ainsebaa, A.; Kreher, D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Sanaur, S.; Lacaze, E.; Fave, J. L.; Matczyszyn, K.; Samoc, M.; Wu, J. W.; Attias, A. J.; Ribierre, J. C.; Mathevet, F. *Org. Electron.* **2014**, *15* (4), 943–953.
- (12) Oikawa, K.; Monobe, H.; Takahashi, J.; Tsuchiya, K.; Heinrich, B.; Guillon, D.; Shimizu, Y. *Chem. Commun.* **2005**, No. 42, 5337.
- (13) Robin, M.; Harnois, M.; Molard, Y.; Jacques, E. *Org. Electron.* **2016**, *39*, 214–221.
- (14) Guo, D.; Ikeda, S.; Saiki, K.; Miyazoe, H.; Terashima, K. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (9), 1–7.
- (15) Horowitz, G. *J. Mater. Res.* **2004**, *19* (7), 1946–1962.
- (16) Tessler, N.; Preezant, Y.; Rappaport, N.; Roichman, Y. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (27), 2741–2761.
- (17) Ling, M. M.; Erk, P.; Gomez, M.; Koenemann, M.; Locklin, J.; Bao, Z. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (8), 1123–1127.
- (18) Zhang, X. H.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91* (9), 10–13.
- (19) Hwang, D. K.; Fuentes-Hernandez, C.; Kim, J.; Potscavage, W. J.; Kim, S. J.; Kippelen, B. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (10), 1293–1298.
- (20) Kitamura, M.; Kuzumoto, Y.; Aomori, S.; Kamura, M.; Na, J. H.; Arakawa, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 83310.
- (21) Wink, T.; van Zuilen, S. J.; Bult, A.; van Bommel, W. P. *Analyst* **1997**, *122* (4), 43R–50R.
- (22) Kuzumoto, Y.; Kitamura, M. *Appl. Phys. Express* **2014**, *7*, 35701.

- (23) Choi, H. H.; Lee, W. H.; Cho, K. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (22), 4833–4839.
- (24) Mathijssen, S. G. J.; Kemerink, M.; Sharma, A.; Cölle, M.; Bobbert, P. A.; Janssen, R. A. J.; De Leeuw, D. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (5), 975–979.
- (25) Ng, T. N.; Daniel, J. H.; Sambandan, S.; Arias, A.-C.; Chabinyk, M. L.; Street, R. A. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103* (4), 44506.
- (26) Quinn, J.; Zhu, J.; Li, X.; Wang, J.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 8654–8681.
- (27) Abe, Y.; Taguchi, D.; Manaka, T.; Iwamoto, M. *Thin Solid Films* **2014**, *554*, 166–169.
- (28) McGraw-Hill. *Advanced Engineering Mathematics, 4th Ed.*
- (29) Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Coffin, M. a; Green, A.; Hester, R. E.; Howard, J. a K.; Lednev, I. K.; Martín, N.; Moore, A. J.; Moore, J. N.; Ortí, E.; Sa, L.; Saviro, M.; Viruela, P. M.; Viruela, R.; Ye, T. *Chem. - A Eur. J.* **1998**, *4* (12), 2580–2592.
- (30) Chen, S.; Zhao, Y.; Bolag, A.; Nishida, J. I.; Liu, Y.; Yamashita, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (8), 3994–4000.
- (31) Sandín, P.; Martínez-Grau, A.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Pou-Amérigo, R.; Ortí, E.; Martín, N. *Org. Lett.* **2005**, *7* (2), 295–298.
- (32) Wong, K.; Chao, T.; Chi, L.; Chu, Y.; Balaiah, A. *Org. Lett.* **2006**, *8* (22), 5033–5036.
- (33) Peltier, J.-D.; Heinrich, B.; Donnio, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (68), 17290–17303.

Chapitre 3 : Dérivés **DSF-IDT** et **DSPA-IDT**. Modulation des propriétés des fragments, incorporation d'unités fluorènes et phénylacridines

Chapitre 3 : Dérivés DSF-IDT et DSPA-IDT. Modulation des propriétés des fragments, incorporation d'unités fluorènes et phénylacridines	125
1 Incorporation d'une unité fluorène : dérivés DSF-IDT	128
1.1 Synthèse	128
1.2 Etude des propriétés	131
1.2.1 Etude des propriétés électrochimiques	131
1.2.2 Calculs de modélisation moléculaire	137
1.2.3 Propriétés photophysiques	137
1.2.4 Structures cristallographiques	142
1.2.5 Propriétés thermiques	145
2 Incorporation d'une unité phénylacridine : dérivés DSPA-IDT	147
2.1 Synthèse	147
2.2 Etude des propriétés	147
2.2.1 Analyse comparée des spectres RMN ¹ H des dérivés DSF-IDT et DSPA-IDT	147
2.2.2 Etude des propriétés électrochimiques	149
2.2.3 Calculs de modélisation moléculaire	151
2.2.4 Propriétés photophysiques	153
2.2.5 Propriétés d'auto-organisation	156
3 Conclusion du chapitre	158
4 Bibliographie du chapitre	160
Conclusion et perspectives	163
Annexes	171

Le chapitre précédent était basé sur l'utilisation des SCOs cibles comme couche active dans des OFETs de type n. Dans ce chapitre 3, quatre dérivés d'architecture 3π -2spiro seront présentés. En effet, le groupe de Cyril Poriel et Joëlle Rault-Berthelot a travaillé depuis une dizaine d'années dans le domaine des OLEDs et PhOLEDs émettrices de couleur bleu en synthétisant un nombre important de matériaux organiques d'architecture 3π -2spiro basée sur des corps centraux dérivés d'oligophénylènes pontés. Quelques résultats significatifs qui permettront d'introduire les travaux que j'ai effectués dans ce dernier chapitre sont présentés ci-dessous.



Figure 107. Deux isomères du DSF-IF

L'étude des propriétés physicochimiques des deux isomères **[1,2-*b*]-DSF-IF** et **[2,1-*b*]-DSF-IF** a permis de mettre en évidence l'influence de la nature du corps central dihydroindénofluorène (dérivés du *para*-terphényl en vert, du *mé*ta-terphényl en bleu Figure 107) et de la position des ponts qui sont de part et d'autre du corps IF dans **[1,2-*b*]-DSF-IF** ou du même côté du corps indénofluorène dans **[2,1-*b*]-DSF-IF** sur les propriétés de ces molécules.

Les travaux de thèse de Maxime Romain et Damien Thirion^{1,2} ont permis de mettre en évidence l'importance de la nature des unités liées au corps IF par les ponts spiro sur les propriétés électroniques des composés 3π -2spiro. De plus, des groupements $-CF_3$ électrodéficients ont été liés sur les unités indénofluorènes. L'étude des propriétés électroniques et optiques de ces nouveaux composés 3π -2spiro ont permis de mettre en évidence l'intérêt du groupe phénylacridine qui entraîne une augmentation significative du niveau de la HOMO d'environ 0.5 eV et celui des groupes $-CF_3$ qui baissent les niveaux de LUMO de 0,25/0,3 eV. Il est intéressant de noter que l'énergie de l'état triplet reste quasi-inchangée par l'ajout des groupements donneur et accepteur (2,76 eV pour les DSF-IF et 2,74 eV pour les DSPA-IF(CF_3)₂).

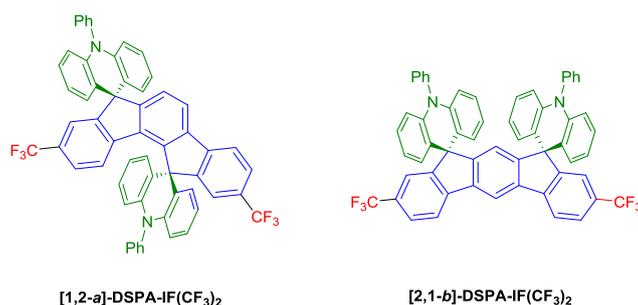


Figure 108 : Dérivés Indénofluorènes « donneur-accepteur »

Ces études nous ont conduits à synthétiser les molécules présentées dans ce dernier chapitre et à étudier leurs propriétés physicochimiques. L'accès aux dérivés substitués par des fluorènes et ceux substitués par les phénylacridines se faisant à partir des briques dicétones préparées au cours de mes précédentes synthèses, c'est à ces 4 nouvelles molécules que nous nous sommes intéressés (Figure 109).

Les deux dérivés DSF-IDT ont été synthétisés afin de permettre l'étude des propriétés intrinsèques des corps IDT, principalement celles du corps IDT-*mé*ta jamais décrit dans la littérature.

En effet, dans le chapitre précédent, le corps IDT est substitué par des groupements accepteurs qui modifient de manière significative ses propriétés. Les propriétés physico-chimiques de ces dérivés seront par ailleurs comparées à celles de leurs homologues DSF-IF.

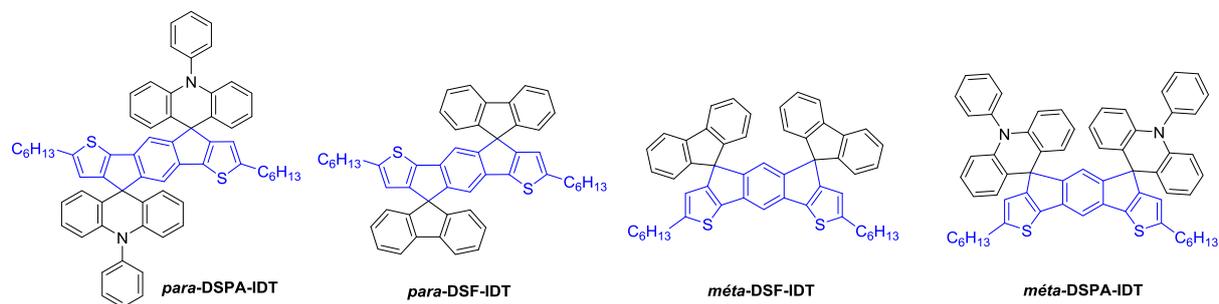


Figure 109. Molécules d'architectures 3π -2spiro à base d'indacénodithiophène

1 Incorporation d'une unité fluorène : dérivés DSF-IDT

Les deux molécules **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT**, construites sur une architecture 3π -2spiro possèdent (i) deux cœurs indacénodithiophènes centraux différents, présentant architecture *para* ou *méta*, (ii) deux unités fluorène liées par un pont spiro au cœur IDT et (iii) deux chaînes hexyles sur le cœur IDT pour augmenter la solubilité des dérivés.

Après avoir décrit leurs synthèses, leur propriétés physico-chimiques et photophysiques seront présentées et comparées (i) entre elles, afin d'étudier l'influence du type de substitution sur les cœurs IDT et (ii) avec celles des dérivés DiSpiro-Fluorène-Indénofluorènes (DSF-IF) possédant soit un cœur IF *para*-substitué (unité *para*-terphényle pontée) (dispiro[fluorène-9,11'-indéno[1,2-*b*]fluorène-12',9''-fluorène, **[1,2-*b*]-DSF-IF** ou un cœur IF *méta*-substitué (unit *méta*-terphényle pontée) (dispiro[fluorène-9,5'-indéno[2,1-*b*]fluorène-7',9''-fluorène] **[2,1-*b*]-DSF-IF**), afin de clarifier l'influence des unités thiényles pontées.

1.1 Synthèse

Un des points important de ces travaux a consisté à optimiser en permanence la chimie. Ainsi, utiliser des blocs communs s'est avéré crucial afin de pouvoir obtenir rapidement plusieurs SCO, mettant là encore en évidence l'importance de l'analyse rétrosynthétique.

Les synthèses des **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** ont été effectuées à partir de leurs dicétones respectives (dont les synthèses ont été décrites chapitre 2) en s'inspirant des voies d'accès aux DSF-IF à partir des indénofluorénone déjà décrites dans la littérature.³⁻¹⁰

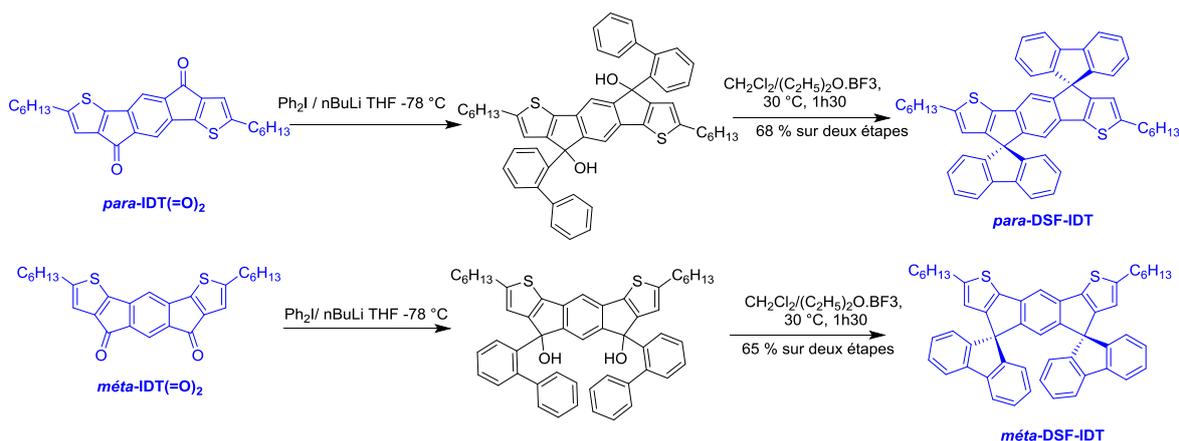


Figure 110. Synthèse des *para*- et *méta*-DSF-IDT à partir des dicétones *para*- et *méta*-IDT(=O)₂

Comme le montre la Figure 110, l'échange lithium-iodure entre le 2-iodobiphényle et le *n*-butyllithium à basse température suivi par l'ajout de *para*-IDT(=O)₂ ou *méta*-IDT(=O)₂ a permis d'obtenir les dihydroindacénodithiophénols correspondants. Ces derniers n'ont pas été isolés et la réaction de cyclisation intramoléculaire en milieu acide a été réalisée directement sur les dialcools bruts obtenus. *Para*-DSF-IDT et *méta*-DSF-IDT ont été obtenus après recristallisation avec des rendements respectifs de 68% et 65%. A l'inverse des analogues dicyanovinylènes étudiés dans le chapitre 2, les deux isomères présentent une bonne solubilité dans la plupart des solvants organiques communément utilisés, tels que CHCl₃, CH₂Cl₂, THF et DMF. Cela met par ailleurs clairement en évidence que ce sont les fonctions dicyanovinylènes qui sont responsables de l'insolubilité des dérivés *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ et *méta*-IDT(=C(CN)₂)₂.

On peut noter que les synthèses des dérivés non-spiro *para*-IDT et *méta*-IDT décrites dans la littérature par Wong *et al*¹¹ sont réalisées selon une approche similaire à partir des dérivés diéthyle-4,6-dibromoisophtalate et diéthyle-2,5-dibromotéréphthalate respectivement. Cependant, la caractérisation des dicétones dans le cadre de ces travaux n'est pas décrite, probablement en raison de leur très faible solubilité due à l'absence de chaînes hexyle sur les cœurs IDT.

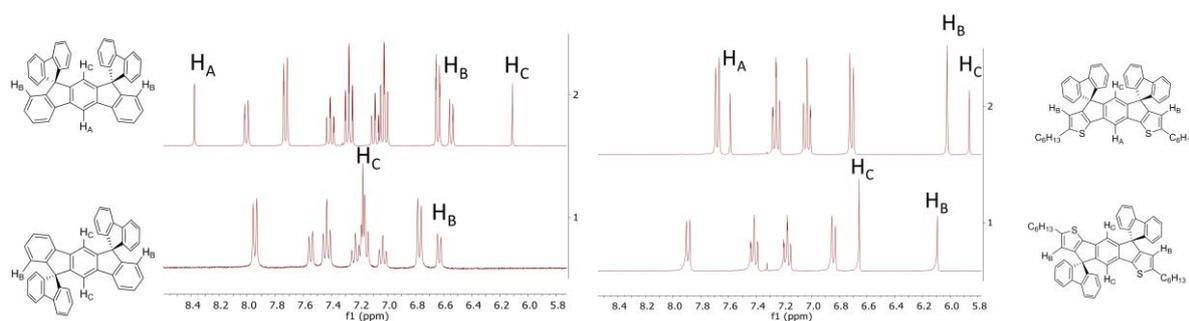


Figure 111. Spectres RMN ¹H (CD₂Cl₂) des *para*- et *méta*-DSF-ID (à gauche) et de leurs analogues *para*- et *méta*-DSF-IDT (à droite)

Les analyses comparées des spectres RMN ¹H de *para*-DSF-IDT et de [1,2-*b*]-DSF-IF⁴ ainsi que de *méta*-DSF-IDT et de [2,1-*b*]-DSF-IF¹² peuvent fournir des informations intéressantes sur l'influence de la présence des cycles thiényles sur les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène (Figure 111). L'assignement complet a été réalisé à l'aide d'expériences RMN 2D : HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation), HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence) et ¹H/¹H COSY (Correlation Spectroscopy)

Tout d'abord, on peut noter que l'atome d'hydrogène H_B lié au cycle thiényle dans les dérivés **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** présentent un déplacement chimique très similaire dans les deux cas ($\delta=6,09$ ppm contre $6,02$ ppm respectivement) à l'instar du proton H_B porté par les phényles externes des dérivés **[1,2-*b*]-DSF-IF** et **[2,1-*b*]-DSF-IF** ($\delta=6,55$ et $6,53$ ppm respectivement). Ceci démontre clairement que la nature du lien (*para* vs *méta*) n'a pas, ou très peu, d'influence sur le déplacement chimique de cet atome d'hydrogène. On note également ici que les protons portés par les thiényles sont blindés par rapport aux protons portés par les phényles. Ce phénomène s'explique par le caractère plus riche en électrons des thiényles par rapport aux phényles.

On constate ensuite que pour **para-DSF-IDT**, les deux hydrogènes H_C portés par le phényle central sont détectés à $6,66$ ppm. Ils sont donc fortement blindés par rapport à ceux du dérivé analogue **[1,2-*b*]-DSF-IF** ($\delta=7,18$ ppm).⁴ Ce fort effet de blindage est attribué, ici aussi, à la substitution du phényle dans **[1,2-*b*]-DSF-IF** par un cycle thiényle plus riche en électrons dans **para-DSF-IDT**.

La symétrie au sein du dérivé **méta-DSF-IDT** est différente. Ainsi, deux signaux distincts sont détectés pour les hydrogènes portés par le phényle central ($\delta_{H_A}=7,59$ ppm, $\delta_{H_C}=5,86$ ppm).¹² On note tout d'abord que le proton H_C apparaît à un très bas déplacement chimique de $5,86$ ppm.

L'association de plusieurs facteurs peut expliquer ce phénomène. Tout d'abord, il a été prouvé précédemment que les fluorènes liés par un pont spiro étaient responsable d'un effet de blindage significatif sur les protons se trouvant au sein de leur cône de blindage.⁴ Il a de plus été démontré que les interactions π - π sont habituellement accompagnées par un fort effet de blindage dans les spectres RMN ¹H.^{4,5,13-17} Ici, le proton H_C se trouve dans les cônes de blindage des deux fluorènes, qui sont en outre face à face et présentent donc des interactions π - π à travers l'espace. Tous ces facteurs expliquent ainsi le très bas déplacement chimique du proton H_C.

Dans **[2,1-*b*]-DSF-IF**, H_C présente également un faible déplacement chimique ($\delta=6,11$ ppm)¹² mais reste néanmoins moins blindé que dans **méta-DSF-IDT**. Ainsi, dans **méta-DSF-IDT**, la présence concomitante de cycles thiényles et de fluorènes cofaciaux contribue au fort effet de blindage observé pour le proton H_C, dont le déplacement chimique est inférieur à 6 ppm. Il faut également noter qu'on n'observe pas, pour le cœur *méta*-IDT correspondant, substitué sur les ponts par deux unités tolyles¹¹ un tel effet de blindage. En effet, les protons H_A et H_C, bien qu'ils ne soient pas assignés précisément sont rapportés dans ces travaux à $7,52$ ppm et $7,38$ ppm. Cela confirme clairement le rôle clé joué par les fluorènes cofaciaux sur le blindage du proton central H_C dans **méta-DSF-IDT**.

Le signal du proton H_A est lui détecté à $7,59$ ppm pour **méta-DSF-IDT**. Il est donc fortement déblindé comparé à celui de H_C ($5,86$ ppm), ce qui traduit l'environnement chimique très différent de ces deux protons. En effet, H_A ne subit pas l'influence du cône de blindage des fluorènes, contrairement à H_C. En outre, dans **[2,1-*b*]-DSF-IF**, le proton H_A est détecté à $8,38$ ppm,¹² significativement déblindé de $0,79$ ppm comparé à **méta-DSF-IDT**. Ici, le déblindage du proton H_A de **méta-DSF-IDT** par rapport au proton H_A de **[2,1-*b*]-DSF-IF** est causé par la présence de deux cœurs thiényles, riches en électrons, en position α de H_A. Ainsi, la présence de thiophènes pontés dans **méta-DSF-IDT** et **para-DSF-IDT** et leur caractère riche en électron entraîne un blindage important des protons centraux ($0,52$ ppm pour le dérivé *para* et $0,79$ ppm pour le dérivé *méta*) comparé à leurs analogues respectifs DSF-IF portant des unités phényles.

Pour conclure, il est intéressant de constater que, conformément à la théorie, l'influence des cycles thiényles sur le déplacement chimique des protons varie en fonction de leur position l'un par rapport à l'autre. Ainsi, Les protons H_C des dérivés *méta*, en *ortho* des deux thiényles, présentent une différence de déplacement chimique de $6,11 - 5,86 = 0,35$ ppm et sont les moins influencés par l'effet de blindage des thiényles. Les protons H_C des dérivés *para*, en *ortho* d'un thiényle et en *méta* de l'autre

présentent une différence de déplacement chimique intermédiaire, de $7,18-6,66 = 0,52$ ppm. Enfin, les protons H_A des dérivés *mé*ta, positionnés en *ortho* des deux thiényles sont les plus influencés par l'ajout de ces derniers et présentent la différence de déplacement chimique la plus importante ($8,38 - 7,59 = 0,79$ ppm).

1.2 Etude des propriétés

1.2.1 Etude des propriétés électrochimiques

Comme pour les dérivés *para*- et *mé*ta-IDT($=C(CN)_2$)₂ et *para*- et *mé*ta-IDT($=N-CN$)₂, les études électrochimiques réalisées sur les dérivés DSF-IDT ont principalement utilisé la technique de la voltampérométrie cyclique (CV). Ces mesures ont été réalisées en solution à des concentrations d'environ 2×10^{-3} M, à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, dans le dichlorométhane en présence d'un sel de fond (Bu_4NPF_6 , 0,2 M) en oxydation et dans le DMF en présence du même sel de fond (Bu_4NPF_6 , 0,1 M) en réduction.

En oxydation, les deux isomères présentent un comportement différent comme le montrent les CVs présentés Figure 113. Deux différences sont principalement observées : (i) le potentiel de seuil d'oxydation est mesuré à 0,70 V pour *para*-DSF-IDT et à 0,90 V pour *mé*ta-DSF-IDT, (ii) *para*-DSF-IDT présente quatre vagues successives d'oxydation (avec des maxima à 0,8 V, 1,37 V, 1,65 V et 1,86 V) entre 0,5 V et 2,0 V vs SCE alors que *mé*ta-DSF-IDT ne présente que trois vagues d'oxydation (avec des maxima à 0,99 V, 1,62 V et 1,99 V) dans la même fenêtre de potentiel. On peut noter que la première oxydation de spiro[fluorene-9,4'-[4H]indeno[3,2-*b*]thiophene] (« *spiro*-FIT », Figure 112), qui peut être vu comme une « moitié » de *para*- ou *mé*ta-DSF-IDT, est rapportée dans la littérature à plus de 1,3 V vs SCE.¹⁸ Ainsi, l'incorporation d'une unité thiénylle supplémentaire dans les dérivés *para*- et *mé*ta-DSF-IDT entraîne une diminution de plus de 0,6 V du premier potentiel d'oxydation.



Figure 112 : Structure du *spiro*-FIT

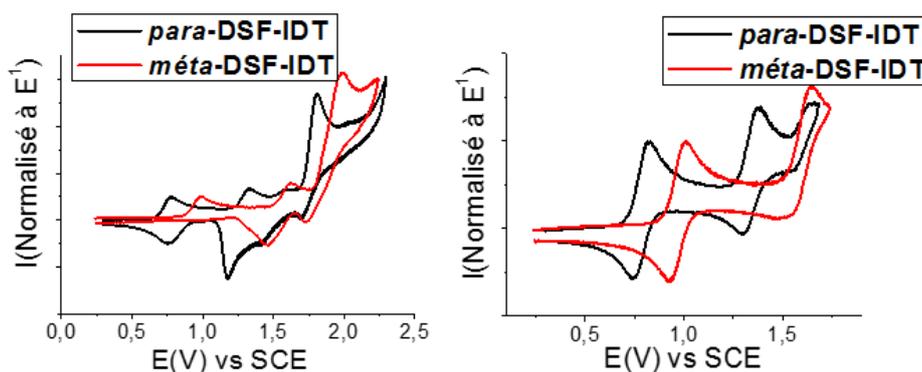


Figure 113 : Voltampérométries cycliques de *para*-DSF-IDT (en noir) et *mé*ta-IDT (en rouge) ($1,88 \times 10^{-3}$ M) enregistrées entre 0,25 et 2,25 V à gauche et 0,25 et 1,8 V à droite. Milieu d'étude : $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.2 M, vitesse de balayage $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : disque de platine (\varnothing : 1mm)

Les énergies des HOMOs des dérivés *para*- et *mé*ta-DSF-IDT ont été déterminées à partir des seuils de potentiel d'oxydation. Elles sont de -5,10 eV pour *para*-DSF-IDT et -5,30 eV pour *mé*ta-DSF-IDT. Ces niveaux de HOMO sont remarquablement plus élevés que ceux des analogues [1,2-*b*]-DSF-IF¹⁰

(-5,76 eV) et **[2,1-b]-DSF-IF**¹² (-5,80 eV). Cette élévation des énergies d'HOMO est causée par la substitution des deux phényles externes dans le cœur IF par deux unités thiényles dans le cœur IDT. En effet, les unités thiényles sont riches en électron et ont donc une forte influence sur le niveau d'HOMO. Les calculs théoriques montrent en effet que les HOMOs des dérivés *para*- et *méta*-DSF-IDT s'étendent sur le cœur IDT et n'ont aucune contribution sur les cœurs fluorènes (Figure 120, plus bas). On observe en outre une différence de 0,2 eV entre les énergies de HOMO des *para*-DSF-IDT et *méta*-DSF-IDT, celle-ci est causée par la nature différente des liens *para* et *méta*¹² (bien qu'à la lumière de travaux récents de l'équipe, cette notion ne soit pas si triviale qu'il n'y paraît¹⁹). Ici, la rupture de conjugaison est clairement observée à travers la distribution électronique de la HOMO de *méta*-DSF-IDT. En effet, celle-ci présente un plan nodal qui passe par les deux carbones opposés du phényle central (Figure 114) causant ainsi une rupture de conjugaison sur le squelette IDT et donc une diminution du niveau d'HOMO par rapport à celle du dérivé *para*-DSF-IDT. Il est cependant important de noter que la différence d'énergie entre les HOMOs des dérivés DSF-IDT (0,2 eV) est plus grande que pour les dérivés DSF-IF (0,04 eV).^{10,12} Ceci peut s'expliquer par la nature moins aromatique du cycle thienyle comparé au phényle, qui assure donc une meilleure délocalisation des électrons π .²⁰ La nature des liens a ainsi une plus forte influence dans le cas des dérivés DSF-IDT que dans le cas des dérivés DSF-IF qui comportent des phényles, les électrons étant plus confinés et moins sujets à la délocalisation sur l'ensemble de la molécule pour ces derniers. Cette conclusion constitue un résultat important de ces travaux.

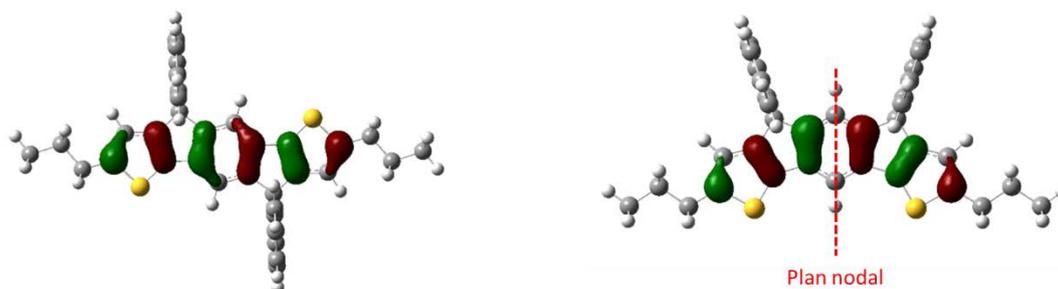


Figure 114 : LUMO des dérivés *para*-DSF-IDT et *méta*-DSF-IDT

En analysant plus précisément les CVs des deux dérivés DSF-IDT (Figure 113 à droite) on observe que pour *para*-DSF-IDT les deux premières vagues d'oxydation sont réversibles alors que pour *méta*-DSF-IDT seule la première oxydation l'est. Pour *para*- et *méta*-DSF-IDT, les troisième et seconde oxydations respectivement sont pratiquement réversibles montrant la stabilité élevée des espèces chargées. Les études par voltammétrie différentielle par impulsion (DPV, Differential Pulse Voltammetry) (Figure 115) montrent que les deux premières oxydations sont quasi-isoélectroniques pour les deux composés alors que la troisième oxydation de *para*-DSF-IDT est moins intense que les deux premières. Ces deux/trois premières oxydations ont été attribuées à l'oxydation des corps centraux IDT. En effet, elles sont réversibles et se produisent dans une fenêtre de potentiel trop peu anodique pour correspondre à l'oxydation des unités fluorènes. L'oxydation des unités fluorène est en effet plus intense et se produit à un potentiel plus élevé, à 1,80 V pour *para*-DSF-IDT et à 1,99V pour *méta*-DSF-IDT. Ces valeurs de potentiel sont en accord avec celles observées pour les dérivés DSF-IF (aux alentours de 1,95-1,99 V pour **[1,2-b]-DSF-IF**¹⁰ et 1,94 V pour **[2,1-b]-DSF-IF**¹². De plus, atteindre de telles valeurs anodiques mène à une réaction de polymérisation qui implique seulement les unités fluorène (les positions de couplage sur les cœurs IDT sont bloquées par les chaînes hexyle), comme il sera discuté plus bas (Figure 118).

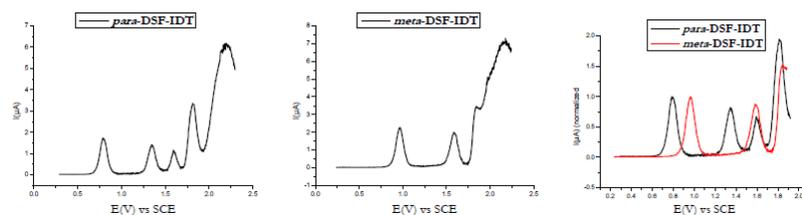


Figure 115 : DPV (Differential pulse voltammetry) enregistrées dans Bu_4NPF_6 0.2 M / CH_2Cl_2 en présence de **para-DSF-IDT** ($1,88 \times 10^{-3}$ M, à gauche) et **méta-DSF-IDT** ($1,88 \times 10^{-3}$ M, au milieu). Superposition des deux DPV (**para-DSF-IDT** en noir et **méta-DSF-IDT** en rouge, à droite). Electrode de travail : disque de Platine (\varnothing 1mm), Hauteur de l'impulsion : 25×10^{-3} V, vitesse de balayage : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Durée de l'impulsion : 50 ms

En réduction, aucun des deux DSF-IDT ne présente de vague de réduction avant le potentiel maximal accessible avec la solution électrolytique dans le dichlorométhane. La réduction de ces dérivés a donc été étudiée dans une solution de Bu_4NPF_6 dans le DMF à 0,1 M.

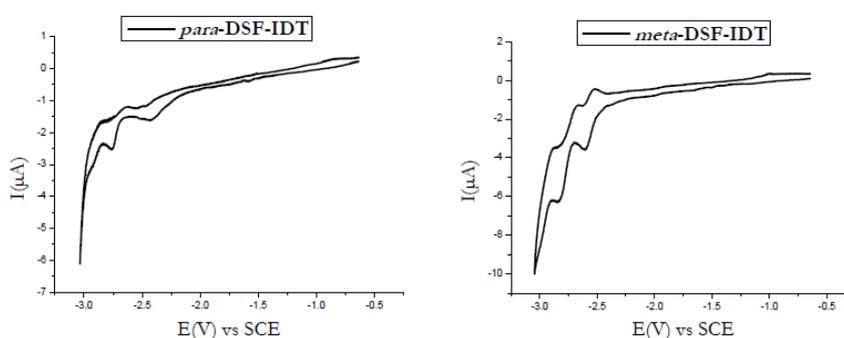


Figure 116 : Voltampérométries cycliques de **para-DSF-IDT** (à gauche) et **méta-DSF-IDT** (à droite) ($2,0 \times 10^{-3}$ M) enregistrées dans le DMF + Bu_4NPF_6 0,1M, vitesse de balayage $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : disque de platine (\varnothing : 1mm)

Les deux isomères présentent entre -1,0 V et -3,0 V deux vagues de réduction avec des maxima à -2,43 V et -2,75 V pour **para-DSF-IDT** et -2,6 V et -2,8 V pour **méta-DSF-IDT**. Pour les deux isomères, une troisième vague de réduction en forme d'épaule est observée au début de la réduction de la solution électrolytique (Figure 116).

Sur les DPV enregistrées dans le DMF en réduction (Figure 117), il semble que les deux premières vagues de réduction soient isoélectroniques pour les deux isomères, alors que la troisième vague semble plus intense.

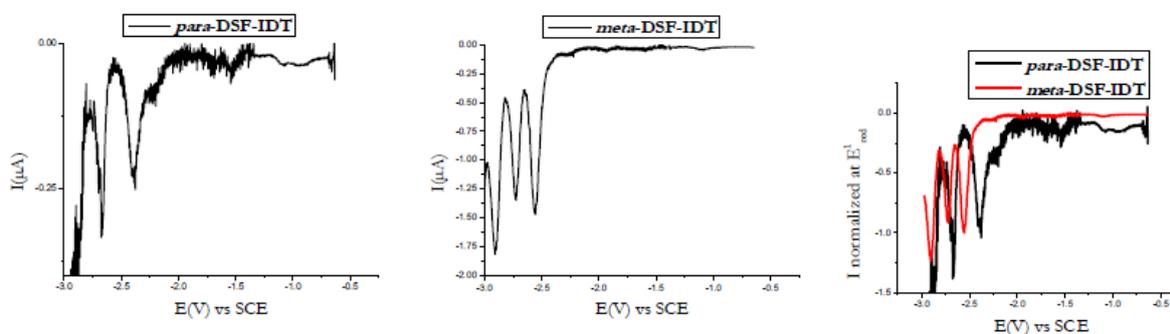


Figure 117 : DPV (Differential pulse voltammetry) enregistrée dans Bu_4NPF_6 0.1 M / DMF en présence de **para-DSF-IDT** ($2,0 \times 10^{-3}$ M, à gauche) et **méta-DSF-IDT** (2×10^{-3} M, au milieu). Superposition des deux DPV (**para-DSF-IDT** en noir et **méta-DSF-IDT** en rouge, à droite). Electrode de travail : disque de Platine (\varnothing 1mm), hauteur de l'impulsion : 25×10^{-3} V, vitesse de balayage : $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, Durée de l'impulsion : 50 ms

Pour les deux dérivés, la première réduction est attribuée à la réduction des cœurs IDT tandis que la seconde, à environ -2,75/-2,8 V est attribuée à la réduction des unités fluorène liées avec un pont spiro. En effet, la seconde vague de réduction est enregistrée à un potentiel similaire à celui de la réduction du 9,9'-spirobifluorène¹⁰ (-2,73 V) ou à celui de la seconde réduction des dérivés DSF-IF.¹⁰

Les LUMOs de *para*-DSF-IDT (-2,09 eV) et *méta*-DSF-IDT (-1,92 eV) ont été déterminées à partir des potentiels de seuil de réduction (Figure 116) (-2,31 V pour *para*-DSF-IDT et -2,48 V pour *méta*-DSF-IDT). A l'instar des HOMOs, la modélisation théorique montre que la LUMO de ces molécules est principalement distribuée sur les fragments IDT, avec toujours une rupture de conjugaison sur le phényle central observée dans le cas du cœur *méta*-IDT (Figure 120).

Le gap électrochimique ΔE_{Ei} est donc évalué à environ 3,01 eV pour *para*-DSF-IDT et à 3,38 eV pour *méta*-DSF-IDT, ces valeurs sont moins importantes que celles de leurs analogues DSF-IF. En effet, [1,2-*b*]-DSF-IF et [2,1-*b*]-DSF-IF présentent des niveaux de HOMO/LUMO de -5,76 eV/-2,17 eV et -5,80 eV/-1,75 eV respectivement, et donc des gaps de 3,59 eV et 4,04 eV. On peut tout de même noter que la différence de ΔE_{Ei} entre les isomères *para* et *méta* est similaire pour les deux séries d'isomères, avec une différence de 0,46 eV pour la série des DSF-IF et 0,37 eV pour la série des DSF-IDT.

Dépôt Anodique – Synthèse de polymères électroactifs

La polymérisation anodique est une technique qui permet de générer des oligomères ou des polymères électroactifs pour de nombreuses applications allant de l'électrochromisme, à la catalyse ou aux capteurs.²¹ De fait, étudier l'électropolymérisation de *para*-DSF-IDT et *méta*-DSF-IDT paraît intéressant.

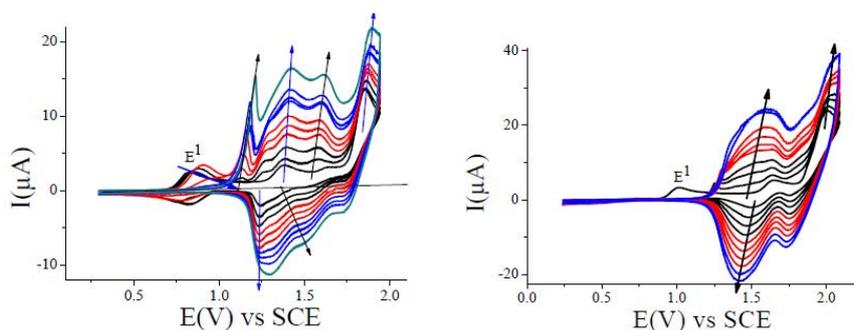


Figure 118 : Voltampérométries cycliques (Bu_4NPF_6 0,2M/ CH_2Cl_2 , vitesse de balayage : $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, électrode de travail : disque de platine (\varnothing : 1mm)) en présence de *para*-DSF-IDT (à gauche) et *méta*-DSF-IDT (à droite) à la concentration de $1,88 \times 10^{-3}\text{ M}$. 10 balayages successifs entre 0,3 et 1,95 V (à gauche) ou entre 0,25 et 2,1 V (à droite). Les flèches noires indiquent l'augmentation ou la diminution des différentes vagues durant les 10 cycles.

Comme le montre la Figure 118, l'enregistrement de cycles d'oxydation-réduction successifs dans une fenêtre de potentiel comprenant les différentes vagues d'oxydation des cœurs IDT et des unités fluorènes liées par un pont spiro entraîne pour chacun des dérivés DSF-IDT une évolution claire des voltammétries cycle après cycle et au recouvrement de la surface de l'électrode par un dépôt bleu-noir insoluble qui sera appelé **poly(*para*-DSF-IDT)** ou **poly(*méta*-DSF-IDT)** dans la discussion à venir.

Pour *para*-DSF-IDT (Figure 118, gauche), dix cycles enregistrés entre 0,3 V et 1,95 V ont entraîné une augmentation régulière des vagues cathodiques et anodiques comprises entre 1,0 V et 1,95 V et à la disparition rapide de la première vague d'oxydation E^1 . La polymérisation du *méta*-DSF-IDT est également observée lors de balayages successifs enregistrés entre 0,25 V et 2,1 V (Figure 118, droite). On note cependant que la première oxydation E^1 du monomère, observée après le premier cycle, est déplacée à un potentiel supérieur à 1,25 V dès le second cycle.

A partir du 10^{ème} cycle oxydation/réduction, on peut mesurer le potentiel de seuil d'oxydation du dépôt à 1,1 V pour **poly(*para*-DSF-IDT)** et à 1,25 V pour **poly(*mé*ta-DSF-IDT)**. Les niveaux de HOMO de ces deux polymères sont donc de -5,50 eV et -5,65 eV respectivement. Il est important de préciser que les positions de couplages sur les cœurs IDT sont bloquées par les chaînes hexyles. Ainsi, bien que ***para*-DSF-IDT** comme ***mé*ta-DSF-IDT** ne polymérisent que par couplage des unités fluorènes entre elles, on constate que **poly(*para*-DSF-IDT)** et **poly(*mé*ta-DSF-IDT)** ne présentent pas le même comportement électrochimique. On peut tout de même noter que la différence de 0,15 eV mesurée entre les HOMO des deux polymères est comparable à celle mesurée entre les HOMO de leurs monomères respectifs (0,2 eV). Ceci indique clairement l'influence du cœur IDT sur le comportement électrochimique de ces dépôts électroactifs.

De façon étonnante, les niveaux HOMO des deux dépôts sont plus profonds que ceux de leurs monomères associés. Cette caractéristique inhabituelle n'est généralement pas observée pour des polymères générés anodiquement et il est plus courant d'observer $\text{HOMO}_{\text{monomère}} < \text{HOMO}_{\text{dimère}} < \text{HOMO}_{\text{trimère}} < \text{HOMO}_{\text{polymère}}$ en raison de l'extension de conjugaison^{8,10,19}. C'est notamment le cas pour le fluorène et le polyfluorène (-5,62 eV contre -5,17 eV),²² pour **[1,2-*b*]-indénofluorène ([1,2-*b*]-IF)** et **poly([1,2-*b*]-IF)** (-5,76 eV contre -5,34 eV),¹⁰ pour **[1,2-*b*]-DSF-IF** et **poly([1,2-*b*]-DSF-IF)** (-5,64 eV contre -5,32 eV) et **[2,1-*a*]-DSF-IF** et **poly([2,1-*a*]-DSF-IF)** (-5,64 eV contre -5,32 eV).⁶

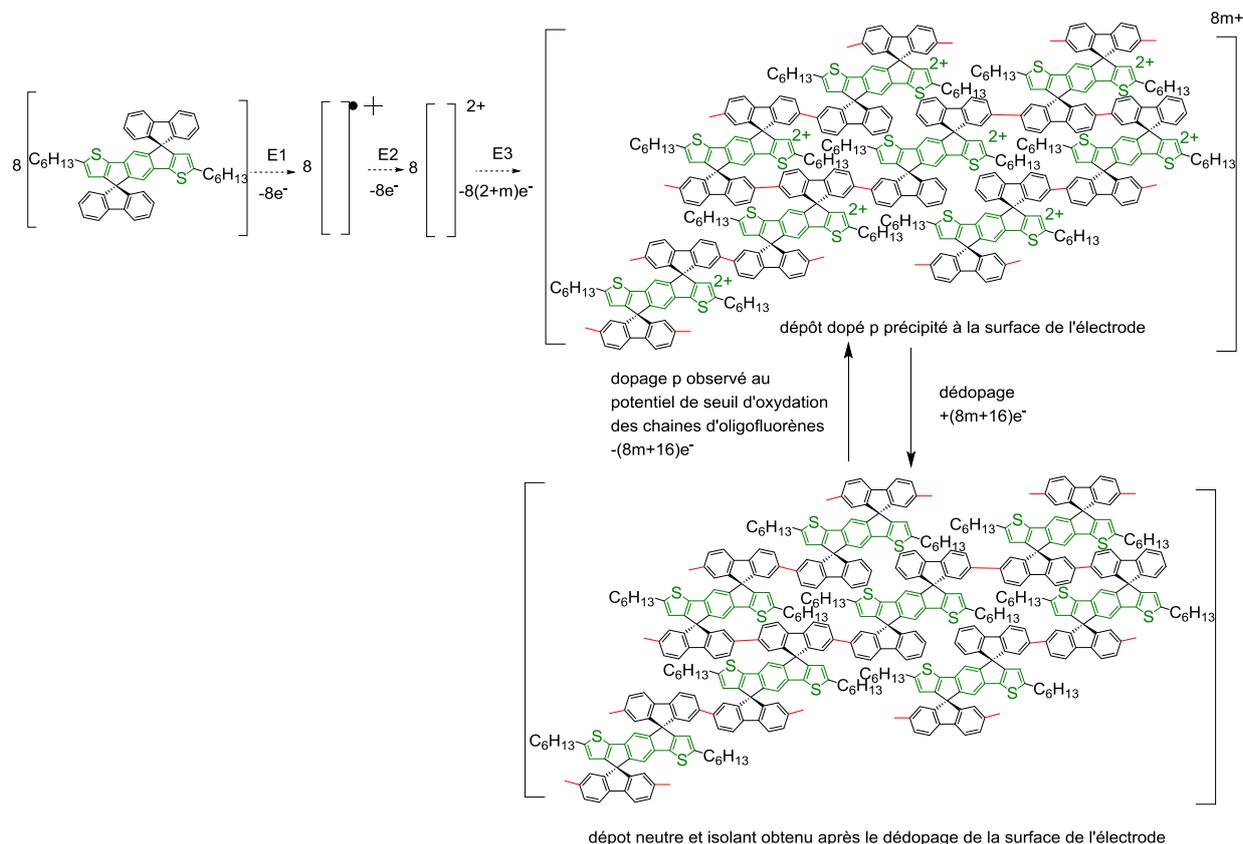


Figure 119 : Représentation schématique du mécanisme de polymérisation pour ***para*-DSF-IDT**

Une hypothèse peut ici être posée quant au fait que la HOMO des dépôts soit plus profonde que celle des monomères : la nature du couplage, qui n'a lieu qu'entre unités fluorène entraîne la formation d'oligofluorènes (dimères, trimères, ou de plus longs oligomères) liés entre eux par des unités IDT dicationiques (une représentation schématique de ce mécanisme de polymérisation est présentée Figure 119). Or, les HOMOs des dimères de fluorène, des trimères de fluorène et du

polyfluorène ont été évaluées à 5,55 eV, -5,49 eV et -5,45 eV respectivement,²² soit des valeurs similaires à celles observées pour les dépôts étudiés ici (-5,50 eV pour **poly(*para*-IDT(=C(CN)₂)₂)** et -5,65 eV pour **poly(*méta*-IDT(=C(CN)₂)₂)**). Il est donc probable que les dépôts étudiés ici présentent, entre les unités DSF-IFT, des dimères ou des trimères de fluorène.

Enfin, il est également important de mentionner qu'au potentiel E¹ (0,8 V pour ***para*-DSF-IDT** et 0,99 V pour ***méta*-DSF-IDT**) auquel la première oxydation du cœur IDT est observée, les dépôts sont non dopés et par conséquent non-conducteurs, empêchant de fait un transfert de charge des électrodes vers la solution. Le transfert de charge ne devient possible que lorsque le dépôt est oxydé (aux alentours de 1,1 V pour **poly(*para*-DSF-IDT)** et de 1,25 V pour **poly(*méta*-DSF-IDT)**).

Les principales propriétés physicochimiques et calculs théoriques de ***para*-DSF-IDT**, ***méta*-DSF-IDT**, **[1,2-*b*]-DSF-IF** et **[2,1-*b*]-DSF-IF** sont rapportées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Principales propriétés photophysiques, électrochimiques et théoriques des dérivés **[1,2-*b*]-DSF-IF**, **[2,1-*b*]-DSF-IF**, ***para*-DSF-IDT** et ***méta*-DSF-IDT**

	[1,2-<i>b</i>]-DSF-IF^{10,12}	[2,1-<i>b</i>]-DSF-IF²³	<i>para</i>-DSF-IDT	<i>méta</i>-DSF-IDT
$\lambda_{\text{ABS}}^{(e)a}$ (nm) ($\times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	298 (1,9), 310 (2,9), 327 (2,1), 335 (2,1), 344 (3,48)	310 (1,6), 327 (1,1), 334 (1,0), 342,5 (1,8)	266 (5,41), 340 (2,45), 357 (4,42), 376 (4,36)	261 (5,11), 273 (4,38), 293 (4,97), 304 (6,16), 321 (2,16), 345 (2,32), 363 (2,15)
λ_{ABS}^b (film mince, nm)	301, 313, 332, 340, 349 ^[56]	347	383	368
λ_{EM}^a (solution, nm)	346, 355, 365	346, 354, 362	383, 403	365, 373, 380
Rendement quantique $\Phi^{a,c}$	62	51	26	33
λ_{EM}^b (film mince, nm)	355, 374, 386 ^[56]	354, 362	388, 412, 440, 460	372, 391, 419, 480
HOMO ^{el} /LUMO ^{el} / ΔE^{el} (eV) ^d	-5,76/-2,17/3,59	-5,80/-1,75/4,05	-5,10/-2,09/3,01	-5,30/-1,92/3,38
ΔE^{Opt} (eV) ^e	3,53	3,55	3,21	3,36
E _T (eV)	2,52 ^f	2,76 ^f	2,12 ^g	2,35 ^g
HOMO ^{théo} /LUMO ^{théo} / $\Delta E^{\text{théo}}$ (eV)	-5,68/-1,56/4,12	-5,73/-1,37/4,36 ^[39]	-5,11/-1,47/3,64	-5,23/-1,27/3,96
Tg (°C)	355	330 ^g	323	339

a : dans le cyclohexane, b : en film mince c : calculé par rapport à une solution standard de sulfate de quinine dans le H₂SO₄ 1N ($\Phi=0.546$), d : à partir des potentiels de seuil, e : à partir des spectres UV-vis enregistrés dans le cyclohexane, f : calculé à partir de la première transition de phosphorescence observée dans une matrice gelée de méthylcyclohexane/2-méthylpentane (1/1) at 77K, g : calculé à partir de la première transition de phosphorescence observée dans une matrice gelée de 2-méthylTHF

1.2.2 Calculs de modélisation moléculaire

Les calculs de modélisation moléculaire ont été effectués pour les deux molécules par calculs de DFT (Density Functionnal Theory) et de TD-DFT (Time Dependent-DFT) (B3LYP/6-311+G(d,p)) (pour alléger le poids des calculs, les chaînes hexyles des thiophènes ont été remplacées par des chaînes propyles). Les principales données sont résumées Figure 120 et dans le Tableau 13.

L'énergie théorique de la HOMO de **para-DSF-IDT** (-5,11 eV) est supérieure à celle de **méta-DSF-IDT** (-5,23 eV). La différence entre ces deux valeurs, 0,12 eV, est sensiblement plus grande que celle calculée entre les HOMOs des dérivés **[1,2-b]-DSF-IF** et **[2,1-b]-DSF-IF** (0,05 eV). Ces résultats sont en accord avec les valeurs expérimentales électrochimiques discutées plus haut. Les niveaux de LUMO calculés sont de -1,47 eV pour **para-DSF-IDT** et de -1,27 eV pour **méta-DSF-IDT**. Les gaps énergétiques de ces deux dérivés sont donc respectivement de 3,64 eV et 3,96 eV. On note ainsi une contraction du gap de 0,32 eV entre les isomères *para*- et *méta*-, soit une contraction quasi identique à celle obtenue *via* l'étude électrochimique (0,37 eV).

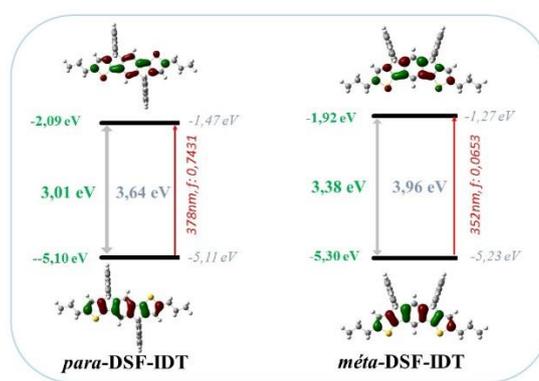


Figure 120 : Diagramme des orbitales frontières (avec un rayon de 0,04 [e bohr⁻³]^{1/2}) et énergies HOMO/LUMO de **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** obtenues à partir des données électrochimiques (en vert) et par DFT (en bleu). La première transition électronique, calculée par TD-DFT (B3LYP/6-311+G(d,p)) est représentée en rouge.

1.2.3 Propriétés photophysiques

Le spectre d'absorption de **para-DSF-IDT** enregistré dans le cyclohexane présente 4 bandes d'absorption principales entre 250 nm et 450 nm (avec des maxima à 266 nm, 340 nm, 357 nm et 376 nm, Figure 121, à gauche, en noir). Celui de **méta-DSF-IDT** enregistré dans le même solvant présente 7 bandes d'absorption principales (avec des maxima à 261 nm, 273 nm, 293 nm, 304 nm, 321 nm, 345 nm et 363 nm, Figure 121, à gauche, en rouge) et présente un déplacement hypsochrome d'environ 13 nm par rapport à celui de **para-DSF-IDT**.

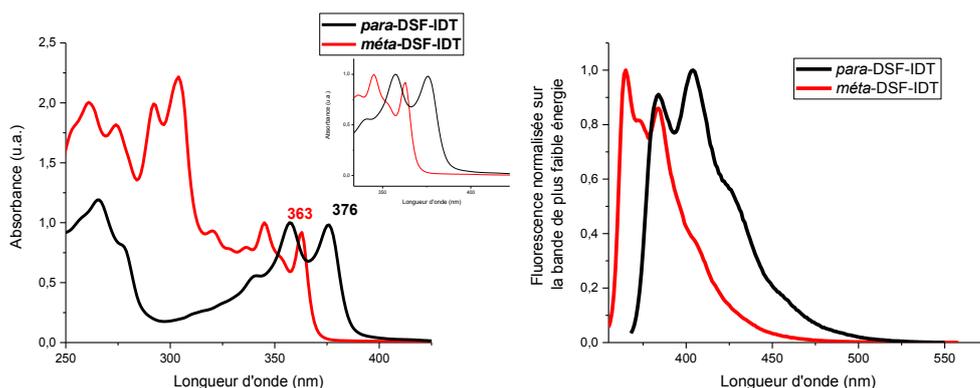


Figure 121: Spectre d'absorption UV-visible normalisé (à gauche) et spectre d'émission normalisé (à droite) de **para-DSF-IDT** (en noir) et **méta-DSF-IDT** (en rouge) enregistrés dans le cyclohexane. $\lambda_{exc} = 358 \text{ nm}$ pour **para-DSF-IDT** et 345 nm pour **méta-DSF-IDT**

Ainsi, la nature des liens entre les unités thiényles et le phényle a un impact significatif sur le maximum d'absorption en raison de la meilleure délocalisation des électrons π dans **para-DSF-IDT** comparée à la délocalisation dans **méta-DSF-IDT**. Cet effet de lien est classique mais son amplitude est inhabituelle. En effet, dans la série des DSF-IF, les spectres d'absorption des dérivés *para*- et *méta*- ne présentent qu'une différence de 1,5 nm entre leurs maxima d'absorption respectifs ($\lambda_{max} = 344 \text{ nm}$ pour **[1,2-*b*]-DSF-IF**²⁴ et $\lambda_{max} = 342,5 \text{ nm}$ pour **[2,1-*b*]-DSF-IF**²⁵). Dans le cas des cœurs IDT, la différence de 13 nm observée entre les spectres d'absorption des dérivés *para*- et *méta*- est attribuée à la présence d'unités thiényles. En effet, comme il est mentionné plus haut, les unités thiényles sont moins aromatiques que les unités phényles et assurent donc une meilleure délocalisation des électrons π .²⁰ Ainsi, le lien *para* qui favorise fortement la délocalisation des électrons π ^{26,27} entraîne un déplacement bathochrome de 32 nm entre les maxima d'absorption de **para-DSF-IDT** et **[1,2-*b*]-DSF-IF**. Pour les dérivés **méta-DSF-IDT** et **[2,1-*b*]-DSF-IF**, ce déplacement bathochrome est de 21 nm. Ainsi, en raison de la moindre aromaticité des unités thiényles comparé aux phényles, la nature du lien a un effet plus important sur les dérivés DSF-IDT que sur les DSF-IF, ce qui permet de contrôler plus finement les propriétés optiques des DSF-IDT. Enfin, ces derniers ne présentent pas de propriétés de solvatochromisme, leurs spectres d'absorption étant identiques dans des solvants de polarité croissante (cyclohexane, THF et acétonitrile) (Figure 122).

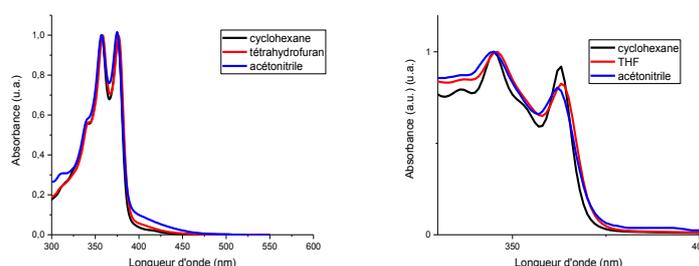


Figure 122 : Spectres d'absorption normalisés de **para-DSF-IDT** (à gauche) et **méta-DSF-IDT** (à droite) dans différents solvants.

Les gaps optiques ΔE_{opt} ont été déterminés sur les spectres d'absorption en solution à partir de la longueur d'onde du seuil de la bande de plus basse énergie. Ces ΔE_{opt} sont de 3,21 eV pour **para-DSF-IDT** et de 3,36 eV pour **méta-DSF-IDT**. Une telle différence n'est pas observée pour la série des DSF-IF, ces derniers présentant des gaps énergétiques pratiquement identiques de 3,53 eV et 3,55 eV pour **[1,2-*b*]-DSF-IF**²⁴ et **[2,1-*b*]-DSF-IF**²⁵ respectivement. Il apparaît donc que modifier les liens sur le squelette IDT est une stratégie intéressante pour moduler significativement ses propriétés. On peut

également noter que la différence énergétique entre les gaps optiques des deux isomères (0,15 eV) est inférieure à celle obtenue par électrochimie et par calculs théoriques (0,37 eV et 0,32 eV respectivement), bien que la tendance soit identique.

Des calculs de TD-DFT ont été réalisés pour les deux dérivés (B3LYP TD-FC en utilisant la base 6-311+G(d,p)). Comme le montrent les spectres UV-vis calculés pour les deux molécules (Figure 123), la bande d'absorption la plus basse en énergie subit un déplacement bathochrome de 27 nm du dérivé *mé*ta-DSF-IDT (bande à 350 nm) au dérivé *para*-DSF-IDT (bande à 377 nm), ce qui est en accord avec le déplacement bathochrome de 13 nm obtenu expérimentalement (Figure 121, à gauche).

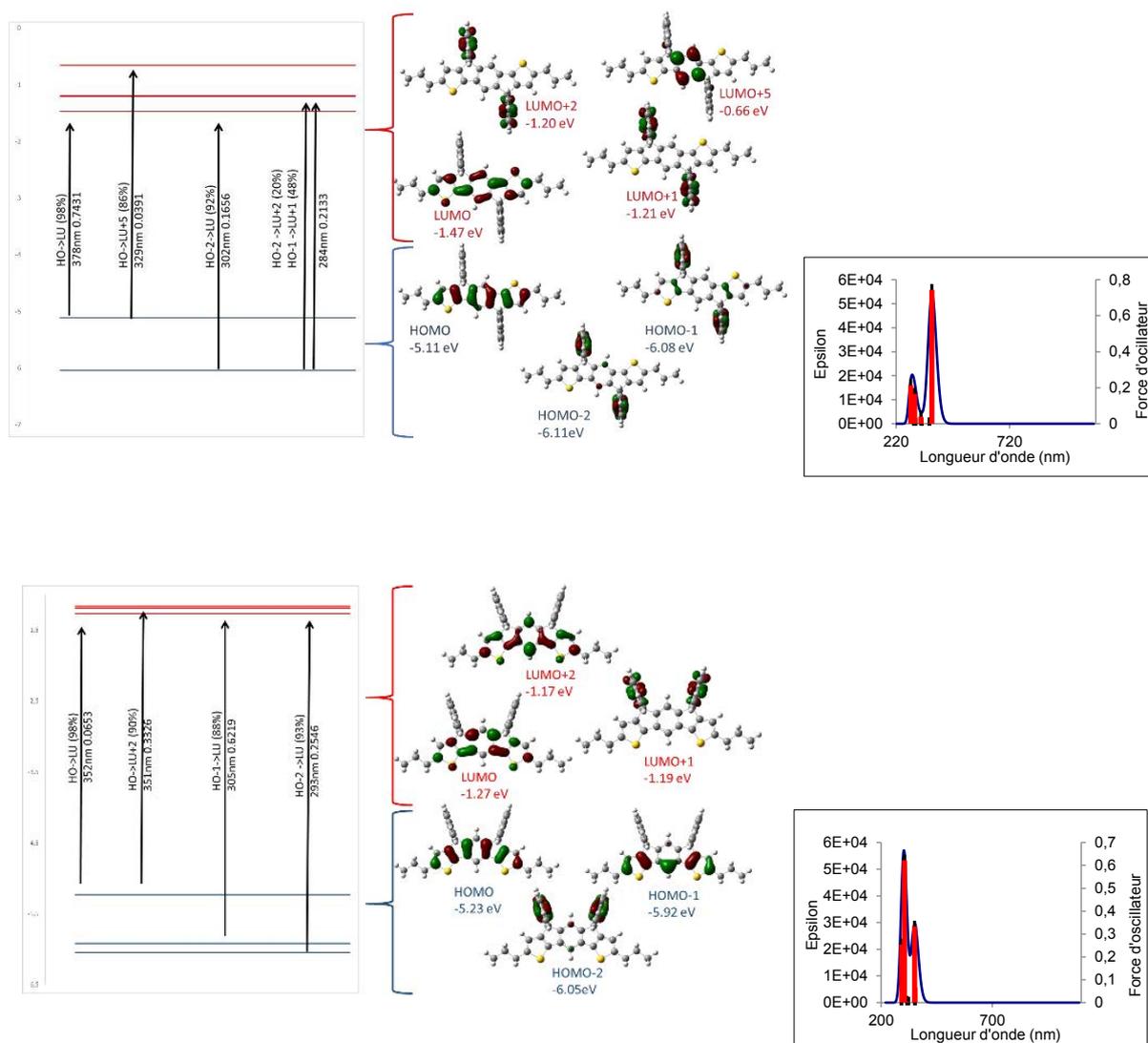


Figure 123 : A gauche : 4 transitions électroniques d'intérêts obtenues par calculs de TD-DFT ; au centre: détail de la nature des orbitales frontières obtenues par calculs DFT ; à droite spectre UV-vis théorique obtenu par calcul de TD-DFT du *para*-DSF-IDT (en haut) et *mé*ta-DSF-IDT (en bas). Base utilisée pour les calculs : B3LYP/6-311 G+(d,p).

Pour *para*-DSF-IDT, la première bande d'absorption est assignée à une transition HOMO-LUMO (377,57 nm, f : 0,7431) alors que pour *mé*ta-DSF-IDT, la bande d'absorption centrée à 350 nm implique trois transitions : une transition HOMO-LUMO présentant une faible force d'oscillateur (351,89 nm, f : 0,0653), une transition HOMO-LUMO+2 présentant une grande force d'oscillateur (350,67 nm, f : 0,3326) et une transition HOMO-LUMO+3 présentant une extrêmement faible force

d'oscillateur (350,13 nm, $f : 0,0083$ nm). Pour les deux molécules, les transitions les plus intenses, à 377,57 nm (transition HOMO-LUMO) pour **para-DSF-IDT** et à 350,67 nm (transition HOMO-LUMO+2) pour **méta-DSF-IDT** n'impliquent que les cœurs IDT. Ainsi, on peut noter que pour **méta-DSF-IDT**, la transition principale n'est pas une transition HOMO-LUMO comme souvent observé pour les semi-conducteurs organiques. Cette différence est là encore causée par la différence de liens présente entre les deux isomères.

D'autres transitions impliquant le cœur IDT sont calculées pour chaque molécule, mais seul **para-DSF-IDT** présente des transitions impliquant les unités fluorène (284 nm, HOMO-1-LUMO+2 et HOMO-1-LUMO+1). On peut en effet noter que les orbitales HOMO-1 de **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** sont différentes d'après les calculs, celle de **para-DSF-IDT** s'étendant sur les deux unités fluorène tandis que celle de **méta-DSF-IDT** s'étendant sur le cœur IDT.

Les spectres de fluorescence des deux molécules ont été enregistrés dans le cyclohexane. Ils présentent une première bande d'émission à 365 nm pour **para-DSF-IDT** et à 383 nm pour **méta-DSF-IDT** (Figure 121, à droite). Le déplacement bathochrome observé entre le dérivé **méta-** et le dérivé **para-DSF-IDT** (18 nm) est similaire à celui observé entre les spectres d'absorption des deux composés (13 nm). Ces spectres sont bien résolus et sont les images miroir des spectres d'absorption (voir le zoom sur la région 330-450 nm sur la Figure 121). Le déplacement de Stokes ($\lambda_{em} - \lambda_{abs}$ en nm) est de 7 nm pour **para-DSF-IDT** et de seulement 2 nm pour **méta-DSF-IDT**. Ces valeurs très faibles indiquent une réorganisation très limitée entre les états S_0 et S_1 et illustrent bien la très forte rigidité de ces molécules. Le déplacement de Stokes est malgré tout plus important pour l'isomère **méta-** que pour l'isomère **para-DSF-IDT**. Dans la série des DSF-IF, la même tendance est observée, avec un déplacement de Stokes de 2 nm pour **[1,2-b]-DSF-IF** et de 4 nm pour **[2,1-b]-DSF-IF**. Il semble donc que la géométrie *syn* soit plus propice au réarrangement entre S_0 et S_1 .

Le rendement quantique ϕ , déterminé dans une solution de cyclohexane est d'environ 0,26 pour **para-DSF-IDT** et 0,33 pour **méta-DSF-IDT**. Ces deux rendements quantiques sont plus faibles que ceux de leurs analogues DSF-IF (environ 0,62 et 0,54 pour **[1,2-b]-DSF-IF**¹⁰ et **[2,1-b]-DSF-IF**¹² respectivement). Il est compliqué en l'état actuel des choses d'assigner avec certitude cette baisse de rendement quantique et les déplacements de Stokes différents à une caractéristique précise des molécules, l'explication pouvant provenir du cœur IDT ou de la présence de chaînes alkyles. On peut malgré tout citer un autre dérivé DSF-IF présentant des chaînes octyles attachées au cœur IF^{10,28} sans que cela n'ait entraîné de baisse du rendement quantique et donc faire l'hypothèse que cette baisse de rendement quantique provient bien du cœur IDT.

Enfin, comme en absorption, aucun des deux DSF-IDT n'a présenté de propriété de solvatochromisme en émission. (Figure 124) On n'observe donc pas de transfert de charge intermoléculaire dans ces molécules.

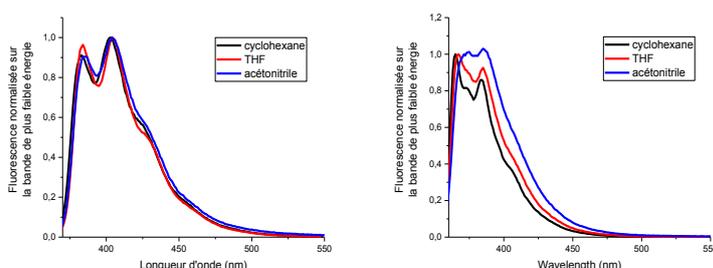


Figure 124 : Comparaison des spectres d'émission de **para-DSF-IDT** (à gauche, $\lambda_{exc} = 357$ nm) et **méta-DSF-IDT** (à droite, $\lambda_{exc} = 345$ nm) enregistrés dans différents solvants, $C=10^{-6}$ M

Des spectres d'absorption UV-vis et d'émission ont également été enregistrés à l'état solide (Figure 125). Les films ont été réalisés par dépôt à la tournette à partir de solutions de THF à 10 mg. mL⁻¹. On constate tout d'abord que les spectres d'absorption de **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** restent structurés comparés à ceux enregistrés en solution. Les maxima d'absorption sont situés à 383 nm pour **para-DSF-IDT** et 368 nm pour **méta-DSF-IDT**, soit légèrement décalés vers les hautes longueurs d'onde en comparaison de ceux enregistrés en solution (376 nm et 363 nm respectivement). Cela signifie que les molécules ne sont pas fortement empilées dans le film mince, ce qui est en accord avec l'organisation cristalline présentée plus bas. On note un décalage plus important des spectres d'émission à l'état solide comparé à ceux enregistrés en solution, avec des maxima d'émission à 387/372 nm pour les films minces contre 383/365 nm en solution. Ceci démontre que la fluorescence de ces matériaux est plus influencée par les effets de l'environnement que ne le sont leurs propriétés d'absorption.

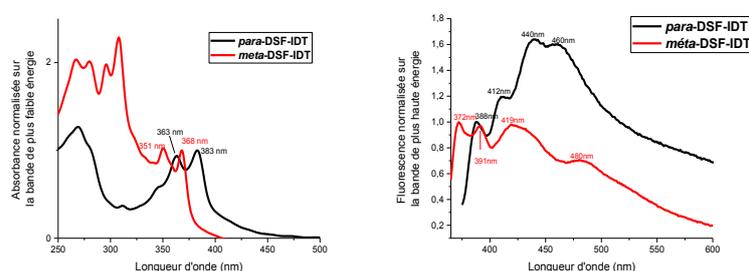


Figure 125 : Spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) normalisés de films minces de **para-DSF-IDT** (rouge) et **méta-DSF-IDT** (en rouge)

Enfin, les propriétés de l'état triplet de **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** ont été étudiées, via l'enregistrement des spectres d'émission à 77K dans une matrice gelée de 2-méthyle-THF.

A 77 K, les spectres d'émission des deux isomères de DSF-IDT présentent des profils différents (Figure 126). Ces études permettent de déterminer l'énergie de l'état triplet, capitale si on souhaite utiliser les molécules en tant que matrice hôte dans des PhOLEDs. Pour **méta-DSF-IDT**, plusieurs bandes de phosphorescence sont en effet observées entre 520 nm et 620 nm. L'énergie de l'état triplet E_T , correspondant au maximum d'émission de la bande de plus haute énergie, ici 528 nm, est estimée à 2,35 eV. Une seule large bande de phosphorescence est observée pour **para-DSF-IDT** et E_T pour ce dernier est estimé à 2,12 eV. Ainsi, comme pour les dérivés DSF-IF, ($E_T = 2,76$ eV pour **[2,1-b]-DSF-IF**⁷ et $E_T = 2,52$ eV pour **[1,2-b]-DSF-IF**,⁷ E_T est plus faible pour **para-DSF-IDT** que pour **méta-DSF-IDT**. Ici, la différence entre les E_T d'environ 0,2 eV est similaire pour les deux séries de molécules, démontrant de fait que les effets de lien sont identiques à 77K. Ce n'est pas le cas à température ambiante, à laquelle l'effet de lien a plus d'influence sur les propriétés des DSF-IDT que sur celles des DSF-IF (18 nm d'écart entre les maxima d'émission de **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT**, contre 0 nm entre ceux de **[1,2-b]-DSF-IF** et **[2,1-b]-DSF-IF**).

Para-DSF-IDT et **méta-DSF-IDT** possèdent donc des états triplets proches de 2 eV (2,15 eV pour **para-DSF-IDT** et 2,38 eV pour **méta-DSF-IDT**) et devraient ainsi être adaptés pour servir de matrice hôte uniquement pour des dopants rouges. En effet, une matrice organique n'est adaptée pour un dopant phosphorescent que si son E_T est supérieur à celui du dopant, soit environ 2 eV pour un dopant rouge,²⁹ 2,50 eV pour un dopant vert³⁰ et 2,80 eV pour un dopant bleu.³¹ Ces travaux pourront être menés ultérieurement.

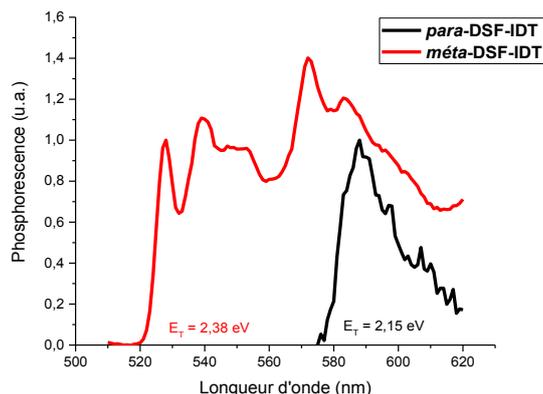


Figure 126 : spectres d'émission à 77K de *para*-DSF-IDT et de *méta*-DSF-IDT enregistrés dans le 2-MeTHF

1.2.4 Structures cristallographiques

Des monocristaux de *para*-DSF-IDT et *méta*-DSF-IDT d'une qualité suffisante pour élucider leurs structures moléculaires et leurs propriétés d'empilement ont été obtenus à partir d'un mélange chloroforme/méthanol. La structure de chaque molécule est présentée Figure 127 (et Figure 147, Figure 148, Figure 152 et Figure 153) en annexe pour une description plus détaillée de chaque structure)

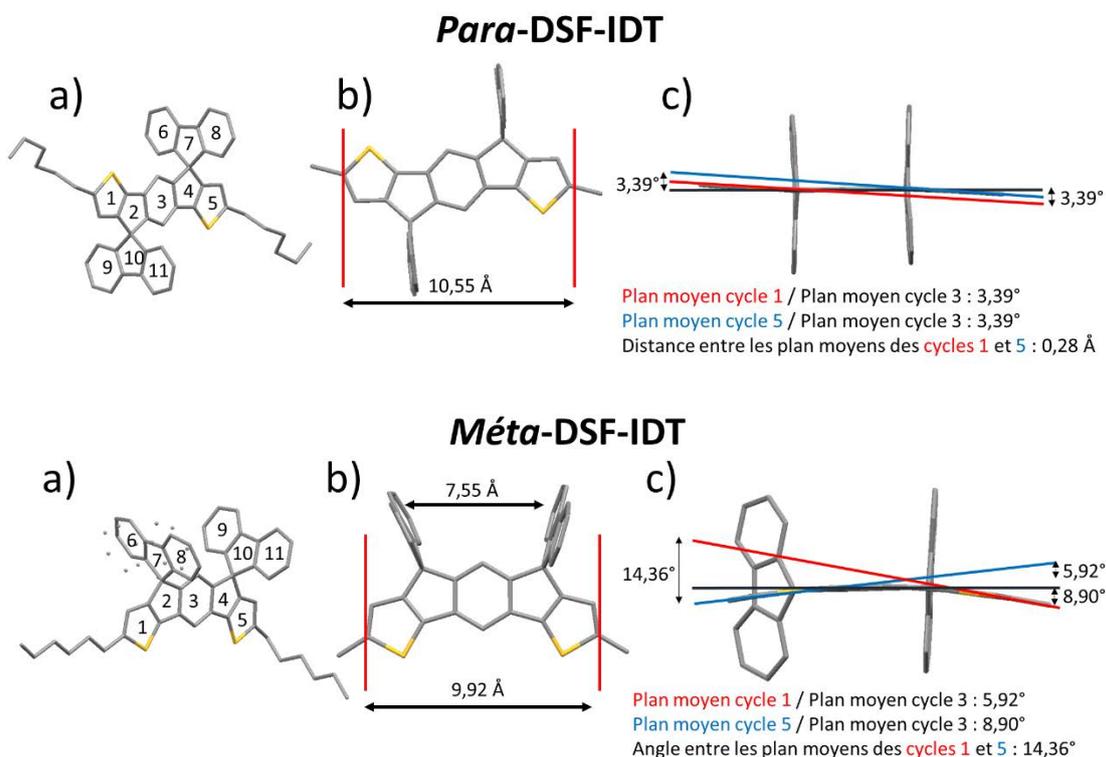


Figure 127 : Structure moléculaires obtenues par diffraction des rayons X de *para*-DSF-IDT (en haut) et de *méta*-DSF-IDT (en bas). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. Sur les figures b) et c), les chaînes hexyles ont été réduites à des groupements méthyles par soucis de clarté.

Para-DSF-IDT cristallise dans le groupe d'espace $P4_2/n$. Le cœur IDT *para*-substitué (cycles 1 à 5) est long de 10,55 Å (Figure 127, en haut au milieu). Cette longueur est proche de celle rapportée par

Wong¹¹ pour un dérivé IDT analogue ne présentant pas de pont spiro (10,46 Å). Les deux angles spiro, c'est-à-dire les angles entre les plans moyens des cycles 2 et 10 et entre les plans moyens des cycles 4 et 7 sont mesurés à 89,5°. Ceci démontre l'orthogonalité entre les deux unités fluorène et le cœur IDT central, comme généralement observé pour les composés qui possèdent une architecture 3 π -2spiro.^{3,6,7,12,28,32} En raison de la présence de liens *para*, le cœur IDT central est presque plan. Il ne présente ainsi qu'un petit angle dièdre de 3,39° entre les deux plans moyens des cœurs thiényles externes 1 et 5 (Figure 127, en haut à droite) et le plan moyen du phényle central. En outre, la distance entre les deux plans moyens des unités thiényles, qui sont par ailleurs parallèles, est de 0,28 Å, une distance très courte corrélée au petit angle dièdre observé entre les deux plans moyens des cœurs thiényles externes 1 et 5 et le plan moyen du phényle central.

Les propriétés structurales de ***méta*-DSF-IDT** sont radicalement différentes. Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace *P4/ncc*, avec cependant la présence d'un désordre sur le fluorène formé par les cycles 6 à 8 (Voir en pointillé la seconde position possible du fluorène dans la Figure 127, en bas à gauche). Le cœur central *méta*-IDT (cycles 1 à 5) est long de 9,92 Å. Il est donc plus court que le cœur central de ***para*-DSF-IDT** en raison des différents types de liens (*para* contre *méta*) sur les phényles centraux (Figure 127, en bas au milieu). Cette contraction du cœur *méta*-IDT est causée par sa forme en « croissant de lune ». Les liens *méta* de ***méta*-DSF-IDT** entraînent également une forte déformation du cœur central, avec une distance de 14,36 Å mesurée entre les deux plans moyens des unités thiényles externes 1 et 5 (Figure 127, En bas à droite). Cette déformation n'est pas observée pour le cœur IDT *para* substitué qui est pratiquement plan (distance de 0,28 Å comme indiqué précédemment) et confirme donc le rôle clé joué par les différents type de lien (*para* ou *méta*) sur la distorsion moléculaire. Les angles spiro sont, comme pour le dérivé *para*, proches de 90° (89,4° entre les cycles 4 et 10 et 89,01° entre les cycles 2 et 7, ou 87,83° pour le fluorène en pointillé), démontrant clairement l'orthogonalité entre les deux unités fluorène et le cœur central IDT. En outre, les deux unités fluorène ne présentent pas une conformation éclipsée parfaite et la distance entre les deux carbones spiro est de 5,24 Å, ce qui indique que les deux unités fluorène face à face sont trop éloignées l'une de l'autre pour permettre les interactions intramoléculaires d'empilement π .

Enfin, on peut noter que les cœurs IDT *para* et *méta* substitués sont plus courts que les cœurs terphényles pontés des dérivés **[1,2-*b*]-DSF-IF** et **[2,1-*b*]-DSF-IF**, respectivement les dérivés dihydroindéno[1,2-*b*]fluorène¹⁰ et dihydroindéno[2,1-*b*]fluorène.¹² On observe ainsi un raccourcissement de 11,1 Å à 10,55 Å pour le corps *para* et de 10,6 Å à 9,92 Å pour le corps *méta*. Ce raccourcissement est bien entendu engendré par la substitution des deux phényles externes par des unités thiényles plus petites (car composées de cycle à 5 atomes au lieu de 6 pour les phényles) mais pas uniquement. En effet, le raccourcissement est plus important dans la série *méta* (0,68 Å) que dans la série *para* (0,55 Å). La seconde origine du raccourcissement peut provenir de la courbure du cœur central, qui est plus importante pour le cœur IDT *méta* substitué que pour le cœur IF (l'angle entre les plans moyens des thiényles externes est de 14,36° pour *méta*-DSF-IDT contre seulement 2,3° entre les plans moyens des phényles externes pour **[2,1-*b*]-DSF-IF**¹²). Ainsi, les déformations semblent différentes en fonction du lien (*para* ou *méta*) et des cycles qui constituent le corps IDT (thiényles) ou IF (phényles).

Propriétés d'auto-organisation

Les deux isomères n'ayant pas la même structure moléculaire, leur auto-assemblage au sein de monocristaux est donc différent. Les phényles centraux des squelettes IDT de ***para*-DSF-IDT** occupent les nœuds d'une matrice carrée centrée ($a=21,4919$ Å, $Z_{2D} = 2$) et s'arrangent en colonnes perpendiculaires le long de la diagonale du carré, qui alternent avec des colonnes formées par les

chaines alkyles intercalées (Figure 128, en haut et Figure 149 à Figure 151 additionnelles en annexes). Dans un tel arrangement, les unités IDT et les chaines alkyles sont confinées dans une mince feuille ondulée, alors que les unités fluorényles pointent hors de la surface des feuilles et s'intercalent avec les unités fluorényles de la couche moléculaire voisine. Les cœurs IDT de la couche moléculaire supérieure sont placés au milieu de quatre corps IDT voisins de la couche inférieure, avec les colonnes dirigées le long de l'autre diagonale du carré. La périodicité correspond donc à deux couches échelonnées et aboutit à une cellule $P4_2/n$ qui comprend $Z=4$ molécules ($a=b=21,4919$ Å, $c=8,4063$ Å).

L'isomère **méta-DSF-IDT** forme au contraire une structure cristalline lamellaire qui résulte en une séquence alternée de bicouches moléculaire distinctes (périodicité lamellaire : $d = 11,13$ Å) (Voir Figure 128, en bas et Figure 154 à Figure 157 additionnelles en annexe) Les strates médianes des bicouches sont formées par des fluorényles qui s'arrangent tête-bêche, alors que les unités IDT et les chaines alkyles sont rejetées de côté, vers les frontières des bicouches. Entre les bicouches, les cœurs DSF-IDT s'auto-associent en agrégats de 4 molécules, qui eux-mêmes s'arrangent dans une matrice carrée centrée ($a=27,4775$ Å, $Z_{2D}=2$ agrégats =8 molécules). Les agrégats de bicouches successives sont respectivement images miroir l'un de l'autre et placés l'un au-dessus de l'autre. La cellule de symétrie $P4/ncc$ résultante comprend 2 lamelles et $Z=16$ molécules ($a=b=27,4775$ Å, $c=22,2649$ Å). Cette structure entraîne elle-même un arrangement supramoléculaire de cordes d'agrégats, les vides laissés dans les interstices entre les cordes expliquant la relativement faible densité ($\rho = 1,162$ g/cm³) de la structure comparé à celle de la structure de l'isomère **para-DSF-IDT** ($\rho = 1,257$ g/cm³).

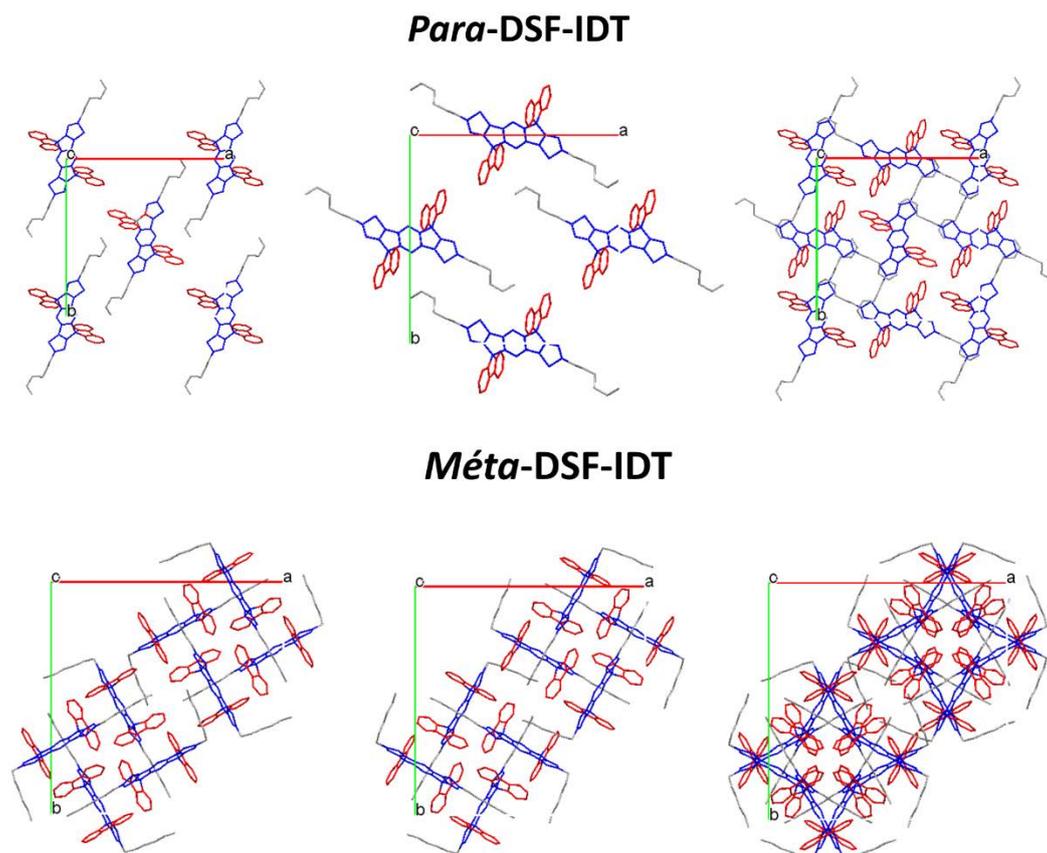


Figure 128 : Empilement cristallin dans le plan abx obtenu par diffraction des rayons X de **para-DSF-IDT** (en haut) et de **méta-DSF-IDT** (en bas). A gauche : monocouche supérieure. Au milieu : monocouche inférieure. En bas : toutes les couches. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés par soucis de clarté. En bleu : Cœurs IDT, en rouge : unités fluorène, en vert : chaines alkyle.

Il est également intéressant de noter que les valeurs de confiance pour les affinements structuraux sont bons pour **para-DSF-IDT**. Bien qu'elles soient logiquement moins bonnes que pour les plus petites cellules de l'isomère **para-DSF-IDT**, l'affinement pour **méta-DSF-IDT** est acceptable.

1.2.5 Propriétés thermiques

Les comportements thermiques de **para-** et **méta-DSF-IDT** ont été étudiés par les mêmes techniques d'analyses thermiques que les dérivés $\text{IDT}=\text{C}(\text{CN})_2$ et $\text{IDT}=\text{N}-\text{CN}$, c'est-à-dire par ATG, DSX, POM, et SWAXS). Les mesures POM et SWAXS ont été réalisées par les Drs Bertrand Donnio et Benoît Heinrich de l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR CNRS 7504).

La Figure 129 présente les thermogrammes obtenus sous flux d'azote de la température ambiante à 400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. De ces thermogrammes, on peut noter que les deux dérivés DSF-IDT présentent une haute température de décomposition, avec une T_d de 323°C pour **para-DSF-IDT** et de 339°C pour **méta-DSF-IDT**. Ces valeurs sont comparables à celles rapportées pour **[1,2-b]-DSF-IF** (355°C)²⁴ et **[2,1-b]-DSF-IF** (330°C).²³ Cette haute stabilité thermique est caractéristique de la plupart des dérivés 3 π -2spiro, bien qu'on puisse noter que l'isomère *para* présente une plus haute température de décomposition dans la série des IF alors que l'inverse est observé dans la série des IDT. Nous n'avons pas, à l'heure actuelle, d'interprétation sur ces phénomènes.

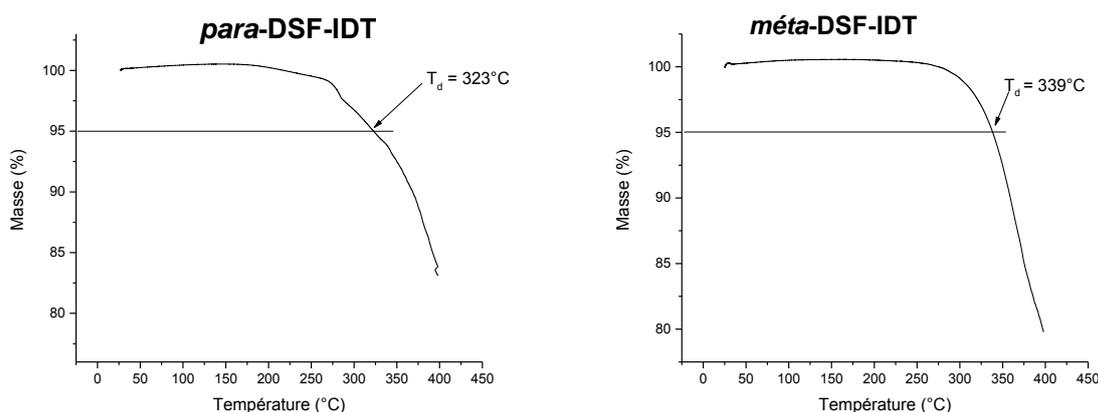


Figure 129 : ATG des dérivés **para-DSF-IDT** (à gauche) et **méta-DSF-IDT** (à droite)

Les propriétés physiques de **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT** sont radicalement différentes, soulignant ici encore le fort impact de l'isométrie de position, non seulement sur les propriétés électroniques, mais également sur l'empilement moléculaire. En effet, **para-DSF-IDT** est une poudre cristalline pour laquelle la microscopie optique n'a pas révélé de changement de texture et la DSC aucune transition de phase jusqu'à 300°C (Figure 130, gauche). De même, les diagrammes SWAXS indiquent un état cristallin identique à température ambiante et à température plus élevée (Figure 131, gauche). La structure est par ailleurs identique en poudre et en monocristal bien que les paramètres de maille pour la poudre soient légèrement supérieurs en raison de l'expansion thermique (la diffraction des rayons X sur monocristal est réalisée à 150K alors que les études SAXS sur poudre sont réalisées à environ 393K). On a donc pour le monocristal des paramètres de mailles $a=b=21,4919 \text{ \AA}$, $c=8,4063 \text{ \AA}$ et pour la poudre $a=b=21,72 \text{ \AA}$, $c=8,70 \text{ \AA}$.

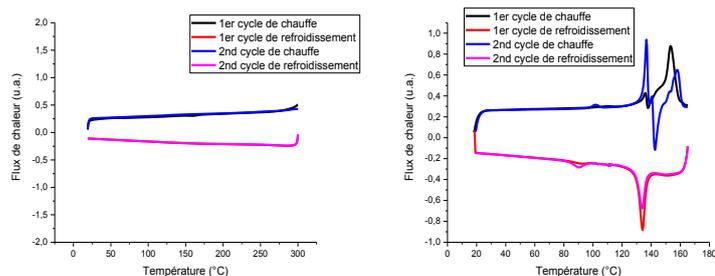


Figure 130 : DSC de **para-DSF-IDT** (à gauche) et **méta-DSF-IDT** (à droite)

La poudre de **méta-DSF-IDT** est, quant à elle, un solide sombre qui devient pâteux à 140°C, avant de fondre en un liquide isotrope à environ 160°C. En conséquence, la DSC de ce dérivé (Figure 130, droite) présente plusieurs signaux exothermiques avant les pics de fusion endothermique, qui proviennent probablement de cristallisation et recristallisations partielles successives. Cette interprétation est confirmée par SWAXS (Figure 131, droite). En effet, le diagramme initial obtenu à température ambiante présente uniquement de larges signaux causés par des interactions locales, typiques d'un état amorphe. A plus haute température, la fraction de produit qui cristallise cause des réflexions aiguës qui se chevauchent avec ces larges signaux. La présence de petites réflexions indique une cellule de grande taille qui est cependant différente de celle de la phase cristalline décrite plus haut pour les monocristaux de **méta-DSF-IDT**. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces monocristaux présentent de grandes zones de vide qui ne peuvent probablement pas être obtenues à partir d'un échantillon fondu.

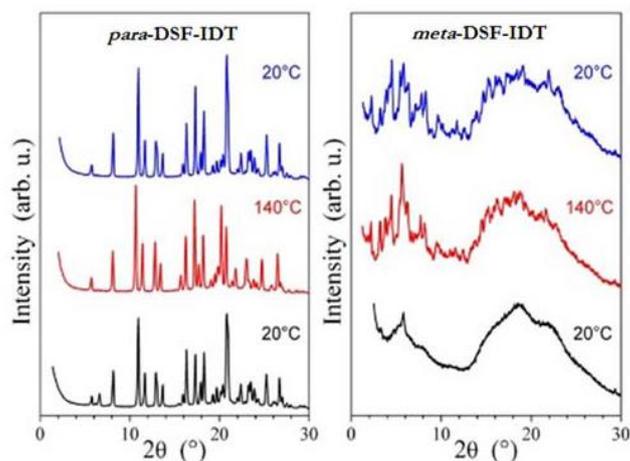


Figure 131 : Diagrammes de diffusion des rayons X aux petits et grands angles de Bragg (SWAXS) de **para-DSF-IDT** (à gauche) et de **méta-DSF-IDT** (à droite, à température ambiante dans leur état natif (en bas, en noir) à 140°C (au milieu, en rouge), puis après refroidissement à température ambiante (en haut, en bleu)

2 Incorporation d'une unité phénylacridine : dérivés DSPA-IDT

A la lumière des travaux de thèse de Maxime Romain décrivant la synthèse des **[1,2-*a*]-DSPA-IF(CF₃)₂** et **[2,1-*b*]-DSPA-IF(CF₃)₂** (voir structure moléculaire Figure 108 page 127), la synthèse des ***para*-DSPA-IDT** et ***mé*ta-DSPA-IDT** a été faite à partir de leurs dicétones correspondantes ***para*-IDT(=O)₂** et ***mé*ta-IDT(=O)₂** dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2 de cette thèse.

2.1 Synthèse

La synthèse des dérivés DSPA-IDT est présentée ci-dessous (Figure 132). Tout d'abord, le 2-phénylamino-phényllithium a été formé par échange halogène-métal avec la 2-bromo-N,N-diphénylaniline. Ce lithien a été ajouté en excès (3 eq) sur chacune des dicétones pour conduire aux diols correspondants présentés en noir Figure 132. Les réactions de cyclisation des diols ont enfin été réalisées dans le dichlorométhane en présence d'éthérate de trifluorure de bore. Ces réactions conduisent au ***para*-DSPA-IDT** avec un rendement de 79 % à partir de la dicétone ***para*-IDT(=O)₂** et au ***mé*ta-DSPA-IDT** avec un rendement de 91 % à partir de la dicétone ***mé*ta-IDT(=O)₂**. 0,3 gramme de chacun des composés ont été purifiés et analysés de façon classique.

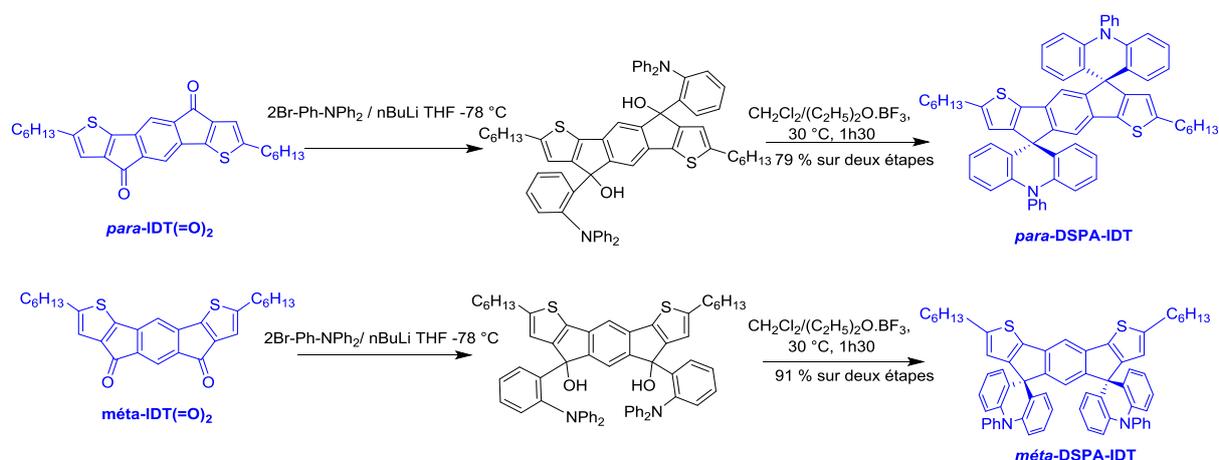


Figure 132 : Synthèse des ***para*-** et ***mé*ta-DSPA-IDT**

2.2 Etude des propriétés

2.2.1 Analyse comparée des spectres RMN ¹H des dérivés DSF-IDT et DSPA-IDT

Les analyses comparées des spectres RMN ¹H de ***para*-DSPA-IDT** et ***para*-DSF-IDT** ainsi que de ***mé*ta-DSPA-IDT** et ***mé*ta-DSF-IDT** fournissent des informations intéressantes sur l'influence des groupements phénylacridines sur les protons présents sur le corps IDT. L'assignement de ces protons a été réalisé à l'aide d'expériences 2D : HMBC et COSY.

On note tout d'abord que la symétrie au sein des dérivés **méto-DSPA-IDT** et **para-DSPA-IDT** est différente, à l'instar des dérivés DSF-IDT. Ainsi, deux signaux distincts sont détectés pour les protons H_A et H_C portés par le phényle central de **méto-DSPA-IDT** contre un seul signal H_C pour les protons du phényle central de **para-DSPA-IDT**.

On note ensuite que le déplacement chimique des protons H_B et H_C situés respectivement sur les cycles thiényles et sur le phényle central de **méto-DSPA-IDT** (7,29 ppm et 6,68 ppm respectivement) sont fortement déblindés par rapport à ceux de **méto-DSF-IDT** (6,02 ppm et 5,86 ppm respectivement).

Ce résultat peut paraître surprenant au premier abord. En effet, la phénylacridine possède un caractère donneur d'électrons plus marqué par rapport à son homologue fluorène, ce qui induit généralement un blindage des protons environnants. Cependant, à travers les ponts spiro, cet effet reste faible et un autre effet doit être considéré ici. En effet, comme déjà démontré par notre équipe pour d'autres systèmes,² les protons H_B et H_C, dans le cas de **méto-DSF-IDT**, sont dans la zone de blindage du cône d'anisotropie des fluorènes. Le remplacement de ces unités fluorènes par des unités phénylacridines déplace ce cône de blindage et entraîne donc un fort déblindage des protons environnant.

Cet effet est également présent dans le cas du dérivé **para-DSPA-IDT**. Ainsi, le déplacement du cône de blindage entraîne une modification des déplacements chimiques des protons H_B et H_C situés sur le phényle central et sur les thiophènes externes par rapport à son homologue **para-DSF-IDT**. Les déplacements chimiques des protons H_C et H_B de **para-DSPA-IDT** (7,39 ppm et 6,68 ppm) sont donc déblindés par rapport à ceux des protons H_C et H_B de **para-DSF-IDT** (6,66 ppm et 6,09 ppm respectivement).

Le proton H_A de **méto-DSF-IDT** est quant à lui situé hors de la zone de blindage du cône d'anisotropie des fluorènes et ne subit donc pas l'influence de ces derniers. Son homologue du dérivé **méto-DSPA-IDT**, qui se trouve dans le même environnement électronique, résonne donc à un déplacement chimique quasiment identique (7,55 ppm contre 7,59 ppm respectivement).

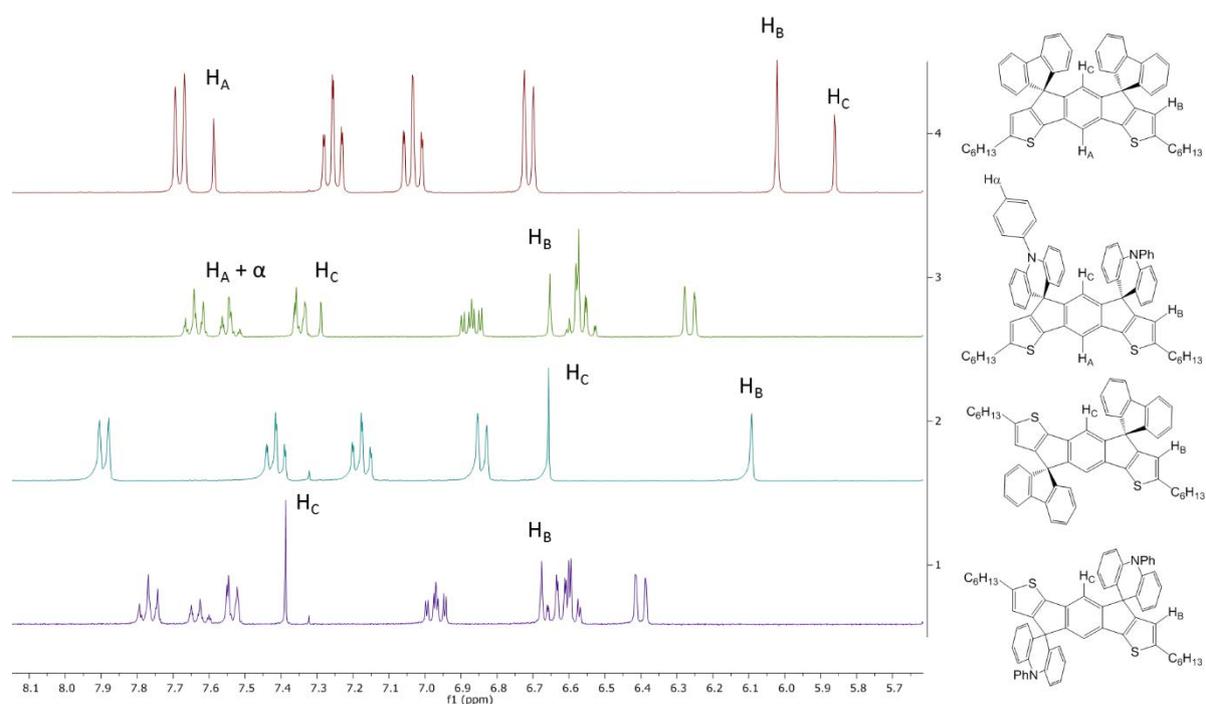


Figure 133 : Spectres RMN ¹H des DSF-IDT et DSPA-IDT dans le CD₂Cl₂

2.2.2 Etude des propriétés électrochimiques

L'étude électrochimique des deux dérivés a été faite en milieu Bu_4NPF_6 0,2 M dans le dichlorométhane. En réduction aucun des composés ne présente de vague de réduction observable avant le potentiel maximal accessible avec la solution électrolytique dans le dichlorométhane. La réduction de ces dérivés a donc aussi été étudiée dans une solution de Bu_4NPF_6 dans le DMF à 0,1M (Figure 134).

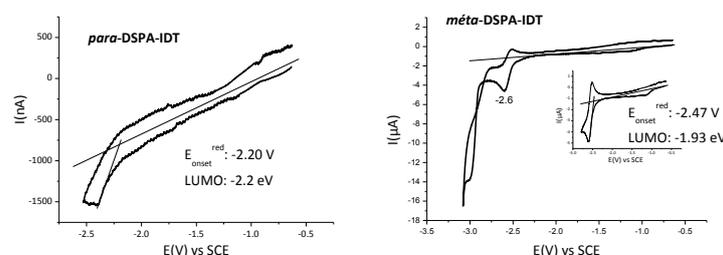


Figure 134. Voltampérométries cycliques du **para-DSPA-IDT** (solution saturée, à gauche) et du **méta-DSPA-IDT** ($2.15 \cdot 10^{-3}$ M à droite). Milieu d'étude : DMF + Bu_4NPF_6 0.1 M, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : disque de platine (\varnothing 1 mm).

Le **para-DSPA-IDT** est très peu soluble dans le DMF, sa réduction est observée par une vague de réduction peu intense présentant un maximum vers $-2,4$ V, un potentiel de seuil de réduction à $-2,20$ V entraînant un niveau d'énergie de la LUMO à $-2,20$ eV (Figure 134 à gauche). La réduction du **méta-DSPA-IDT**, qui est plus soluble que l'isomère **para-** dans le DMF, est plus nettement observable avec deux vagues de réduction, la première réversible (voir Figure 134 à droite et le zoom sur la première vague) présentant un maximum à $-2,6$ V et la seconde irréversible présentant un maximum de courant vers $-3,0$ V. Du potentiel de seuil de la première réduction noté à $-2,47$ V, on obtient le niveau d'énergie de la LUMO du **méta-DSPA-IDT** à $-1,93$ eV.

En oxydation, étudiée cette fois en milieu dichlorométhane, les deux isomères présentent plusieurs vagues d'oxydations successives entre 0,2 et 2,4 V (Figure 135 à gauche).

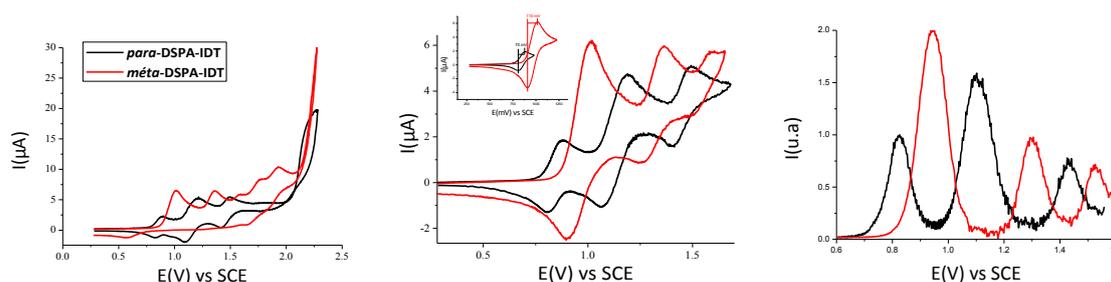


Figure 135. Voltampérométries cycliques des **para-DSPA-IDT** ($1,5 \cdot 10^{-3}$ M, en noir) et **méta-DSPA-IDT** ($2,15 \cdot 10^{-3}$ M en rouge) enregistrées entre 0,25 et 2,25 V à gauche et 0,25 et 1,8 V à droite. Voltampérométrie différentielle à impulsion (courant normalisée sur la première oxydation pour le **para-DSPA-IDT** et sur la seconde oxydation pour le **méta-DSPA-IDT**), Hauteur de l'impulsion : $25 \cdot 10^{-3}$ V, vitesse de balayage : $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, Durée de l'impulsion : 50 ms. Milieu d'étude : CH_2Cl_2 + Bu_4NPF_6 0,2 M, vitesse de balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : disque de platine (\varnothing 1 mm).

Pour l'isomère **para-**, les oxydations présentent des maxima à 0,89, 1,20, 1,5 V alors que pour l'isomère **méta-** les maxima sont mesurés à 1,01, 1,36, 1,59, 1,78 et 1,93 V (il existe en plus pour les deux isomères une oxydation supplémentaire au-delà de 2,0 V). La comparaison de ces oxydations à

celles obtenues lors de l'étude des isomères de DSF-IDT (Figure 113, page 131) nous montre que dans les deux séries, la première oxydation se fait sur le corps IDT central vers 0,8/0,9 V pour l'isomère *para*- et vers 1 V pour l'isomère **méta-DSPA-IDT**. En observant plus précisément les 3 premières vagues d'oxydation des deux isomères DSPA-IDT (Figure 135 au milieu) ainsi que les enregistrements des voltampérométries différentielles à impulsion (Figure 135 à droite), on peut noter que les intensités relatives des trois premières vagues d'oxydation sont dans un rapport de 1/2/1 électrons pour le dérivé *para* et de 2/1/1 électrons pour le dérivé *méta*. On notera d'autre part sur le zoom sur la première vague d'oxydation présenté au centre de la Figure 135, que la première vague d'oxydation des deux isomères présente des écarts de pic différents (0,07 V pour l'isomère *para* et 0,11 V pour l'isomère *méta*) montrant que la première oxydation de l'isomère *méta* est biélectronique alors que celle de l'isomère *para* est monoélectronique. Un tel rapport n'était pas observé pour les composés DSF-IDT pour lesquels les deux premières oxydations, attribuées à l'oxydation du cœur IDT en radical-cation IDT puis en dication, étaient isoélectroniques (à 0,80 et 1,37 V pour le **para-DSF-IDT** et à 0,99 et 1,62 V pour le **méta-DSF-IDT**) et que les oxydations observées au-delà de 1,85 V étaient attribuées à celles des unités fluorènes. Dans le cas des DSPA-IDT, on peut donc conclure que :

(i) pour l'isomère *para*, les deux oxydations successives de l'unité *para*-IDT se font à 0,89 et 1,5 V (en accord avec les oxydations à 0,8 et 1,37 V pour le **para-DSF-IDT**) et que l'oxydation des deux unités acridines a lieu simultanément par une oxydation biélectronique à 1,20 V. Cette valeur de potentiel d'oxydation des unités N-phénylacridine est en accord avec celles données dans la littérature pour les composés donneur-accepteur **SPA-TXO₂** (1,14 V) et **SPA-DAF** (1,1 V)^{33,34} ou les deux dérivés **méta-DSPA-IF(CF₃)₂** *syn* ou *anti* dont les premières oxydations sont reportées à 1,08 V et 1,08/1,2 V.²³

(ii) pour l'isomère *méta*, les deux oxydations de l'IDT se font à 1,01 et 1,59 V (en accord avec les oxydations à 0,99 et 1,62 V pour le **méta-DSF-IDT**) alors que les oxydations des unités acridines se font l'une à 1,01 V et l'autre à 1,36 V indiquant que les deux unités ne sont pas équivalentes dans le **méta-DSPA-IDT**. Si l'on prend en considération, comme montré sur la représentation de la HOMO du **méta-DSPA-IDT** (Figure 136), qu'il y a une rupture de conjugaison au centre du cœur *méta*-IDT, la première oxydation entraînera une « désymétrisation » de ce corps et une différence entre les unités acridines, l'une voyant la moitié « oxydée » de l'unité IDT alors que la seconde voit la seconde moitié « neutre » de l'unité IDT.

(iii) la comparaison des potentiels de pic de la première oxydation (0,89 V et 1,01 V pour les isomères *para*- et **méta-DSPA-IDT** respectivement) avec ceux mesurés pour les corps *para*-IDT et **méta-IDT** présentés dans le chapitre précédent (maxima à 0,73 et 0,96 V respectivement) et avec ceux mesurés pour les isomères de DSF-IDT (0,8 V et 0,99 V pour les *para*- et **méta-DSF-IDT** respectivement) indique que l'effet appauvrissant des unités acridine est encore plus important que celui des unités fluorènes, rendant les dérivés DSPA-IDT plus difficilement oxydables que les dérivés DSF-IDT, eux-mêmes étant plus difficilement oxydables que les corps IDTs.

Toutes ces observations sont en accord avec les calculs théoriques que nous détaillerons plus bas (Figure 136) qui montrent : (i) les HOMOs à caractère IDT pour les deux isomères, (ii) une rupture de conjugaison du corps *méta*-IDT nettement visible sur la représentation de la HOMO, (iii) une HOMO-1 à caractère acridine très proche de la HOMO pour l'isomère *méta* (HOMO-1/HOMO : 0,04 eV) et (iv) les deux orbitales HOMO-1 et HOMO-2 à caractère acridine quasi dégénérées pour l'isomère *para* (HOMO-2/HOMO-1 : 0,004 eV).

Des potentiels de seuils d'oxydation, nous avons déterminé les niveaux des HOMO des deux isomères à -5,17 eV pour le **para-DSPA-IDT** et à -5,28 eV pour le **méta-DSPA-IDT**. La comparaison de la HOMO du **para-DSPA-IDT** (-5,17 eV) à celle du **para-DSF-IDT** (-5,10 eV) transcrit l'effet appauvrissant plus fort des unités phényl acridines par rapport aux unités fluorènes sur le cœur *para*-IDT. Par contre, la comparaison des HOMOs des isomères *méta* (-5,28 eV pour le **méta-DSPA-IDT** et -5,30 eV pour le

méto-DSF-IF) ne suit pas cette tendance. En effet, la HOMO du *méto*-DSPA-IDT aurait dû être plus profonde que celle du *méto*-DSF-IDT et donc à minima en dessous de -5,30 eV, mais la comparaison du niveau des HOMOs confirme l'oxydation concomitante d'une unité phénylacridine et du cœur *méto*-IDT. La valeur de la HOMO de -5,28 eV est en accord avec celle du 10-phénylène-10H-spiro[acridine-9,9'-fluorène] composé modèle de la littérature (HOMO : -5,29 eV).³⁵

Au bilan, les gaps électrochimiques de nos deux molécules cibles sont de 2,97 eV pour le *para*-DSPA-IDT et de 3,35 eV pour le *méto*-DSPA-IDT. L'écart de 0,38 eV entre les deux gaps est en accord avec celui obtenu par les calculs théoriques (0,32 eV) présentés ci-dessous bien que : (i) la modulation des niveaux de LUMO obtenus par les mesures électrochimiques (-2,20 eV et -1,93 eV pour les isomères *para* et *méto* respectivement) suivent la tendance inverse de celle obtenue par les calculs théoriques (-1,05 eV & -1,17 eV pour les isomères *para* et *méto* respectivement) et que (ii) la modulation des niveaux de HOMO, bien que suivant la même tendance reste plus importante dans les calculs théoriques (approfondissement de la HOMO de 0,43 eV par les calculs théoriques et de 0,11 eV par les mesures électrochimiques de l'isomère *para* vers l'isomère *méto*). L'effet du solvant doit donc être important dans la réponse électrochimique des deux isomères.

Comparés aux isomères de DSF-IDT, l'écart HOMO/LUMO est contraint de 0,04 eV pour les isomères *para* et de 0,03 eV pour les isomères *méto* montrant un effet identique des unités N-phénylacridine sur les corps *para*- ou *méto*-IDT.

Contrairement à ce qui a été décrit pour les dérivés DSF-IDT (Figure 118) aucune électropolymérisation anodique n'a été mise en évidence pour les dérivés DSPA-IDT quelle que soit la limite de potentiel atteinte au cours des cycles oxydation/réduction successifs. La polymérisation ne pouvant avoir lieu sur les unités IDT du fait des groupes hexyles, elle ne se fait donc pas non plus *via* les unités N-phénylacridines.

Les principales propriétés physicochimiques électrochimiques et les résultats des calculs théoriques de *para*-DSPA-IDT, *méto*-DSPA-IDT, *para*-DSF-IDT et *méto*-DSF-IDT sont résumés dans le Tableau 14.

2.2.3 Calculs de modélisation moléculaire

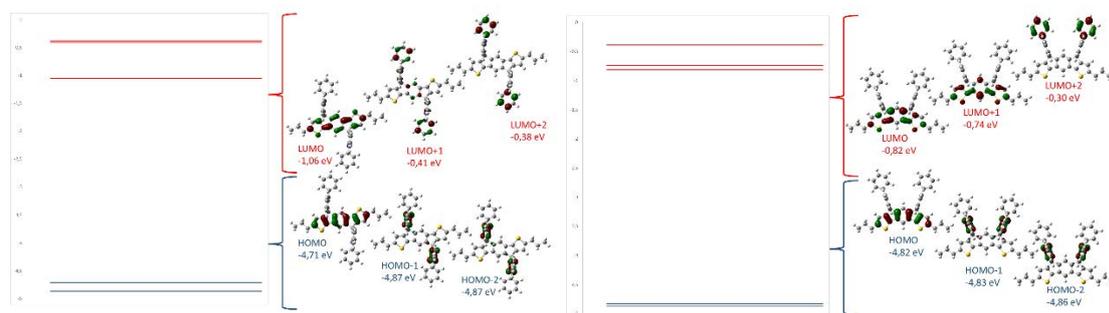


Figure 136. Diagramme des orbitales frontières des *para*- et *méto*-DSPA-IDT calculés par DFT (B3LYP / 6-31G(d,p), les densités électroniques sont représentées avec un rayon de 0,04 [$e \text{ bohr}^{-3}$]^{1/2}

Les résultats des calculs de modélisation moléculaires pour les DSPA-IDT présentés Figure 136 conduisent à quelques remarques :

- (i) pour les 2 composés la HOMO présente un caractère IDT avec une conjugaison sur toute l'unité pour le **para-DSPA-IDT** et un plan nodal au centre du phényle central interrompant la conjugaison pour le **méta-DSF-IDT**.
- (ii) contrairement aux isomères DSF-IDT pour lesquels les HOMO-1 et HOMO sont espacées de 0.97 eV pour le **para-DSF-IDT** et de 0.69 eV pour le **méta-DSF-IDT**, l'écart entre ces orbitales est de 0.15 eV pour le **para-DSPA-IDT** et de 0.04 eV pour le **méta-DSPA-IDT**. Les orbitales HOMO et HOMO-1 sont donc quasi-dégénérées pour ce dernier composé. Ceci peut expliquer l'implication conjuguée du corps IDT et de l'unité acridine sur la HOMO/HOMO-1 et donc une première oxydation impliquant ces deux parties de la molécule.
- (iii) enfin, on peut noter que pour **para-DSPA-IDT**, les orbitales HOMO-1 et HOMO-2, à caractère acridine sont quasi-dégénérées (écart HOMO-1/ HOMO-2 : 0.004 eV) permettant l'oxydation simultanée des deux unités phénylacridine suite à la première oxydation du cœur **para-IDT** de cet isomère.

Par manque de temps, la modélisation des spectres UV en TD-DFT n'a pas pu être réalisée.

Tableau 14 : Principales propriétés photophysiques, électrochimiques et théoriques des dérivés **para-DSPA-IDT**, **méta-DSPA-IDT**, **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT**

	para-DSPA-IDT	méta-DSPA-IDT	para-DSF-IDT	méta-DSF-IDT
$\lambda_{\text{ABS}}^{(e)j\text{a}}$ (nm) ($\times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	342, 359, 377	349, 357(sh), 367	266 (5,41), 340 (2,45), 357 (4,42), 376 (4,36)	261 (5,11), 273 (4,38), 293 (4,97), 304 (6,16), 321 (2,16), 345 (2,32), 363 (2,15)
λ_{ABS}^b (film mince, nm)	363, 382	353, 371	383	368
λ_{EM}^a (solution, nm)	384, 405, 427(sh)	369, 410(sh)	383, 403	365, 373, 380
Rendement quantique $\Phi^{a,c}$	0,34	0,55	0,26	0,33
λ_{EM}^b (film mince, nm)	391, 410	377, 384, 394	388, 412, 440, 460	372, 391, 419, 480
HOMO ^{el} /LUMO ^{el} / ΔE^{el} (eV) ^d	-5,17/-2,2/2,97	-5,28/-1,93/3,35	-5,10/-2,09/3,01	-5,30/-1,92/3,38
ΔE^{Opt} (eV) ^e	3,20	3,32	3,21	3,36
E_T (eV)	2,10 ^g	2,35 ^g	2,12 ^g	2,35 ^g
HOMO ^{théo} /LUMO ^{théo} / $\Delta E^{\text{théo}}$ (eV)	-4,71/-1,06/3,65	-4,82/-0,82/4,00	-5,11/-1,47/3,64	-5,23/-1,27/3,96
Td (°C)	351	370	323	339

a : dans le cyclohexane, b : en film mince c : calculé par rapport à une solution standard de sulfate de quinine dans le H₂SO₄ 1N ($\Phi=0.546$), d : à partir des potentiels de seuil, e : à partir des spectres UV-vis enregistrés dans le cyclohexane, f : calculé à partir de la première transition de phosphorescence observée dans une matrice gelée de méthylcyclohexane/2-méthylpentane (1/1) at 77K, g : calculé à partir de la première transition de phosphorescence observée dans une matrice gelée de 2-méthylTHF

2.2.4 Propriétés photophysiques

Les spectres d'absorption des deux isomères, Figure 137, sont structurés et présentent plusieurs bandes avec des maxima à 342, 359 et 377 nm pour l'isomère *para*- et à 349, 357 (épaulement) et 367 nm pour l'isomère *mé*ta-DSPA-IDT. Le décalage de 10 nm vers les hautes longueurs d'onde de l'ensemble des bandes est en accord avec une conjugaison moins étendue du corps *mé*ta-IDT par rapport au corps *para*-IDT. Ce comportement est similaire à celui observé pour les isomères de DSF-IDT (Figure 121, page 138) pour lesquels l'absorption de plus faible énergie est enregistrée à 376 nm pour le *para*-DSF-IDT et à 363 nm pour le *mé*ta-DSF-IDT. Les gaps optiques des composés DSPA-IDT ont été déterminés à partir de la longueur d'onde du seuil d'absorption des bandes de plus faible énergie, il est de 3,20 eV pour le *para*-DSPA-IDT (λ^{onset} : 388 nm) et de 3,32 eV pour le *mé*ta-DSPA-IDT (λ^{onset} : 374 nm). On notera que le gap optique du dérivé *para*-DSPA-IDT est contracté de 0,12 eV par rapport à celui de son isomère *mé*ta-DSF-IDT alors que le gap électrochimique était contracté de 0,38 eV et le gap théorique de 0,32 eV.

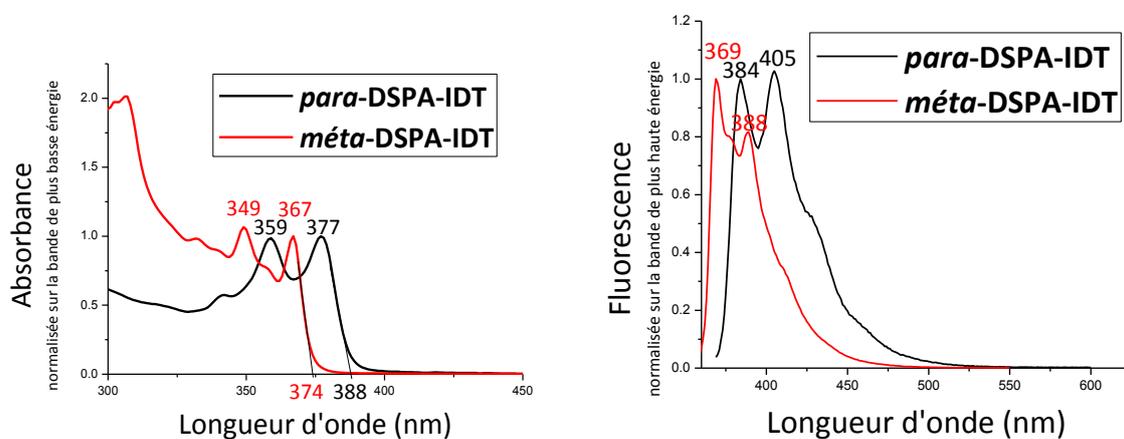


Figure 137 : Spectre d'absorption UV-visible normalisé (à gauche) et spectre d'émission normalisé (à droite) de *para*-DSPA-IDT (en noir) et *mé*ta-DSPA-IDT (en rouge) enregistrés dans le cyclohexane. $\lambda_{\text{exc}} = 359$ nm pour *para*-DSPA-IDT et 349 nm pour *mé*ta-DSPA-IDT

Les spectres UV-visibles des deux composés enregistrés dans des solvants de polarités différentes, Figure 138, montrent que les deux composés ne sont pas solvatochromes, leurs spectres d'absorption étant similaires quel que soit le solvant.

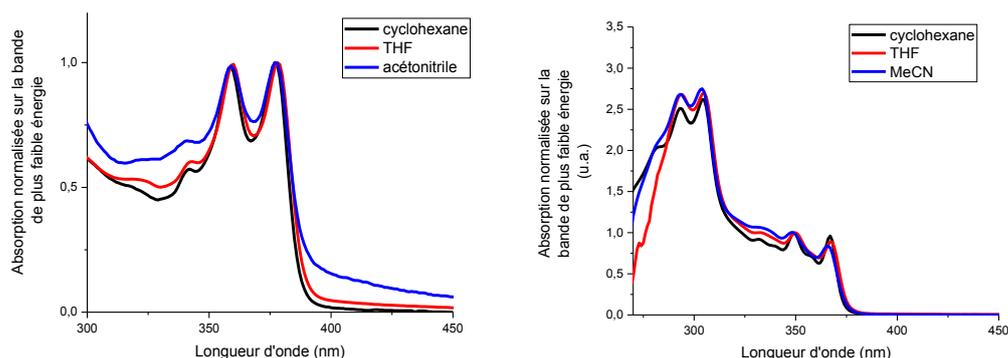


Figure 138 : Spectres d'absorption normalisés de **para-DSPA-IDT** (à gauche) et **méta-DSPA-IDT** (à droite) dans différents solvants.

De la même façon, les spectres UV-visibles des deux composés enregistrés à l'état solide sous forme de films minces et présentés Figure 140 à gauche montrent que les spectres restent inchangés par rapport à ceux enregistrés en solution indiquant l'absence d'interactions intermoléculaires spécifiques à l'état fondamental.

Concernant l'émission des isomères de DSPA-IDT, présentée Figure 137 à droite, sous excitation à 359 nm pour l'isomère *para*- et à 349 nm pour l'isomère *méta*-, ils présentent des spectres relativement structurés, images de leurs spectres d'absorption avec des maxima à 384, 405 et 427 (épaulement) nm pour le **para-DSPA-IDT** et à 369, 378 (épaulement), 388 et 410 (épaulement) nm pour le **méta-DSPA-IDT**. Le déplacement de Stokes ($\lambda_{em} - \lambda_{abs}$ en nm) est de 7 nm pour **para-DSPA-IDT** et de seulement 2 nm pour **méta-DSPA-IDT**. Ces valeurs très faibles, déjà observée pour les dérivés DSF-IDT indiquent une réorganisation très limitée entre les états S_0 et S_1 et illustrent bien la très forte rigidité de ces molécules.

On notera aussi que le rendement d'émission (mesuré par rapport au sulfate de quinine) est de 0,34 pour l'isomère **para**- et de 0,55 pour l'isomère **méta-DSPA-IDT**. Une telle différence entre les rendements d'émission des deux isomères paraît singulière. On avait noté pour les dérivés DSF-IDT des rendements voisins pour les deux isomères (0,26/0,33 pour les **para-/méta-DSF-IDT**) et globalement deux fois plus faibles que les rendements d'émission des analogues DSF-IF (0,62/0,54 pour les **para-/méta-DSF-IF**). Pour les isomères DSPA-IDT, les rendements des deux isomères sont presque dans un rapport du simple au double : l'isomère *méta* émet comme son analogue DSF-IF (0,55 vs 0,54) mais mieux que son analogue DSF-IDT (0,55 vs 0,33) alors que l'isomère *para* émet plus que son analogue DSF-IDT (0,34 vs 0,26) mais moins que son analogue DSF-IF (0,34 vs 0,62). Le cœur IDT ne semble donc pas seul responsable de la modulation des rendements d'émission, les unités acridines doivent intervenir dans l'émission du **méta-DSPA-IDT**.

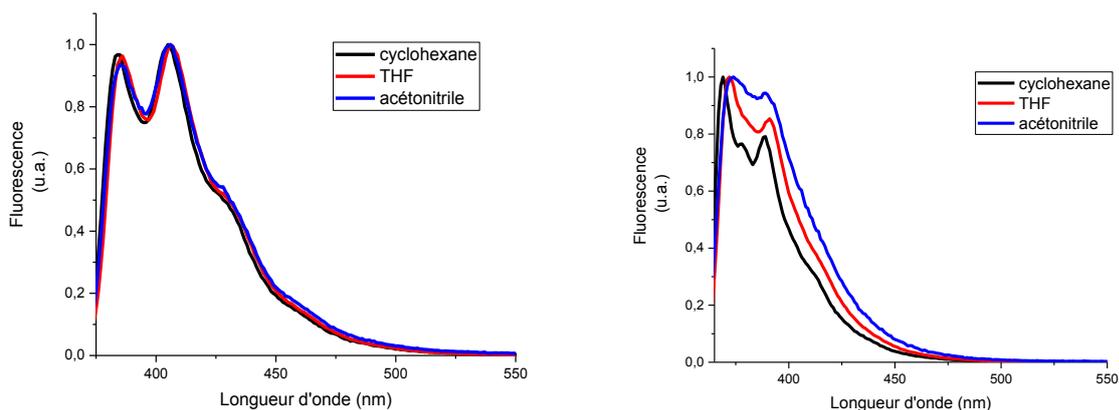


Figure 139 : Spectres d'émission normalisés de **para-DSPA-IDT** (à gauche) et **méta-DSPA-IDT** (à droite) enregistrés dans différents solvants ($C=10^{-6}M$)

Les spectres d'émission enregistrés dans différents solvants de polarités variables, Figure 139, restent inchangés pour le **para-DSPA-IDT** et semblent perdre leur structure dans des solvants de plus en plus polaires pour le **méta-DSPA-IDT**. L'effet de solvant reste toutefois très modeste pour cet isomère indiquant un effet solvatochrome très faible voire inexistant pour les deux isomères.

Enfin, à l'état solide, l'émission des deux isomères devient moins structurée avec un décalage de 5/8 nm vers le bleu, l'émission de l'isomère **méta-DSPA-IDT** semblant plus impactée que l'émission du **para-DSPA-IDT**.

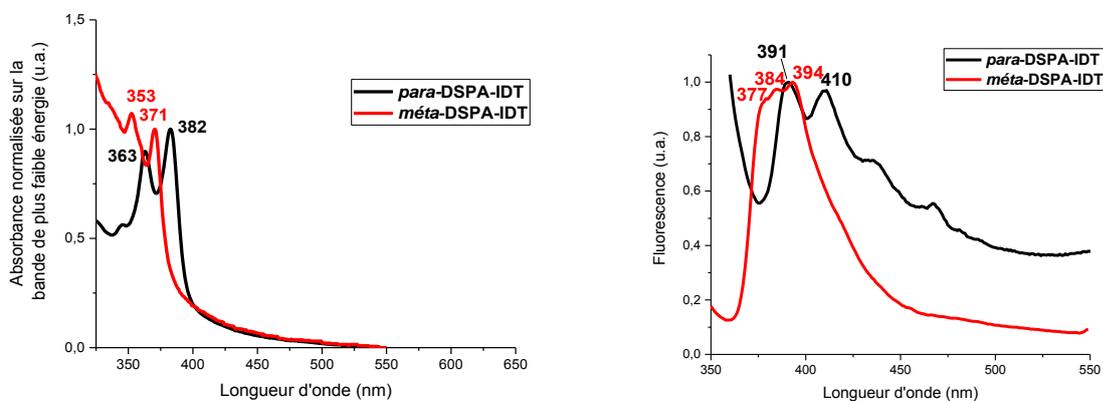


Figure 140 : spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) normalisés de films minces de **para-DSPA-IDT** (rouge) et **méta-DSPA-IDT** (en rouge)

Pour compléter l'étude optique, l'état triplet des deux isomères a été mesuré par enregistrement de leur spectre d'émission dans une matrice gelée de 2-MeTHF. L'énergie du triplet du **méta-DSPA-IDT** est de 2,35 eV (527 nm) alors que celui du **para-DSPA-IDT** est de 2,1 eV (590 nm). Ces valeurs sont proches de celles mesurées pour les analogues DSF-IDT (2,15/2,38 eV pour **para-/méta-DSF-IDT**) et plus faibles que celles mesurées pour les analogues DSF-IF (2,55/2,76 eV pour **para-/méta-DSF-IF**).

Les quatre molécules à cœur IDT ne pourront être utilisées comme matrice hôtes que pour les dopants rouge puisque leur E_T est supérieure à 2,1 eV mais inférieure à 2,4 eV. Les **para-** et **méta-DSF-IF** sont eux adaptés comme matrice hôte pour les dopants verts (**para-DSF-IF**, E_T : 2,55 eV >

$E_T(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$: 2,4 eV) et/ou bleu (**méta-DSF-IF**, E_T : 2,76 > $E_T(\text{Flrpic})$: 2,70 eV). Nous n'avons pas pu vérifier ces conclusions sur les dérivés à cœur IDT n'ayant pas eu le temps de fabriquer et tester les PhOLEDs.

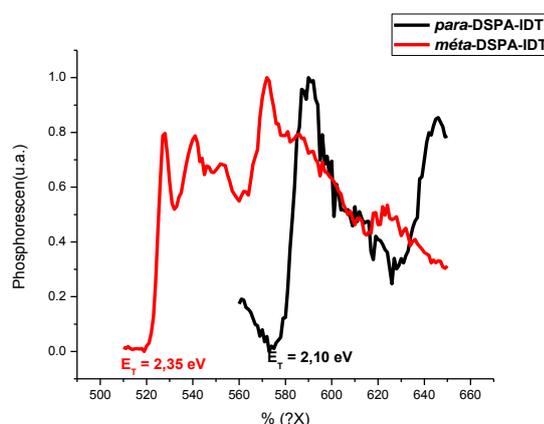


Figure 141 : Spectres d'émission à 77K de **para-DSPA-IDT** et de **méta-DSPA-IDT** enregistrés dans le 2-MeTHF

2.2.5 Propriétés d'auto-organisation

La Figure 142 présente les thermogrammes obtenus sous flux d'azote de la température ambiante à 400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute. De ces thermogrammes, on peut noter que les deux dérivés DSPA-IDT présentent, une température de décomposition supérieure d'environ 30 °C à celle de leurs homologues DSF-IDT, avec une T_d de 351°C pour **para-DSPA-IDT** (contre 323°C pour **para-DSF-IDT**) et de 370°C pour **méta-DSPA-IDT** (contre 339°C pour **méta-DSF-IDT**). Ces valeurs sont donc également comparables à celles rapportées pour **[1,2-b]-DSF-IF** (355°C)²⁴ et **[2,1-b]-DSF-IF** (330°C).²³ Comme pour les dérivés DSF-IDT, et au contraire des dérivés DSF-IF on peut noter que l'isomère *méta* présente une plus haute température de décomposition que l'isomère *para*. Nous n'avons pas, à l'heure actuelle, d'interprétation sur ce phénomène.

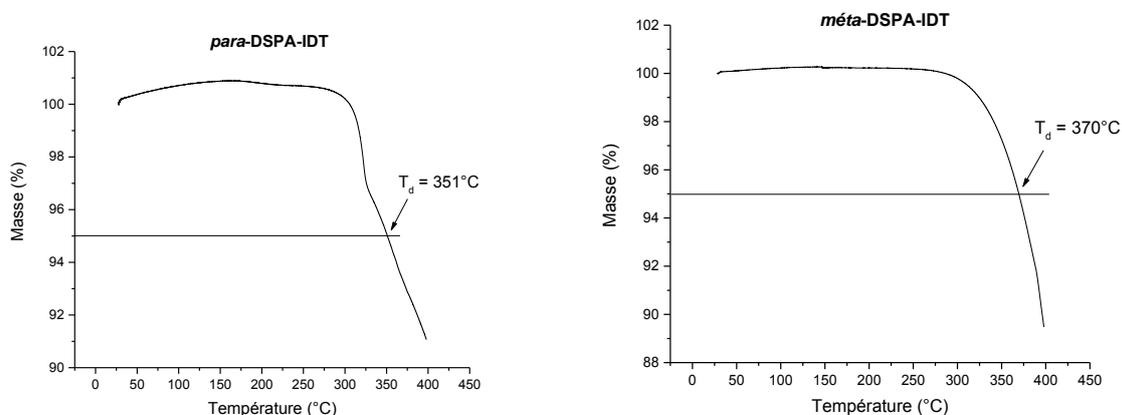


Figure 142 : ATG des dérivés **para-DSPA-IDT** (à gauche) et **méta-DSPA-IDT** (à droite)

Comme le montrent à la fois l'observation au microscope polarisant et la courbe de DSC, **para-DSPA-IDT** est un solide infusible, pour lequel aucun phénomène thermique n'est observé avant dégradation (Figure 143 et figure 142, gauche). **Méta-DSPA-IDT** est également solide à température ambiante, mais fond vers le liquide isotrope à 188°C, avec une variation d'enthalpie de 42 J/g (Figure 143 et figure 142, droite).

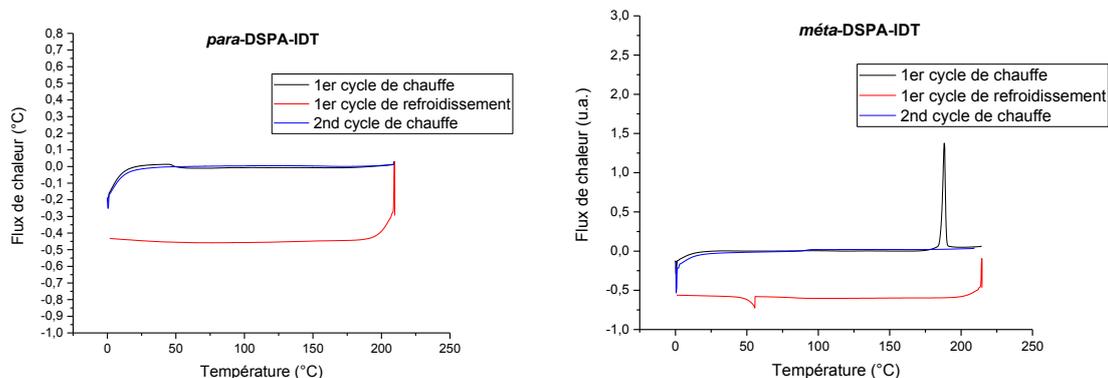


Figure 143 : DSC de **para-DSPA-IDT** (à gauche) et **méta-DSPA-IDT** (à droite)

La nature cristalline des deux structures est démontrée dans les clichés SWAXS par la présence de nombreuses réflexions fines dans tout le domaine angulaire et par l'absence de tout signal diffus (Figure 144).

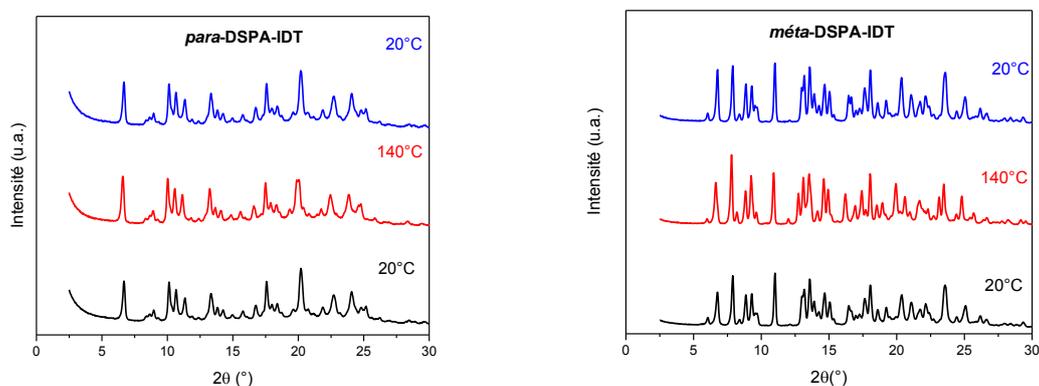


Figure 144 : Diagrammes de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles de Bragg (SWAXS) de **para-DSPA-IDT** (à gauche) et de **méta-DSPA-IDT** (à droite), à température ambiante dans leur état natif (en bas, en noir) à 140°C (au milieu, en rouge), puis après refroidissement à température ambiante (en haut, en bleu)

3 Conclusion du chapitre

Ce chapitre concernait la synthèse et la caractérisation physico-chimique de quatre nouveaux composés d'architecture « 3 π -2spiro » à système π central *para*- ou *mé*ta-indacénodithiophène, ***para*-DSF-IDT**, ***mé*ta-DSF-IDT**, ***para*-DSPA-IDT** et ***mé*ta-DSPA-IDT**. Le but de ces travaux était d'étudier les propriétés intrinsèques des corps *para*- et *mé*ta-indacénodithiophène et d'étudier ce qu'entraînait une modification des ponts sur les propriétés de ces dérivés.

Nous avons ainsi pu constater que comme pour les dérivés IDT(=C(CN)₂) et IDT(=N-CN)₂ présentés dans le chapitre 2, les niveaux des HOMO des dérivés *para* sont moins profonds que ceux de leurs isomères *mé*ta en raison de la restriction de conjugaison observée sur les cœurs *mé*ta-indacénodithiophènes. Cette différence confirme que la première oxydation a lieu sur le cœur IDT et non sur les groupements fluorènes ou phénylacrydine pour les deux séries de molécules DSF-IDT et DSPA-IDT.

Pour les dérivés DSF-IDT, les études électrochimiques ont également permis de mettre en évidence la polymérisation anodique induite par des couplages carbone-carbone provenant uniquement des unités fluorènes. De façon singulière, les deux polymères ainsi obtenus présentaient une réponse électrochimique différente, la HOMO du polymère issu du ***para*-DSF-IDT** (-5.50 eV) étant moins profonde que celle du polymère issu du ***mé*ta-DSF-IDT** (-5.65 eV). On peut cependant noter que la tendance observée entre les monomères de départ est similaire à celle observée pour les polymères (-5.10 & -5.30 eV pour le ***para*-** et le ***mé*ta-DSF-IDT**).

Une dernière observation à noter concernant l'électropolymérisation est le fait que la HOMO des polymères est ici plus profonde que celle de leur monomère respectif, ce qui va à l'encontre de la tendance généralement observée : HOMO^{monomère} < HOMO^{dimère} < HOMO^{trimère} < HOMO^{polymère} en raison de l'extension de conjugaison. Ici, les couplages entre unités fluorènes entraînent la formation de dimères, trimères voire de polymères de fluorènes, dont les HOMO ont été précédemment évaluées à -5,55, -5,49 et -5,45 eV respectivement, soit des valeurs similaires à celles des poly(***para*-DSF-IDT**) et poly(***mé*ta-DSF-IDT**).

Les propriétés optiques des deux séries de molécules en solution ont été également étudiées. Ces propriétés optiques sont similaires, avec l'absorption des dérivés *mé*ta décalée d'une dizaine de nanomètres vers les faibles longueurs d'onde par rapport à celle des dérivés *para*, en accord avec la plus faible conjugaison des composés *mé*ta par rapport aux composés *para* (Figure 145).

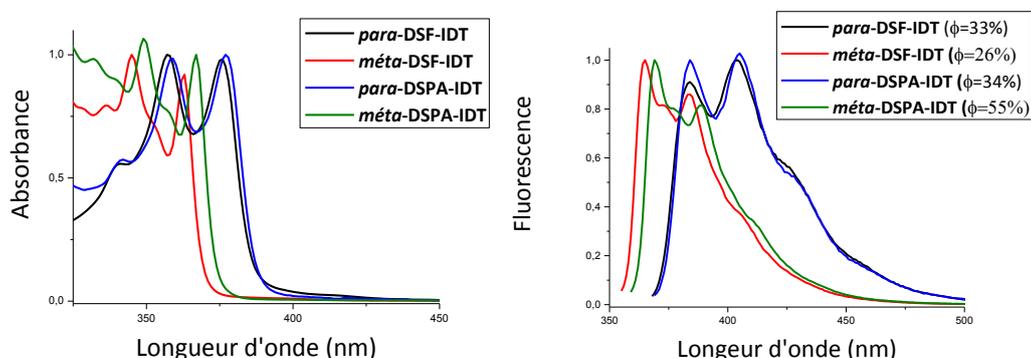


Figure 145 : Comparaison des spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) des isomères de ***DSF-IDT*** et de ***DSPA-IDT***.

Comme pour les spectres d'absorption, les spectres d'émission des dérivés *para*-DSF-IDT et *para*-DSPA-IDT sont similaires, ainsi que ceux des dérivés *méta*-DSF-IDT et *méta*-DSPA-IDT. Les quatre molécules présentent des spectres d'émission structurés images de leur spectres d'absorption et présentant de faible déplacement de Stokes. Pour chaque famille, on a pu constater que l'isomère *méta* présentait un rendement d'émission plus élevé que l'isomère *para* et, de façon singulière, les rendements d'émission sont plus élevés pour les molécules **DSPA-IDT** que pour les molécules **DSF-IDT**.

Les niveaux d'état triplet des 4 molécules sont de l'ordre de 2,1 eV pour les isomères *para* et de 2,35 eV pour les isomères *méta*.

Par manque de temps, ces nouvelles molécules n'ont pas pu être testées en dispositifs OLED ou PhOLED. Concernant ces composés d'architecture 3 π -2spiro, la poursuite des travaux concernera donc la fabrication et la caractérisation de ces dispositifs. Tous les matériaux ayant un E_T de l'ordre de 2,1/2,35 eV, ils pourront être utilisés comme matrice hôte pour des dopants phosphorescents rouges.

4 Bibliographie du chapitre

- (1) Thirion, D. Modulation des propriétés d'isomères de DiSpiroFluorène-IndénoFluorène pour des applications en diode électroluminescentes organiques bleues, Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 le 8 décembre 2011.
- (2) Romain, M. Nouveaux matériaux hôtes pour les dopants phosphorescents bleus : vers de nouvelles diodes organiques électrophosphorescentes bleues hautes performances, Thèse soutenue à l'Université de Rennes 1 le 10 décembre 2014.
- (3) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Slawin, A. M. Z. *Org. Lett.* **2008**, *10* (3), 373–376.
- (4) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Vignau, L. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (50), 14031–14046.
- (5) Thirion, D.; Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (37), 10272–10287.
- (6) Thirion, D.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (46), 13646–13658.
- (7) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (4), 1176–1180.
- (8) Cocherel, N.; Poriel, C.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Audebrand, N.; Slawin, A. M. Z.; Vignau, L. *Chem. - A Eur. J.* **2008**, *14* (36), 11328–11342.
- (9) Thirion, D.; Romain, M.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7149–7157.
- (10) Poriel, C.; Liang, J.-J.; Rault-Berthelot, J.; Barrière, F.; Cocherel, N.; Slawin, A. M. Z.; Horhant, D.; Virboul, M.; Alcaraz, G.; Audebrand, N.; Vignau, L.; Huby, N.; Wantz, G.; Hirsch, L. *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (36), 10055–10069.
- (11) Wong, K.; Chao, T.; Chi, L.; Chu, Y.; Balaiah, A. *Org. Lett.* **2006**, *8* (22), 5033–5036.
- (12) Romain, M.; Tondelier, D.; Vanel, J.-C.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (52), 14147–14151.
- (13) Rathore, R.; Abdelwahed, S. H.; Guzei, I. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (29), 8712–8713.
- (14) Wang, W. L.; Xu, J.; Sun, Z.; Zhang, X.; Lu, Y.; Lai, Y. H. *Macromolecules* **2006**, *39* (21), 7277–7285.
- (15) Mei, X.; Wolf, C. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (6), 2299–2305.
- (16) Ting, Y.; Lai, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (3), 909–914.
- (17) Nakano, T.; Yade, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (50), 15474–15484.
- (18) Kowada, T.; Matsuyama, Y.; Ohe, K. *Synlett* **2008**, No. 12, 1902–1906.
- (19) Amro, K.; Thakur, A. K.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C.; Hirsch, L.; Douglas, W. E.; Clément, S.; Gerbier, P. *New J. Chem.* **2013**, *37* (2), 464–473.
- (20) Zhang, Z.; Wang, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (10), 4178.
- (21) Heinze, J.; Frontana-Uribe, B. A.; Ludwigs, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4724–4771.

- (22) Hapiot, P.; Lagrost, C.; Floch, F. Le; Raoult, E.; Rault-Berthelot, J. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (8), 2003–2012.
- (23) Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Jacques, E.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (26), 9426–9439.
- (24) Romain, M.; Thiery, S.; Shirinskaya, A.; Declairieux, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Métivier, R.; Poriel, C. *Angew. Chemie* **2015**, *54* (4), 1176–1180.
- (25) Romain, M.; Quinton, C.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (8), 1692–1703.
- (26) Sicard, L.; Quinton, C.; Peltier, J. D.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Biapo, U.; Métivier, R.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7719–7727.
- (27) Poriel, C.; Rault-Berthelot, J. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5* (16), 3869–3897.
- (28) Horhant, D.; Liang, J. J.; Virboul, M.; Poriel, C.; Alcaraz, G.; Rault-Berthelot, J. *Org. Lett.* **2006**, *8* (2), 257–260.
- (29) Pode, R.; Kwon, J. H. In *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices*; p 108.
- (30) Gupta, D.; Katiyar, M.; Deepak; Hazra, T.; Verma, A.; Manoharan, S. S.; Biswas, A. *Opt. Mater. (Amst)*. **2006**, *28* (12), 1355–1361.
- (31) Kim, S. H.; Jang, J.; Lee, S. J.; Lee, J. Y. *Thin Solid Films* **2008**, *517* (2), 722–726.
- (32) Poriel, C.; Métivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Thirion, D.; Barrière, F.; Jeannin, O. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, *47* (42), 11703–11705.
- (33) Romain, M.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Shirinskaya, A.; Jeannin, O.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *Chem. Commun. (Camb)*. **2014**, *51* (7), 1313–1315.
- (34) Romain, M.; Tondelier, D.; Jeannin, O.; Geffroy, B.; Rault-Berthelot, J.; Poriel, C. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (37), 9701–9714.
- (35) Lin, C.; Huang, H.; Tseng, M.; Cheng, C. *J. Disp. Technol.* **2009**, *5* (6), 236–240.

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre d'une demande croissante, dans le domaine de l'électronique organique, de nouveaux matériaux organique semi-conducteurs utilisables comme couche active dans différents dispositifs. Les applications visées spécifiquement ici concernent les OFETs de type n et plus particulièrement les premiers tests de dépôts sur substrats souples et les premiers tests de stabilité des dispositifs souples sous contraintes mécaniques.

Le premier chapitre est composé de trois parties. La première est relative aux OFETs et s'emploie à décrire l'architecture du dispositif, sa fabrication et sa caractérisation électrique. La seconde partie est une revue bibliographique traitant d'une famille de SCOs de type n omniprésente dans ce domaine de recherche : les naphthalènes diimides (NDI). Cette seconde partie a pour but, en s'appuyant sur le composé modèle qu'est le NDI, de rationaliser l'efficacité des différentes stratégies de design moléculaire mises en place ces dernières années pour la synthèse de SCOs de type n. Enfin, dans la troisième partie, nous décrivons les premiers résultats dans le domaine obtenus par les deux équipes d'accueil dans lesquels ont été effectués ces travaux de thèse : l'ISCR pour la partie «nouveaux SCOs : synthèse et caractérisation» et l'IETR pour la partie «dispositifs : fabrication et étude» afin de situer l'origine du sujet de thèse qui m'a été proposé.

Le second chapitre présente la synthèse et l'étude de deux familles d'indacénodithiophènes électro-déficients : les *para*- et *méta*-IDT(=C(CN)₂)₂ et les *para*- et *méta*-IDT(=N-CN)₂. Ces deux familles de SCOs ont été préparées à partir des mêmes briques moléculaires dicétones montrant l'intérêt des approches synthétiques pour accéder à un grand nombre de nouveaux matériaux d'intérêt pour l'électronique organique. Ces 4 composés ont alors été utilisés comme couche active dans des OFETs de type n que j'ai fabriqués et dont j'ai effectué les caractérisations et les premiers tests de déformation mécanique sur des dispositifs souples.

Les conclusions principales sont présentées ci-dessous :

Tableau 15. Principales propriétés électrochimiques, théoriques et photophysiques des dérivés *Para*-IDT(=C(CN)₂)₂, *Méta*-IDT(=C(CN)₂)₂ et des dérivés *para*-IDT(=N-(CN)₂)₂ et *méta*-IDT(=N-(CN)₂)₂

	<i>Para</i> -IDT(=C(CN) ₂) ₂	<i>Méta</i> -IDT(=C(CN) ₂) ₂	<i>Para</i> -IDT(=N-(CN) ₂) ₂	<i>Méta</i> -IDT(=N-(CN) ₂) ₂
HOMO ^{el} / LUMO ^{el} / ΔE ^{el} (eV) ^a	-5,64/-4,10/1,54	-5,80/-4,07/1,73	-5,72/-4,13/1,59	-5,96/-4,07/1,89
HOMO ^{théo} / LUMO ^{théo} / ΔE ^{théo} (eV)	-6,20/-4,21/1,99	-6,37/-4,06/2,31	-6,17/-3,95/2,22	-6,32/-3,89/2,43
^λ ABS (solution, nm) ^b	332, 384, 406, 743	350, 434, 630	322, 347, 386, 711	315, 405, 478-503, 599
ΔE ^{Opt} (eV) ^b	1,29	1,57	1,41	1,61
T _d (°C)	339	332	364	365

a : à partir des potentiels de seuil, b : dans le cyclohexane pour *para*-IDT, *para*-IDT(=O)₂, *méta*-IDT et *méta*-IDT(=O)₂ et dans le THF pour *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ et *méta*-IDT(=C(CN)₂)₂

Comme résumé dans le Tableau 15, dans chaque famille de composés, la géométrie *para* ou *méta* des isomères a une influence sur les propriétés électroniques des matériaux, la conjugaison des corps *para* étant plus étendue que celle des corps *méta*, les HOMO des dérivés *para* obtenues

expérimentalement par mesures électrochimiques (-5.64 eV pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et -5,72 eV pour le **para-IDT(=N-CN)₂**) sont moins profondes que celles de leurs isomère *mé*ta (-5,80 eV pour le **mé**ta-IDT(=C(CN)₂)₂ et -5,96 eV pour le **mé**ta-IDT(=N-CN)₂). Cette tendance est confortée par les résultats des calculs théoriques.

A l'inverse, les LUMO des quatre molécules, dont les orbitales sont délocalisées principalement sur les groupements cyclopentadiène/dicyanovinylène ou cyanoimine, se situent, d'après les mesures électrochimiques, autour de -4,10 ±0,03 eV. Les réductions ont donc lieu quasiment au même potentiel pour les 4 isomères. Les LUMO des deux isomères **IDT(=C(CN)₂)₂** se situant légèrement au-dessus de celles des isomères **IDT(=N-CN)₂**. Cette fois, les résultats expérimentaux ne suivent pas la tendance des calculs théoriques qui annoncent une LUMO plus profonde pour les dérivés **IDT(=C(CN)₂)₂** (LUMO : -4,21 eV pour l'isomère *para* et -4,06 eV pour l'isomère *mé*ta) que pour les dérivés **IDT(=N-CN)₂** (LUMO : -3,95 eV pour l'isomère *para* et -3,89 eV pour l'isomère *mé*ta).

Les écarts HOMO-LUMO obtenus par les spectres d'absorption UV-vis augmentent en suivant l'ordre **para-IDT(=C(CN)₂)₂** (1,29eV), **para-IDT(=N-CN)₂** (1,41 eV), **mé**ta-IDT(=C(CN)₂)₂ (1,57 eV) et **mé**ta-IDT(=N-CN)₂ (1,61 eV) en accord avec la tendance obtenue à partir des calculs théoriques (1,99, 2,22, 2,31 & 2,43 eV) et celle obtenue par les mesures électrochimiques (1,54, 1,73, 1,59 & 1,89 eV).

Une analyse des caractérisations des OFETs montre que les dispositifs à base des isomères **IDT(=C(CN)₂)₂** sont plus performants que ceux à base des isomères **IDT(=N-CN)₂** et que les dispositifs à base des isomères *para* sont plus performants que ceux à base des isomères *mé*ta.

Ainsi, pour des dispositifs recuits à 80°C, les mobilités à effet de champ linéaire/saturée des OFETs à base de **mé**ta-IDT(=N-CN)₂ sont de 5,3x10⁻⁷ /9,4x10⁻⁷ cm² V⁻¹ s⁻¹ et celles des OFETs à base de **para-IDT(=N-CN)₂** sont de 3,1x10⁻⁴ /7,4x10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹. Pour les OFETs à base de **mé**ta-IDT(=C(CN)₂)₂ les mobilités à effet de champ linéaire/saturée sont de 2,7x10⁻³ /7,2x10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ et atteignent 5,9x10⁻³ /1,2x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour le **para-IDT(=C(CN)₂)₂**. Une augmentation de 4 décades pour les mobilités linéaire/saturée est donc observée entre le dispositif à base de **mé**ta-IDT(=N-CN)₂, le moins efficace et le dispositif à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** conduisant aux meilleurs résultats.

Un recuit à 110°C a également été effectué pour les deux dérivés **IDT(=C(CN)₂)₂**, permettant d'obtenir des mobilités linéaire/saturée de de 2,6x10⁻³/7,8x10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹ pour **mé**ta-IDT(=C(CN)₂)₂, et de 1,0x10⁻²/1,2x10⁻² cm².V⁻¹.s⁻¹ pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**.

La mobilité linéaire obtenue avec **para-IDT(=C(CN)₂)₂** est donc meilleure que celle obtenue précédemment avec le dérivé **[2,1-b]-IF(=C(CN)₂)₂** (1,03x10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹) et comparable à celle obtenue avec **[1,2-b]-IF(=C(CN)₂)₂** (9,2x10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹).^{1,2}

Les résultats obtenus avec les dispositifs dont l'interface OSC/source et drain a été modifiée par l'ajout d'une couche de DABT sont encourageants pour les dispositifs à base de dérivés **IDT(=C(CN)₂)₂**. En effet, pour des dispositifs recuits à 80°C, les mobilités linéaire/saturée augmentent de 2,7 10⁻³ /7,2x10⁻³ cm² V⁻¹ s⁻¹ à 9,6x10⁻³ /1,8x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour **mé**ta-IDT(=C(CN)₂)₂ et augmentent de 5,9x10⁻³ /1,2x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ à 2,2x10⁻² /3,8x10⁻² cm² V⁻¹ s⁻¹ pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**. Une amélioration des performances n'a pas été observée avec les isomères dérivés de **IDT(=N-CN)₂** indiquant que l'intercalation de la couche de DABT ne permet pas une meilleure organisation des molécules à l'interface OSC/électrodes, probablement en raison de l'incompatibilité du couple SCO/SU-8. D'autre part, la reproductibilité des performances des OFETs à base des dérivés **IDT(=C(CN)₂)₂** a été améliorée par le greffage du DABT. En effet, le coefficient de variation linéaire des mobilités linéaire/saturée a pour les deux isomères été diminué, passant de 38,5/38,5 à 13,6/26,3 pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** et de 22,6/40,3 à 19,8/24,4 pour **mé**ta-IDT(=C(CN)₂)₂.

La poursuite de la modification de l'interface par d'autres molécules telles que l'ODT ou le PFBT a permis de mettre en évidence que la SAM à base de DABT conduisait, pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂** aux meilleures performances.

Une étude de l'influence de l'épaisseur de la couche active, de la température et de la durée du recuit sur les performances des OFET a permis de montrer que l'augmentation de l'épaisseur du film, de 40 nm à 200 nm alliée à une température de recuit de 200°C permettait une augmentation très importante des performances des OFETs à base de **para-IDT(=C(CN)₂)₂**. Des mobilités à effet de champ linéaire/saturée moyennes de $6,3 \times 10^{-2} / 0,16 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont ainsi été mesurées pour les dispositifs recuits à 200°C pendant 1h. Ces travaux ont également montré que la diminution du temps de recuit d'1h à 10 minutes permettait l'obtention d'une mobilité à effet de champ linéaire similaire de $5,4 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et d'une mobilité à effet de champ saturée moyenne encore meilleure de $0,21 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, tout en améliorant également le ratio $I_{\text{Don}}/I_{\text{Doff}}$, de $2,5 \times 10^3$ à $1,4 \times 10^4$. Cette épaisseur de 200 nm ainsi que la température et la durée de recuit ayant été choisies arbitrairement, ces excellents résultats démontrent l'intérêt de poursuivre les travaux d'optimisation de l'épaisseur de la couche active et de la température et de la durée de recuit en raison de leur très forte influence sur les performances des OFETs.

Les premiers OFETs fabriqués sur PEN ont permis de valider la possibilité de réaliser des dispositifs souples encore plus performants que les dispositifs sur verre. En effet, pour **méta-IDT(=C(CN)₂)₂**, les dispositifs sur verre recuits à 110°C pendant 1 h présentent des mobilités linéaire/saturée de $2,6 \times 10^{-3} / 7,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ alors que les OFETs sur PEN atteignent $2,6 \times 10^{-3} / 1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Le même phénomène est observé pour **para-IDT(=C(CN)₂)₂**, avec des mobilités linéaire/saturée de $1,0 \times 10^{-2} / 1,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les dispositif sur verre et de $1,2 \times 10^{-2} / 3,8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les dispositifs souples.

L'étude s'est poursuivie sur les premiers tests de stabilité des performances des OFETs souples sous contrainte mécanique. Ces travaux ont ainsi montré que les OFETs à base de **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** et de **para-IDT(=C(CN)₂)₂** étaient fonctionnels à des rayons de courbure de 4 mm et 3 mm respectivement avec des ratios $I_{\text{Dfinal}}/I_{\text{Dt=0}}$ après 10 min de polarisation continue de 19% et 35% respectivement. Il est important de souligner que lors de cette étude préliminaire, l'architecture des OFETs n'était pas optimisée pour des dispositifs déformables, le canal de conduction étant située hors du plan neutre des dispositifs. Il sera donc intéressant de poursuivre ces travaux sous deux axes. Le premier étant la poursuite de l'étude de l'influence de la déformation sur les performances des OFET et le second étant l'optimisation de l'architecture des OFETs, *via* le positionnement du canal de conduction sur le plan neutre des dispositifs afin de limiter la déformation à ce niveau.

Les résultats obtenus vont nous conduire à poursuivre les recherches autour de ces composés, à savoir :

* la préparation d'autres SCOs à cœur central indacénodithiophène en modulant la nature ses unités solubilisantes par des unités plus courtes que les chaînes hexyles utilisées ici. Il est important de rappeler que la synthèse des **para-** et **méta-IDT(=C(CN)₂)₂** à chaînes dodécyles plus longues que les chaînes hexyles a été faite au cours de cette thèse et que ces deux molécules ont été utilisées comme couche actives en OFET. Malheureusement, les dispositifs électroniques n'ont pas fonctionné, la mobilité des électrons n'a pas pu être mesurée indiquant l'importance de la nature des unités alkyles des dérivés sur l'organisation moléculaire conduisant à un transfert de charge plus ou moins efficace. Le choix de chaînes plus courtes est issu de ces premières observations.

* la poursuite de la fabrication des dispositifs OFETs sur substrat souple et des études en stabilité mécanique

* le choix des couches intermédiaires permettant d'améliorer l'organisation de l'OSC sur les électrodes est aussi à prendre en considération de façon individuelle. On a pu montrer dans ces travaux de thèse que le DABT était le mieux adapté pour le *para*-IDT(=C(CN)₂)₂ à chaîne hexyle, un autre substrat utilisé dans la SAM sera peut-être mieux adapté aux matériaux à chaînes plus courtes.

Le chapitre 3 concerne la synthèse et les études physicochimiques de quatre nouveaux composés d'architecture « 3π-2spiro » à système π central *para*- ou *méta*-indacénodithiophène, *para*-DSF-IDT, *méta*-DSF-IDT, *para*-DSPA-IDT et *méta*-DSPA-IDT. Le but de ces travaux était d'étudier les propriétés intrinsèques du corps *méta*-indacénodithiophène et d'étudier ce qu'entraînait une modification du pont sur les propriétés de l'ensemble de ces dérivés.

La comparaison des propriétés physicochimiques de ces 4 nouveaux SCO à ceux de leurs analogues à cœur dihydroindénofluorènes (DHIF) préparés précédemment dans l'équipe nous a permis de mettre en évidence l'influence de la nature et de la géométrie des différents systèmes π associés dans ces molécules sur leurs différentes propriétés thermiques, optiques, électroniques... Les principales propriétés physicochimiques des 4 nouveaux composés d'architecture 3π-2spiro ont été résumées dans le Tableau 16.

Ici encore, on notera que les niveaux des HOMO, obtenues par les mesures électrochimiques, des dérivés *para* sont moins profonds que ceux de leurs isomères *méta* confirmant que la première oxydation a lieu sur le cœur IDT pour les deux séries de molécules et que la restriction de conjugaison apportées par la géométrie du corps central IDT en passant de l'isomère *para* à l'isomère *méta* entraîne un approfondissement de la HOMO (-5,10/-5,30 eV pour les dérivés *para*- et *méta*-DSF-IDT et -5,17/-5,28 eV pour les dérivés *para*- et *méta*-DSPA-IDT).

Une étude plus fine des oxydations successives et de leurs intensités respectives a permis de montrer que pour les dérivés DSF-IDT, les deux premières oxydations isoélectroniques conduisent au radical-cation puis au dication du corps IDT et que la troisième oxydation à plus haut potentiel implique l'oxydation des unités fluorènes. En revanche pour les dérivés DSPA-IDT, l'oxydation des unités phénylacridine se situe dans un domaine de potentiel proche de celle du cœur IDT. L'observation du rapport des intensités des 3 premières vagues d'oxydation (1/2/1 pour le *para*-DSPA-IDT et 2/1/1 pour le *méta*-DSPA-IDT), nous a conduit à conclure que pour l'isomère *para* les 3 oxydations successives conduisent au radical-cation du système π *para*-IDT central, puis aux radicaux-cations des deux systèmes π phénylacridine externes et enfin au dication du système π *para*-IDT. Ces quatre oxydations étant réversibles à l'échelle de la voltammétrie cyclique, l'espèce hautement chargée *para*-(SPA⁽⁺⁾)₂-IDT²⁺ est une espèce stable. En revanche, pour le *méta*-DSPA-IDT, la première oxydation biélectronique conduit à oxyder à la fois le cœur central *méta*-IDT et une unité phénylacridine, suivie de l'oxydation de la seconde unité phénylacridine et enfin de la formation du dication du corps central *méta*-IDT. Là encore les trois vagues d'oxydation étant réversibles, la molécule chargée *méta*-(SPA⁽⁺⁾)₂-IDT²⁺ est une espèce stable.

A partir des études électrochimiques, il a également été possible de mettre en évidence la polymérisation anodique des deux dérivés DSF-IDT induite par des couplages carbone-carbone provenant uniquement des systèmes π externes (unités fluorènes). De façon singulière, les polymères obtenus avec chacun des isomères ont une réponse électrochimique différente, avec la HOMO du polymère issu du *para*-DSF-IDT (-5.50 eV) moins profonde que celle du polymère issu du *méta*-DSF-IDT (-5.65 eV), mais suivant la même tendance que celle mesurée entre les monomères de départ (-5.10 & -5.30 eV pour le *para*- et le *méta*-DSF-IDT).

Une autre observation singulière concernant l'électropolymérisation, est la variation des HOMO des polymères qui est plus profonde que celle de leur monomère respectif. Cette tendance n'est pas classique, puisque généralement la tendance est $\text{HOMO}^{\text{monomère}} < \text{HOMO}^{\text{dimère}} < \text{HOMO}^{\text{trimère}} < \text{HOMO}^{\text{polymère}}$ en raison de l'extension de conjugaison. Dans le cas des composés **DSF-IDT**, les couplages entre les unités fluorène conduisent à la formation de dimères, de trimères voire de polymères de fluorène, dont les HOMO ont été évaluées précédemment à -5.55, -5.49 et -5.45 eV respectivement et sont donc similaires à celle des poly(*para*-**DSF-IDT**) et poly(*méta*-**DSF-IDT**).

Tableau 16 : Principales propriétés photophysiques, électrochimiques et théoriques des dérivés **[1,2-b]-DSF-IF**, **[2,1-b]-DSF-IF**, **para-DSF-IDT** et **méta-DSF-IDT**

	<i>para</i> - DSF-IDT	<i>méta</i> - DSF-IDT	<i>para</i> - DSF-IDT	<i>méta</i> - DSF-IDT
$\lambda_{\text{ABS}}^{\text{a}}$ (nm) ($\times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	342, 359, 377	349, 357(sh), 367	266 (5,41), 340 (2,45), 357 (4,42), 376 (4,36)	261 (5,11), 273 (4,38), 293 (4,97), 304 (6,16), 321 (2,16), 345 (2,32), 363 (2,15)
$\lambda_{\text{ABS}}^{\text{b}}$ (film mince, nm)	363, 382	353, 371	383	368
$\lambda_{\text{EM}}^{\text{a}}$ (solution, nm)	384, 405, 427(sh)	369, 410(sh)	383, 403	365, 373, 380
Rendement quantique $\Phi^{\text{a,c}}$	0,34	0,55	0,26	0,33
$\lambda_{\text{EM}}^{\text{b}}$ (film mince, nm)	391, 410	377, 384, 394	388, 412, 440, 460	372, 391, 419, 480
HOMO ^{el} /LUMO ^{el} / ΔE^{el} (eV) ^d	-5,17/-2,2/2,97	-5,28/-1,93/3,35	-5,10/-2,09/3,01	-5,30/-1,92/3,38
ΔE^{Opt} (eV) ^e	3,20	3,32	3,21	3,36
E_{T} (eV)	2,10 ^g	2,35 ^g	2,12 ^g	2,35 ^g
HOMO ^{théo} /LUMO ^{théo} / $\Delta E^{\text{théo}}$ (eV)	-4,71/-1,06/3,65	-4,82/-0,82/4,00	-5,11/-1,47/3,64	-5,23/-1,27/3,96
Td (°C)	351	370	323	339

a : dans le cyclohexane, b : en film mince c : calculé par rapport à une solution standard de sulfate de quinine dans le H₂SO₄ 1N ($\Phi=0.546$), d : à partir des potentiels de seuil, e : à partir des spectres UV-vis enregistrés dans le cyclohexane, f : calculé à partir de la première transition de phosphorescence observée dans une matrice gelée de méthylcyclohexane/2-méthylpentane (1/1) at 77K, g : calculé à partir de la première transition de phosphorescence observée dans une matrice gelée de 2-méthylTHF

Les propriétés optiques des deux séries de molécules en solution sont résumées sur la Figure 146. Ces propriétés optiques sont similaires, avec l'absorption des dérivés *méta* décalée d'une dizaine de nanomètres vers les faibles longueurs d'onde en accord avec la plus faible conjugaison des composés *méta* par rapport aux composés *para*.

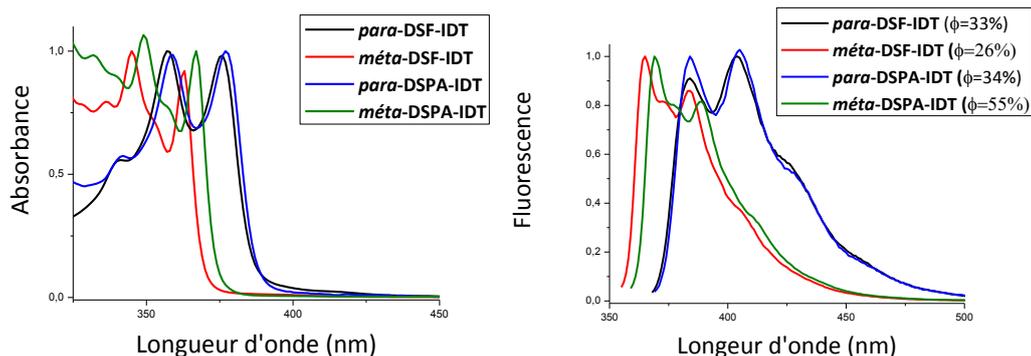


Figure 146 : Comparaison des spectres d'absorption (à gauche) et d'émission (à droite) des isomères de **DSF-IDT** et de **DSPA-IDT**.

Concernant l'émission, les quatre molécules présentent des spectres structurés images de leur spectres d'absorption et présentant de faible déplacement de Stokes. Pour chaque famille l'isomère *méta* présente un rendement d'émission plus élevé que l'isomère *para* et, de façon singulière, les rendements d'émission sont plus élevés pour les molécules **DSPA-IDT** que pour les molécules **DSF-IDT**.

Les niveaux d'état triplet des 4 molécules sont de l'ordre de 2.1 eV pour les isomères *para* et de 2.35 eV pour les isomères *méta*.

Par manque de temps, ces nouvelles molécules n'ont pas pu être testées en dispositifs OLED ou PhOLED. Concernant ces composés d'architecture 3π -2spiro, la poursuite des travaux concernera donc la fabrication et la caractérisation de ces dispositifs. Tous les matériaux ayant un E_T de l'ordre de 2.1/2.35 eV ils pourront être utilisés comme matrice hôte pour des dopants phosphorescents rouge.

En conclusion finale, les travaux que j'ai effectués au cours de ces trois années de thèse tant à l'ISCR qu'à l'IETR ont été pour moi l'occasion de développer des compétences pluridisciplinaires, dans les domaines de la chimie et de l'électronique.

A l'ISCR, j'ai ainsi eu l'occasion de développer mes compétences en chimie, tant au niveau de la synthèse organique que d'une grande variété de techniques de caractérisation physicochimique. J'ai de plus développé mes connaissances sur les semi-conducteurs de type n et les stratégies de design moléculaire menant à l'amélioration de leurs performances électriques.

A l'IETR, j'ai été formé à la manipulation en salle blanche ainsi qu'aux différents procédés techniques nécessaires à la fabrication des OFETs, et notamment la photolithographie et l'utilisation d'aligneurs semi-automatiques. J'ai également acquis des connaissances dans le domaine de l'électronique, via la caractérisation électrique des OFETs et de la physique des semi-conducteurs et de leurs propriétés de transport de charge. Tout ceci m'a permis de mettre en place un plan d'expériences afin d'améliorer les performances des OFETs que j'ai fabriqué.

J'ai donc eu l'occasion, en réalisant ma thèse entre l'ISCR et l'IETR de réaliser l'ensemble des travaux de recherche lié à la fabrication d'OFETs de type n, du design des SCOs utilisés à leur synthèse et leur caractérisation, jusqu'à la fabrication et la caractérisation des OFETs et l'optimisation de leur architecture. Cette maîtrise de l'ensemble de ces savoirs et techniques multidisciplinaires me permet ainsi d'avoir une vision d'ensemble des étapes nécessaires à la réalisation d'OFETs de type n de hautes performances et d'être autonome sur chacune d'entre elles.

Annexes

Experimental procedures

Synthesis:

All manipulations of oxygen- and moisture-sensitive materials were conducted with a standard Schlenk technique. Commercially available reagents and solvents were used without further purification other than those detailed below. THF was distilled from sodium/benzophenone prior to use. Light petroleum refers to the fraction with boiling point 40-60°C. 2.5M solution of n-BuLi in hexane was purchased from Sigma Aldrich. Reactions were stirred magnetically, unless otherwise indicated. Analytical thin layer chromatography was carried out using aluminum backed plates coated with Merck Kieselgel 60 GF254 and visualized under UV light (at 254 and 360 nm). Chromatography was carried out using Teledyne Isco CombiFlash® Rf 400 (UV detection 200-360nm), over standard silica cartridges (Redisep® Isco, or Puriflash® columns Interchim). ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded using Bruker 300 MHz instruments (¹H frequency, corresponding ¹³C frequency: 75 MHz); chemical shifts were recorded in ppm and J values in Hz. In the ¹³C NMR spectra, signals corresponding to C, CH, CH₂ or CH₃ groups, assigned from DEPT, are noted, all others are C. The residual signals for the NMR solvents are: CD₂Cl₂; 5.32 ppm for the proton and 53.80 ppm for the carbon, DMSO-D₆; 2.45 ppm for the proton and 40.42 ppm for the carbon, Tetrachloroethane-D₂; 6.00 ppm for the proton and 73.78 ppm for the carbon. The following abbreviations have been used for the NMR assignment: s for singlet, d for doublet, t for triplet and m for multiplet. High resolution mass spectra were recorded at the Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO-Rennes) on Maxis 4G.

Electrochemical studies:

All electrochemical experiments were performed under an argon atmosphere, using a Pt disk electrode (diameter 1 mm), the counter electrode was a vitreous carbon rod and the reference electrode was either a "first type" electrode Ag/Ag⁺ when working in dichloromethane (silver wire in a 0.1 M AgNO₃ solution in CH₃CN) or a "second type" electrode Ag/AgI, I⁻ when working in DMF (silver wire coated by a AgI layer that means a silver wire in a 0.1 M Bu₄NI solution in DMF). Ferrocene was added to the electrolytic solution at the end of a series of experiments. The ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple served as internal standard. The three electrode cell was connected to a PAR Model 273 potentiostat/galvanostat (PAR, EG&G, USA) monitored with the ECHEM Software. Activated Al₂O₃ was added in the electrolytic solution to remove excess moisture. For a further comparison of the electrochemical and optical properties, all potentials are referred to the SCE electrode that was calibrated at 0.405 V vs. Fc/Fc⁺ system. Following the work of Jenekhe, we estimated the electron affinity (EA) or lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the ionization potential (IP) or highest occupied molecular orbital (HOMO) from the redox data.¹ Indeed, the LUMO level was calculated as: LUMO (eV) = -[E_{onset}^{red} (vs SCE) + 4.4] and the HOMO level as: HOMO (eV) = -[E_{onset}^{ox} (vs SCE) + 4.4], based on an SCE energy level of 4.4 eV relative to the vacuum. The electrochemical gap was calculated from : $\Delta E^{el} = |HOMO-LUMO|$ (in eV).

Molecular modeling :

Full geometry optimization with Density functional theory (DFT)^{2,3} and Time-Dependent Density Functional Theory (TD-DFT) calculations were performed with the hybrid Becke-3 parameter exchange⁴⁻⁶ functional and the Lee-Yang-Parr non-local correlation functional⁷ (B3LYP) implemented in the Gaussian 09 (Revision B.01) program suite⁸ using the default convergence criterion implemented in the program. The figures were generated with GaussView 5.0. DFT and TD-DFT calculations at the B3LYP/6-311+g(d,p) (or at the B3LYP/6-31g when indicated) level of theory, in their respective optimized singlet state, infrared spectra were calculated on the final geometry to ascertain that a minimum was obtained *i.e.* no negative frequency). Calculations were carried out at the Centre

Experimental procedures

Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) in Montpellier under project c2016085032.

Spectroscopic studies:

Cyclohexane (AnalaR NORMAPUR, VWR), THF (AnalaR NORMAPUR, VWR), 2-methyltetrahydrofuran (analytical grade, Sigma Aldrich), 1N solution of sulfuric acid in water (Standard solution, Alfa Aesar), and quinine sulfate dihydrate (99+% ACROS organics) were used without further purification.

UV-visible spectra were recorded using an UV-Visible spectrophotometer SHIMADZU UV-1605. The energy gap was calculated from the absorption edge of the UV-vis absorption spectra in solution in cyclohexane, using the formula $\Delta E^{\text{opt}} \text{ (eV)} = hc/\lambda$, λ being the absorption edge (in meter). With $h = 6.62606 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ($1 \text{ eV} = 1.60217 \times 10^{-19} \text{ J}$) and $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, this equation may be simplified as: $\Delta E^{\text{opt}} \text{ (eV)} = 1239.84/\lambda$ (in nm). Molar attenuation coefficients (ϵ) were calculated from the gradients extracted from the plots of absorbance vs concentration with five solutions of different concentrations for each sample.

$$A = \epsilon \times l \times C$$

Above, l and C refer respectively to the pathlength and the sample concentration.

Emission spectra were recorded with a HORIBA Scientific Fluoromax-4 equipped with a Xenon lamp.

Quantum yields in solution (ϕ_{sol}) were calculated relative to quinine sulfate ($\phi_{\text{ref}} = 0.546$ in H_2SO_4 1N). ϕ_{sol} was determined according to the following equation,

$$\phi_{\text{sol}} = \phi_{\text{ref}} \times \frac{(\text{Grad}_s)}{(\text{Grad}_r)} \times \left(\frac{\eta_s}{\eta_r}\right)^2$$

where subscripts s and r refer respectively to the sample and reference, Grad is the gradient from the plot of integrated fluorescence intensity vs absorbance, η is the refracting index of the solvent ($\eta_s = 1.426$ for cyclohexane). Five solutions of different concentration ($A < 0.1$) of the sample and five solutions of the reference (quinine sulfate) were prepared. The integrated area of the fluorescence peak was plotted against the absorbance at the excitation wavelength for both the sample and reference. The gradients of these plots were then injected in the equation to calculate the reported quantum yield value for the sample.

Thin films were prepared by spin-coating ca 300 μL of a THF solution (1 mg/mL) on a sapphire plate (10 mm x 10 mm) at 2500 tr/min on a Süss+MicroTec Lab Spin 6/8.

IR spectra were recorded on a Bruker Vertex 7 0 using a diamond crystal MIRacle ATR (Pike).

Thermal analysis:

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) was carried out at $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from 0 to 600°C under nitrogen atmosphere. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out by using NETZSCH DSC 200 F3 instrument equipped with an intracooler. DSC traces were measured at $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 2 heating/cooling cycles were successively carried out. Alternatively, the TGA measurements were carried out with a Q50 apparatus of TA Instruments, at a scanning rate of 5°C min^{-1} and with air as

Experimental procedures

purge gas. The transition temperatures and enthalpies were measured by differential scanning calorimetry (DSC) with a TA Instruments DSC-Q1000 instrument operated at a scanning rates of 1 to 5 °C min⁻¹ on heating and on cooling.

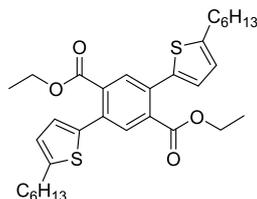
Self-organization properties:

The SAXS patterns were recorded with a linear monochromatic Cu K α 1 beam ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) obtained using a sealed-tube generator (600 W) equipped with a bent quartz monochromator. Patterns were recorded with a curved Inel CPS 120 counter gas-filled detector linked to a data acquisition computer; periodicities up to 70 \AA can be measured, and the sample temperature controlled to within $\pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ from 20 to 200 $^\circ\text{C}$. The crude powder was filled in Lindemann capillaries of 1 mm diameter and 10 μm wall thickness and exposure times were varied from 1 to 24 h. The optical textures of the mesophases were studied with a Leitz polarizing microscope (POM) equipped with a Mettler FP82 hot-stage and an FP80 central processor.

X-Ray:

The structure was solved by direct methods using the SIR97 program,⁹ and then refined with fullmatrix least-square methods based on F2 (SHELXL-97)¹⁰ with the aid of the WINGX program.¹¹ All non hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions.

diethyl 2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)terephthalate

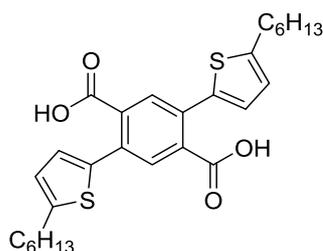


Into a Schlenk tube containing anhydrous DMF (160 mL) was added diethyl 2,5-dibromoisophthalate (2.45 g, 6.5 mmol, 1 eq), 2-(tri-*n*-butyl-stannyl)-5-hexylthiophene (8.00 g, 17.5 mmol, 2.7 eq) and Pd(PPh₃)₄ (245 mg, 0.3 mmol, 0.05 eq). The mixture was stirred at 120 °C under argon for 48 h. After the mixture was cooled to room temperature, water (200 mL) was added, and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 150 mL). The combined organic layers were washed with water (3 x 200 mL), brine (1 x 200 mL), dried over MgSO₄ and evaporated using a rotary evaporator. The product was purified by flash chromatography with petroleum ether/CH₂Cl₂ (3/1 v/v) as eluent to afford the product as an oil in a yield of 92% (3.28 g, 5.9 mmol).

M.p. N/A, ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.71 (s, 2H), 6.90 (d, $J = 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.76 (dd, $J = 3.5, 1.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.23 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 4H), 2.94 – 2.68 (m, 4H), 1.70 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 4H), 1.48 – 1.25 (m, 12H), 1.19 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 6H), 0.90 (td, $J = 6.0, 5.2, 2.1 \text{ Hz}$, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 167.85, 147.66, 137.65, 133.76, 132.91, 131.13 (CH), 126.61 (CH), 124.57 (CH), 61.60 (CH₂), 31.74 (CH₂), 31.58 (CH₂), 30.08 (CH₂), 28.79 (CH₂), 22.61 (CH₂), 13.70 (CH₃), 13.65 (CH₃). HRMS: calculated for C₃₂H₄₂O₄S₂: 554.2519, found: 554.2522 [M⁺], IR (ATR, cm⁻¹): $\nu = 457, 530, 536, 619, 669, 692, 721, 804, 841, 899, 927, 999, 1045, 1105, 1169, 1234, 1255, 1278, 1379, 1463, 1558, 1580, 1718, 2340, 2361, 2580, 2617, 2660, 2723, 2854, 2924, 2953, 3196$

Experimental procedures

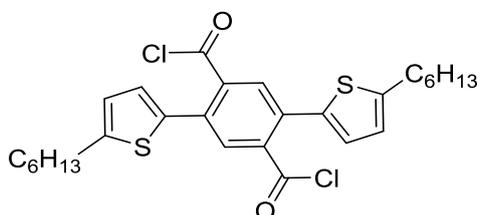
2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)benzene-1,4-dicarboxylic acid



Diethyl 2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)benzene-1,4-dicarboxylate (3.28 g, 5.91 mmol, 1eq) and sodium hydroxide (950 mg, 23.7 mmol, 4 eq) were suspended in a mixture of ethanol (120 mL) and water (20 mL). The mixture was stirred at reflux overnight. About half of the solvent was evaporated before HCl 1N (100mL) was added. The precipitate formed by the addition of HCl was filtrated, washed with water, and dried in the oven at 80°C, to afford a bright yellow solid in a yield of 99% (2.960 g, 5.90 mmol).

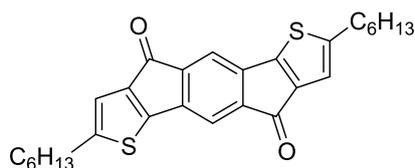
M.P.155-156°C, ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 13.34 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.05 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.91 – 6.66 (m, 2H), 2.81 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.64 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.55 – 1.26 (m, 12H), 1.08 – 0.76 (m, 6H), ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 169.39, 147.28, 137.45, 134.62, 131.58, 130.13 (CH), 127.20 (CH), 125.69 (CH), 31.52 (CH $_2$), 31.40 (CH $_2$), 29.81 (CH $_2$), 28.62 (CH $_2$), 22.47 (CH $_2$), 14.39 (CH $_3$), HRMS: calculated for C $_{28}$ H $_{34}$ O $_4$ S $_2$: 498.1893, Found: 498.189 [M $^+$], IR (ATR, cm $^{-1}$): ν =403, 424, 449, 480, 522, 544, 569, 613, 635, 671, 723, 779, 787, 862, 887, 914, 962, 1010, 1051, 1124, 1209, 1238, 1288, 1317, 1400, 1427, 1464, 1502, 1685, 2524, 2634, 2856, 2923, 2962, 3070

2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)terephthaloyl dichloride



2,5-bis(5-hexylthiophen-2-yl)benzene-1,4-dicarboxylic acid (2.30 g, 4.6 mmol, 1eq) and oxalyl chloride (6.20 g, 49 mmol, 10.6 eq) were suspended in dry CH $_2$ Cl $_2$ (120 mL) with several drop of DMF and the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was evaporated under vacuum to obtain the crude acid dichloride which was used for the next step without further purification

2,7-dihexyl-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']bisthiophene-4,9-dione



Para-IDT(=O) $_2$

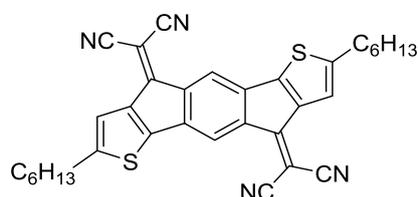
Aluminium chloride (1.850 g, 13.8 mmol, 3.0 eq) was suspended in dry CH $_2$ Cl $_2$ (15 mL) and cooled at 0°C. The corresponding acid dichloride was dissolved in CH $_2$ Cl $_2$ (15 mL) and the mixture was

Experimental procedures

cooled at 0°C. The latter was slowly added to the aluminium chloride in CH₂Cl₂ at 0°C and stirred for 20 min at this temperature then overnight at room temperature. Water with 1M HCl were added and the product was extracted with CH₂Cl₂. The organic phase was dried over MgSO₄ and evaporated and the product was reprecipitated in a mixture composed of the minimum amount of CH₂Cl₂ in MeOH, giving a blue powder of **para-IDT(=O)₂** in a yield of 81% (1.725g, 3.73 mmol)

M.P.: 166-167°C (MeOH/CH₂Cl₂), ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.06 (s, 2H), 6.78 – 6.74 (m, 2H), 2.84 – 2.72 (m, 4H), 1.74 – 1.61 (m, 4H), 1.39 – 1.27 (m, 12H), 0.96 – 0.83 (m, 6H), ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 186.13, 155.90, 151.86, 140.74, 139.84, 139.79, 117.82 (CH), 113.70 (CH), 31.47 (CH₂), 31.28 (CH₂), 30.53 (CH₂), 28.60 (CH₂), 22.55 (CH₂), 13.81 (CH₃), HRMS calculated for C₂₈H₃₁O₂S₂: 463.17655, Found: 463.1769 [M+H]⁺, Elemental analysis calculated for C₂₈H₃₀O₂S₂: C, 72.69%; H, 6.54%, O, 6.92%, S, 13.86%. Found: C, 72.68%; H, 6.52%, O, 6.95 %, S, 13.68% IR (ATR, cm⁻¹): ν=418, 442, 486, 561, 571, 596, 673, 723, 771, 814, 833, 862, 883, 916, 945, 976, 997, 1078, 1106, 1126, 1169, 1196, 1230, 1253, 1277, 1317, 1385, 1433, 1466, 1697, 2848, 2916, 2953, 3020, 3080, 3392

2,2'-(2,7-dihexyl-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene--4,9-diylidene)dimalononitrile



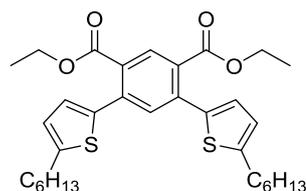
Para-IDT(=C(CN)₂)₂

Para-IDT(=O)₂, (300 mg, 0.65 mmol, 1 eq), malononitrile (171 mg, 2.60 mmol, 4 eq) and pyridine (1.29 g, 16.3 mmol, 25 eq) were dissolved in dry CH₂Cl₂ (35mL) and the mixture was stirred overnight at 30°C. The crude product was filtrated and reprecipitated in the minimum amount of hot chlorobenzene giving a green powder in a yield of 67% (247 mg, 0.42 mmol).

M.P.: N/A, ¹H NMR (300 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-D₂) δ 7.89 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 2.89 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.91 – 1.67 (m, 4H), 1.48 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 1.41 (d, J = 6.7 Hz, 10H), 1.12 – 0.88 (m, 6H), ¹³C NMR (75 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-D₂) δ: 155.65, 152.79, 150.66, 140.15, 139.40, 137.85, 119.62, 116.72, 112.71, 112.44, 31.20, 30.98, 30.67, 28.38, 22.25, 13.76., HRMS calculated for C₃₄ H₃₁ N₄ S₂: 559.19902, Found: 559.1995 [M+H]⁺, Elemental analysis calculated for C₃₄H₃₀N₄S₂: C, 73.09%; H, 5.41%, N, 10.03%, S, 11.48%. Found: C, 72.10%, H, 5.22%, N, 9.83%, S, 11.50%, IR (ATR, cm⁻¹): ν =403, 422, 434, 446, 469, 490, 526, 592, 663, 682, 692, 723, 739, 766, 793, 835, 890, 906, 1003, 1038, 1115, 1128, 1174, 1223, 1255, 1292, 1323, 1381, 1433, 1458, 1583, 1670, 1805, 2226, 2846, 2920, 2951, 3088.

Experimental procedures

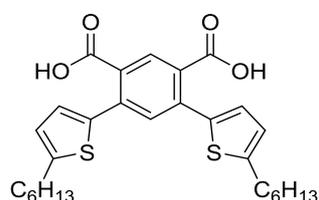
diethyl 4,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)isophthalate



Into a Schlenk tube containing anhydrous DMF (35 mL) was added diethyl 4,6-dibromoisophthalate (2.07g, 5.5 mmol, 1eq), 2-(tri-*n*-butyl-stannyl)-5-hexylthiophene (5.74g, 12.5mmol, 2.3 eq) and Pd(PPh₃)₄ (315 mg, 0.273 mmol, 0.05 eq). The mixture was stirred at 120°C under argon for 48 h. After the mixture was cooled to room temperature, water (150 mL) was added, and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL). The combined organic layers were washed with water (3 x 200 mL), brine (1 x 200 mL), dried over MgSO₄ and evaporated using a rotary evaporator. The product was purified by flash chromatography with petroleum ether/CH₂Cl₂ (3/1 v/v) as eluent to afford **2** as an oil in a yield of 85% (2.57g, 4.5 mmol).

M.p. N/A, ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ: 7.96 (d, J=0.46, 1H), 7.56 (s, 1H), 6.92 (d, J = 3.52 Hz, 2H), 6.76 (d, J=3.58, 2H), 4.23 (q, J = 7.14, 7.14, 7.15 Hz, 4H), 2.92 – 2.73 (m, 4H), 1.84 – 1.60 (m, 4H), 1.51 – 1.27 (m, 6H), 1.20 (t, J = 7.1 Hz, 12H), 1.04 – 0.77 (m, 6H), ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ: 167.63, 147.94, 137.78, 136.59, 132.81 (CH), 130.63 (CH), 130.32, 126.88 (CH), 124.51 (CH), 61.44 (CH₂), 31.68 (CH₂), 31.53 (CH₂), 30.06 (CH₂), 28.75 (CH₂), 22.55 (CH₂), 13.79 (CH₃), 13.6 (CH₃), HRMS calculated for C₃₂H₄₂O₄NaS₂: 577.24167, Found: 577.2423 [M+Na]⁺, IR (ATR, cm⁻¹): ν = 802, 862, 1020, 1090, 1105, 1242, 1282, 1365, 1377, 1448, 1456, 1463, 1600, 1722, 2840, 2867, 2883, 2904, 2921, 2935, 2952, 2966, 2980

4,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)isophthalic acid

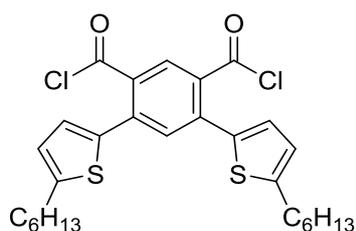


Diethyl 4,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)isophthalate (1.070g, 1.93 mmol, 1eq) and sodium hydroxide (309 mg, 7.72 mmol, 4 eq) were suspended in a mixture of ethanol (60 mL) and water (7 mL). The mixture was stirred at reflux overnight. About half of the solvent was evaporated before HCl 1N (100mL) was added. The precipitate formed by the addition of HCl was filtrated, washed with water, and dried in the oven at 80°C, to afford a light grey solid in a yield of 62% (600 mg, 1.20 mmol).

M.P. 115°C, ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 13.29 (s, 2H), 7.82 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.08 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 6.86 (dd, J = 3.6, 1.0 Hz, 2H), 2.81 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 1.62 (q, J = 7.3 Hz, 4H), 1.40-1.25 (m, 12H), 0.94-0.82 (m, 6H), ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ: 169.15, 147.54, 137.57, 135.12, 131.89 (CH), 131.42, 129.91 (CH), 127.61 (CH), 125.63 (CH), 31.51 (CH₂), 31.39 (CH₂), 29.81 (CH₂), 28.61 (CH₂), 22.46 (CH₂), 14.36 (CH₃), HRMS calculated for C₂₈H₃₃O₄S₂: 497.18258, found: 497.1826 [M-H]⁻, IR (ATR, cm⁻¹): ν = 413, 424, 438, 453, 469, 523, 538, 552, 571, 586, 644, 682, 722, 735, 769, 775, 800, 889, 921, 941, 1022, 1077, 1086, 1122, 1163, 1261, 1301, 1327, 1377, 1418, 1435, 1452, 1464, 1535, 1597, 1678, 1699, 1720, 2827, 2854, 2865, 2871, 2889, 2914, 2933, 2952, 2972, 3222.

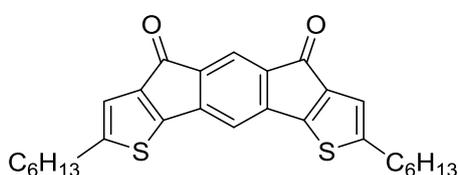
Experimental procedures

4,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)isophthaloyl dichloride



4,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)isophthalic acid (450mg, 0.90 mmol, 1eq) and oxalyl chloride (1.243 g, 9.79 mmol, 10.9 eq) were suspended in dry CH_2Cl_2 (15 mL) with several drop of DMF and the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was evaporated under vacuum to obtain the crude acid dichloride **4** which was used for the next step without further purification.

2,8-dihexyl-s-indaceno[1,2-b:7,6-b']dithiophene-4,6-dione



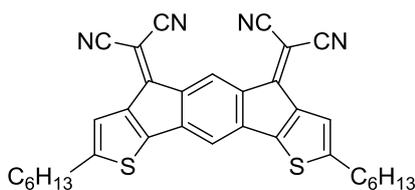
Meta-IDT(=O)₂

Aluminium chloride (341mg, 2.56 mmol, 2.8 eq) was suspended in dry CH_2Cl_2 (15 mL) and cooled at 0°C . 4,6-bis(5-hexylthiophen-2-yl)isophthalic acid dichloride **4** was dissolved in CH_2Cl_2 (15 mL) and the mixture was cooled at 0°C . The latter was slowly added to the aluminium chloride in CH_2Cl_2 at 0°C and stirred for 20 min at this temperature then overnight at room temperature. Water with 1M HCl were added and the product was extracted with CH_2Cl_2 . The organic phase was dried over MgSO_4 and evaporated and the product was reprecipitated in a mixture composed of the minimum amount of CH_2Cl_2 in MeOH. The solid was filtrated and dried under vacuum, giving a brown powder of **meta-IDT(=O)₂** in a yield of 86% (360 mg, 0.78 mmol).

M.p. 141°C (DCM/MeOH), ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2) δ : 7.32 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 6.84 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 6.82 – 6.80 (m, 2H), 2.81 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.75 – 1.64 (m, 4H), 1.46 – 1.22 (m, 12H), 0.89 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H), ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 186.10, 154.03, 153.86, 146.85, 143.25, 134.28, 118.58 (CH), 118.11 (CH), 110.65 (CH), 31.90 (CH_2), 31.73 (CH_2), 31.08 (CH_2), 29.03 (CH_2), 22.98 (CH_2), 14.23 (CH_3), HRMS calculated for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$: 463.17655, found: 463.1766 $[\text{M}+\text{H}]^+$, Elemental analysis calculated for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$: C, 72.69%; H, 6.54%, O, 6.92%, S, 13.86%. Found: C, 72.42%; H, 6.46%, O, 7.06%, S, 13.72%, IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 438, 476, 507, 552, 572, 717, 775, 804, 831, 903, 985, 1003, 1074, 1126, 1169, 1236, 1317, 1369, 1398, 1429, 1456, 1514, 1589, 1693, 1786, 2854, 2926, 2954, 3085$.

Experimental procedures

2,2'-(2,8-dihexyl-s-indaceno[1,2-b:7,6-b']dithiophene-4,6-diylidene)dimalononitrile



Méta-IDT(=C(CN)₂)₂

Meta-IDT(=O)₂, (200mg, 0.43 mmol, 1 eq), malononitrile (84 mg, 1.27 mmol, 2.88 eq) and pyridine (1.96 g, 24.8 mmol, 112.7 eq) were dissolved in dry CH₂Cl₂ (30mL) and the mixture was stirred overnight at 30°C. The crude product was filtrated and reprecipitated in the minimum amount of hot chlorobenzene giving a brown powder in a yield of 82% (203 mg, 0.36 mmol).

M.p. N/A, ¹H NMR (300 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-D₂) δ: 8.77 (s, 1H), 7.41 (d, J = 1.0 Hz, 2H), 7.08 (s, 1H), 2.93 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.78 (q, J = 7.4 Hz, 4H), 1.41 (m, J = 7.5, 3.8 Hz, 12H), 1.03 – 0.93 (m, 6H), ¹³C NMR (75 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-D₂) δ: 155.42, 154.94, 147.90, 144.25, 142.29, 133.05, 122.45, 120.23, 113.07, 112.22, 111.32, 31.20, 31.03, 30.85, 28.41, 22.26, 13.76.; HRMS calculated for C₃₄H₃₀N₄NaS₂ : 581.1804, found: 581.1803 [M+Na]⁺, Elemental analysis calculated for C₃₄H₃₀N₄S₂: C, 73.09%; H, 5.41%, N, 10.03%, S, 11.48%. Found: C, 71.86%; H, 5.31%, N, 9.81%, S, 11.38%, IR (ATR, cm⁻¹): ν = 432, 472, 490, 511, 594, 629, 671, 714, 758, 793, 835, 893, 978, 1036, 1066, 1111, 1134, 1178, 1225, 1240, 1261, 1324, 1376, 1398, 1434, 1461, 1556, 1599, 1668, 1783, 2221, 2846, 2870, 2919, 2950, 3039, 3095

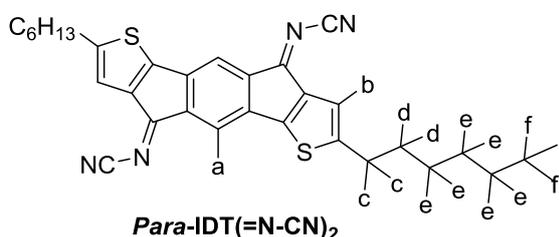
Experimental procedures

General procedure for the synthesis of IDT(=N-CN) compounds

Bis(trimethylsilyl)carbodiimide (0.74 mL, 3.24 mmol, 3.3 eq) was added to a solution of TiCl_4 (0.42 mL, 3.80 mmol, 3.8 eq) dissolved in dry CH_2Cl_2 (16 mL) at 0°C . The resulting mixture was stirred at this temperature for 1h and the corresponding ketone (500 mg, 1.08 mmol, 1 eq) dissolved in CH_2Cl_2 (40 mL) was added. The mixture was allowed to warm up to room temperature overnight. Water was then added (200 mL) and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). The combined organic extracts were rinsed with water (2 x 200 mL), dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure.

The obtained residue was recrystallized from hot CH_2Cl_2 with methanol.

2,2'-(2,7-dihexyl-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']bisthiophene--4,9-diyldiene)cyanamide

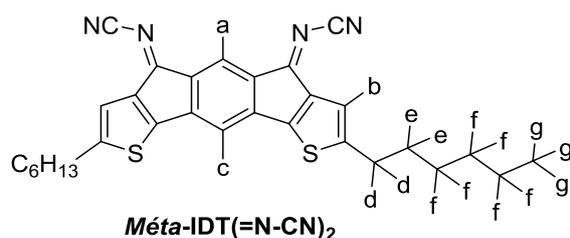


The general procedure was performed with **para-IDT(=O)₂** as the ketone. The recrystallization afforded the product as a grey-green powder in a yield of 57% (319 mg, 0.62 mmol)

M.p. N/A ^1H NMR (300 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane- D_2) δ 7.28 (s, 2H, Ha), 7.23 (s, 2H, Hb), 2.81 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, Hc), 1.69 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H, Hd), 1.35 (qd, $J = 9.4, 7.8, 3.4$ Hz, 12H, He), 0.98 – 0.86 (m, 6H, Hf); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2) δ 154.73 (C), 153.01 (C), 142.85 (C), 138.77 (C), 137.52 (C), 119.50 (CH), 114.95 (C), 114.46 (CH), 31.30 (CH_2), 31.16 (CH_2), 30.54 (CH_2), 28.48 (CH_2), 22.43 (CH_2), 14.04 (CH_3); HRMS calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NaS}_2$: 533.1804, found: 533.1803 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, Elemental analysis calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_2$: C, 70.55%; H, 5.92%; N, 10.97%; S, 12.55%. Found: C, 70.43%; H, 5.90%; N, 10.86%; S, 12.71%. IR (ATR, cm^{-1}): $\nu = 418, 474, 490, 528, 552, 607, 621, 644, 661, 696, 742, 827, 856, 893, 939, 972, 1022, 1055, 1124, 1159, 1226, 1267, 1323, 1377, 1440, 1473, 1589, 1680, 1807, 2175$ (CN), 2850, 2923, 3025, 3064

Experimental procedures

(2,8-dihexyl-s-indaceno[1,2-b:7,6-b']bisthiophene--4,6-diylidene)cyanamide



The general procedure was performed with *meta*-IDT(=O)₂ as the ketone. The recrystallization afforded the product as a brown powder in a yield of 73% (404 mg, 0.79 mmol)

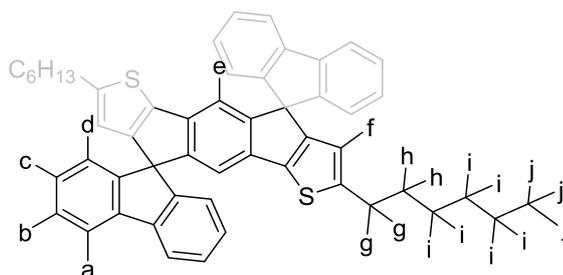
M.p. N/A ¹H NMR (300 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-D₂) δ 7.58 (s, 1H, Ha), 7.33 (s, 2H, Hb), 6.90 (s, 1H, Hc), 2.85 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, Hd), 1.69 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, He), 1.51 – 1.16 (m, 12H, Hf), 1.05 – 0.75 (m, 6H, Hg); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 176.15 (C), 155.03 (C), 151.93 (C), 146.16 (C), 139.34, 135.35 (C), 119.94 (CH), 119.02 (CH), 114.63 (C), 111.76 (CH), 31.30 (CH₂), 31.19 (CH₂), 30.71 (CH₂), 28.50 (CH₂), 22.42 (CH₂), 14.04 (CH₃). HRMS calculated for C₃₀H₃₁N₄S₂: 511.1985 found: 511.1988 [M+H]⁺, Elemental analysis calculated for C₃₀H₃₀N₄S₂: C, 70.55%; H, 5.92%; N, 10.97%; S, 12.55%. Found: C, 70.61%; H, 6.07%; N, 10.71%; S, 12.63%. IR (ATR, cm⁻¹): ν = 418, 430, 474, 491, 540, 567, 604, 621, 642, 698, 719, 741, 827, 854, 889, 939, 1055, 1161, 1184, 1228, 1267, 1323, 1367, 1415, 1446, 1473, 1498, 1589, 2173 (CN), 2852, 2924, 2950

General procedure for the synthesis of DSF-IDT compounds

2-bromobiphenyl (5.33 mmol) was dissolved in dry THF (56 mL) and cooled down to -80°C. A 2.5M hexane solution of *n*-BuLi (2.13 mL, 5.33 mmol) was then added dropwise into the solution at -80°C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for 1h and ketone (0.86 mmol) dissolved in dry THF (160 mL) was then added dropwise and the mixture was allowed to warm up till 20°C overnight. A saturated aqueous solution of ammonium chloride (150 mL) was added and the mixture extracted with ethyl acetate (3 x 150 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure.

The obtained residue was dissolved in dichloromethane (150 mL) and BF₃-etherate (200 μL) were added. The resulting mixture was stirred at reflux for 1h30. The solvent was then evaporated and the compound purified by flash chromatography on silica gel, eluting with a mixture of dichloromethane in petroleum ether.

2',7'-dihexyldispiro[fluorene-9,4'-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-9',9''-fluorene]

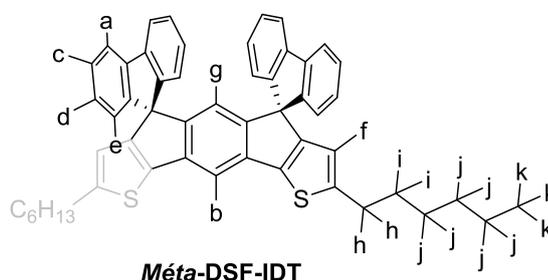


Experimental procedures

The general procedure was performed with *para*-IDT(=O)₂ as the ketone. Recrystallization was performed in a mixture of chloroform in methanol to give a pale orange solid in a yield of 68% (430 mg, 0.58 mmol)

M.p. N/A ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.89 (dt, *J* = 7.6, 1.0 Hz, 4H), 7.41 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 4H), 7.18 (td, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 4H), 6.84 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 4H), 6.66 (s, 2H), 6.09 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 2.66 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.54 (d, *J* = 9.2 Hz, 4H), 1.28 – 1.17 (m, 12H), 0.93 – 0.73 (m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 151.89 (C), 151.79 (C), 150.58 (C), 147.94 (C), 142.60 (C), 141.55 (C), 137.59 (C), 128.69 (CH), 128.55 (CH), 124.55 (CH), 120.97 (CH), 118.78 (CH), 114.53 (CH), 64.51 (spiroC), 32.23 (CH₂), 31.74 (CH₂), 29.47 (CH₂), 23.29 (CH₂), 14.54 (CH₃). HRMS calculated for C₅₂H₄₆S₂: 734.3035, found: 734.3043 [M⁺] IR (ATR, cm⁻¹): ν = 418, 422, 460, 482, 501, 515, 592, 619, 658, 678, 741, 835, 862, 1444, 2850, 2925, λ_{abs} [nm] (ε[10⁴ x L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 357 (4.42), 376 (4.36), Φ_{sol} (λ_{exc} [nm]) = 26% (357)

2',8'-dihexyldispiro[fluorene-9,4'-s-indaceno[1,2-*b*:7,6-*b'*]dithiophene-6',9''-fluorene]



The general procedure was performed with *meta*-IDT(=O)₂ as the ketone. Recrystallization was performed in a mixture of chloroform in methanol to give a light yellow solid in a yield of 65% (410 mg, 0.56 mmol)

M.p. 133°C, ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.68 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 4H), 7.59 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 7.26 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 4H), 7.03 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 4H), 6.71 (dt, *J* = 7.6, 0.9 Hz, 4H), 6.02 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 5.86 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H), 2.77 – 2.65 (m, 4H), 1.61 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 1.37 – 1.20 (m, 12H), 0.94 – 0.73 (m, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 153.07 (C), 151.03 (C), 149.03 (C), 147.67 (C), 142.39 (C), 140.86 (C), 140.34 (C), 128.49 (CH), 128.40 (CH), 124.23 (CH), 120.79 (CH), 119.58 (CH), 118.67 (CH), 109.40 (CH), 64.54 (spiroC), 32.29 (CH₂), 32.28 (CH₂), 31.84 (CH₂), 29.58 (CH₂), 23.31 (CH₃). HRMS calculated for C₅₂H₄₆NaS₂: 757.2933, found: 757.293 [M+Na⁺], IR (ATR, cm⁻¹): ν = 418, 474, 501, 620, 638, 681, 734, 769, 827, 854, 1267, 1327, 1444, 1472, 1589, 1608, 2852, 2924, 2954, 3062, λ_{abs} [nm] (ε[10⁴ x L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 345 (2.32), 363 (2.15), Φ_{sol} (λ_{exc} [nm]) = 33% (345)

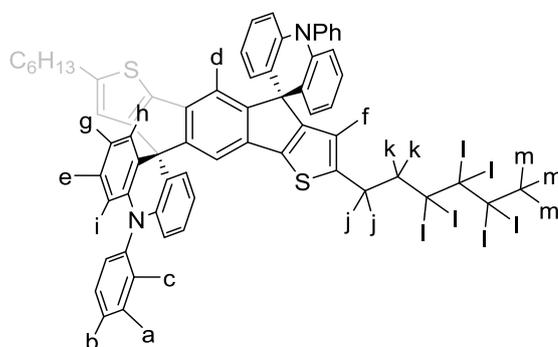
Experimental procedures

General procedure for the synthesis of DSPA-IDT compounds

2-Bromo Triphenylamine (0,975 mmol) was dissolved in dry THF (15 mL) and cooled down to -80°C. A 2.5M hexane solution of n-BuLi (0.39 mL, 0.975 mmol) was then added dropwise into the solution at -80°C. The resulting mixture was stirred at the same temperature for 1h and ketone (0.325 mmol) dissolved in dry THF (25 mL) was then added dropwise and the mixture was allow to warm up till 20°C overnight. Brine (50 mL) was added and the mixture extracted with ethyl acetate (3 x 50 mL). The combined organic extracts were dried over anhydrous magnesium sulfate, filtered and concentrated under reduced pressure.

The obtained residue was dissolved in dichloromethane (40 mL) and BF₃-etherate (500 µL) were added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 1h30. The solvent was then evaporated and the compound purified by flash chromatography on silica gel, eluting with a mixture of dichloromethane in petroleum ether. The compound was later recrystallized from a mixture of CHCl₃ with methanol.

2',7'-dihexyl-10,10''-diphenyl-10H,10''H-dispiro[acridine-9,4'-s-indaceno[1,2-*b*:5,6-*b'*]dithiophene-9',9''-acridine]



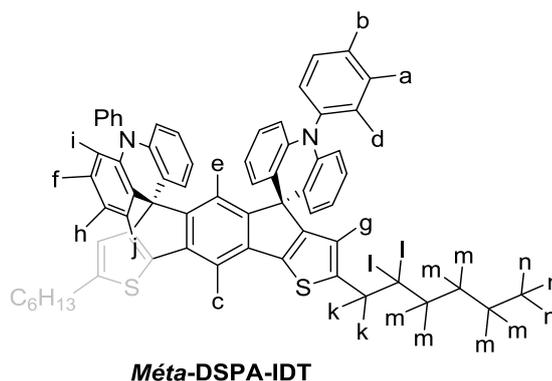
Para-DSPA-IDT

The general procedure was performed with **para-IDT(=O)₂** as the ketone. Recrystallization was performed in a mixture of chloroform in methanol to give a pale orange solid in a yield of 79% (236 mg, 0.26 mmol)

M.p. N/A ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.77 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, Ha), 7.62 (td, *J* = 7.5 Hz, 2H, Hb), 7.57 – 7.50 (m, 4H, Hc), 7.39 (s, 2H, Hd), 6.97 (ddd, *J* = 8.6, 6.8, 2.0 Hz, 4H, He), 6.68 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H, Hf), 6.63 (td, *J* = 7.3, 6.8, 1.1 Hz, 4H, Hg), 6.58 (dd, *J* = 7.7, 2.0 Hz, 4H, Hh), 6.40 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 4H, Hi), 2.84 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, Hj), 1.67 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H, Hk), 1.45 – 1.24 (m, 12H, Hl), 0.99 – 0.74 (m, 6H, Hm). ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 159.57 (C), 158.07 (C), 150.53 (C), 141.67 (C), 140.96 (C), 139.16 (C), 133.54 (C), 131.08 (CH) 131.06 (CH), 128.50 (CH), 127.33 (CH), 126.65 (CH), 123.69 (C), 120.59 (CH), 119.26 (CH), 115.10 (CH), 114.81 (CH), 54.69 (spiroC), 31.54 (CH₂), 31.47 (CH₂), 31.11 (CH₂), 28.67 (CH₂), 22.52 (CH₂), 13.75 (CH₃). HRMS calculated for C₆₄H₅₆N₂S₂: 916.3885, found: 916.3879 [M⁺]. IR (ATR, cm⁻¹): ν = 418, 447, 471, 503, 620, 661, 698, 721, 741, 827, 862, 939, 1056, 1161, 1269, 1328, 1446, 1475, 1589, 2850, 2923, 3029, 3066 λ_{abs} [nm] (ε[10⁴ x L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 264 (2,11), 277 (1,69), 296 (1,40), 342 (1,31), 359 (2,30), 377 (2,35), Φ_{sol} (λ_{exc} [nm]) = 34 (359)

Experimental procedures

2',8'-dihexyl-10,10''-diphenyl-10*H*,10''*H*-dispiro[acridine-9,4'-s-indaceno[1,2-*b*:7,6-*b'*]dithiophene-6',9''-acridine]



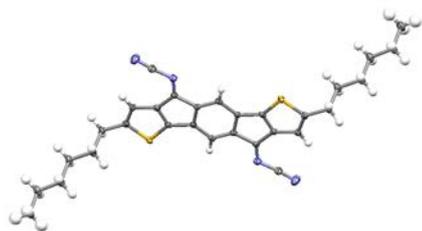
The general procedure was performed with *mé*ta-IDT(=O)₂ as the ketone. Recrystallization was performed in a mixture of chloroform in methanol to give a light yellow solid in a yield of 91% (270 mg, 0.29 mmol)

M.p. N/A ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) 7.73 – 7.62 (m, 4H, Ha), 7.62 – 7.53 (m, 3H, Hb, Hc), 7.42 – 7.34 (m, 4H, Hd), 7.32 (d, *J* = 0.7 Hz, 1H, He), 6.91 (ddd, *J* = 8.6, 6.4, 2.4 Hz, 4H, Hf), 6.71 – 6.67 (m, 2H, Hg), 6.66 – 6.54 (m, 8H, Hh, Hi), 6.34 – 6.25 (m, 4H, Hj), 2.95 – 2.75 (m, 4H, Hk), 1.70 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H, Hl), 1.47 – 1.23 (m, 12H, Hm), 1.01 – 0.85 (m, 6H, Hn); ¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 161.33 (C), 157.07 (C), 150.91 (C), 141.51 (C), 140.91 (C), 137.96 (C), 135.97 (C), 131.09 (CH), 130.91 (CH), 128.32 (CH), 127.15 (CH), 126.93 (CH), 123.36 (CH), 120.33 (CH), 118.82 (CH), 114.5 (CH), 108.61 (CH), 54.81 (spiroC), 31.56 (CH₂), 31.48 (CH₂), 31.15 (CH₂), 28.86 (CH₂), 22.51 (CH₂), 13.76 (CH₃); HRMS calculated for C₆₄H₅₆N₂S₂: 916.3885, found: 916.3878 [M⁺]; IR (ATR, cm⁻¹): ν = 418, 447, 468, 621, 698, 742, 825, 856, 937, 1056, 1161, 1265, 1319, 1446, 1475, 1589, 2850, 2924, 3035, 3068 λ_{abs} [nm] (ε[10⁴ x L.mol⁻¹.cm⁻¹]) = 283 (4,78), 293 (5,83), 304 (6,06), 332 (2,16), 340 (1,97), 349 (2,36), 367 (2,27), Φ_{sol} (λ_{exc} [nm]) = 55 (349)

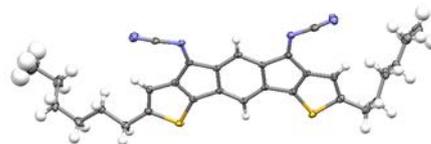
X-Ray

Crystal data and structure refinement for *para*-IDT(=N-CN)₂ and *meta*-IDT(=N-CN)₂

Para-IDT(=N-CN)₂



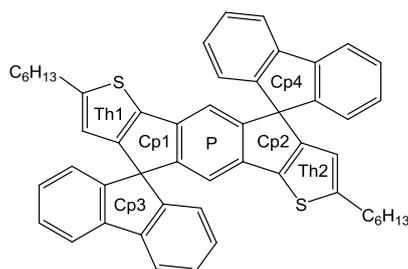
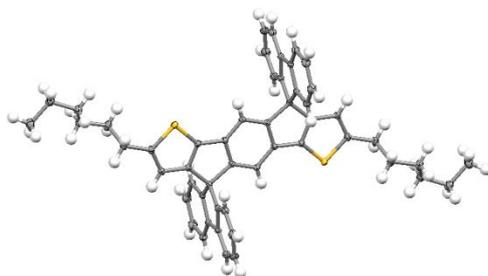
*Mé*ta-IDT(=N-CN)₂



	<i>Para</i> -IDT(=N-CN) ₂		<i>Meta</i> -IDT(=N-CN) ₂	
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S ₂		C ₃₀ H ₃₀ N ₄ S ₂	
Formula weight	510.70		510.70	
Temperature	296(2) K		150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		71.073 pm	
Crystal system	Triclinic		Triclinic	
Space group	P -1		P -1	
Unit cell dimensions	a = 4.8961(4) Å	α = 91.827(3)°	a = 702.93(11) pm	α = 81.078(5)°
	b = 8.3384(7) Å	β = 90.314(3)°	b = 1008.18(13) pm	β = 85.447(6)°
	c = 16.1441(14) Å	γ = 99.320(3)°	c = 1897.2(3) pm	γ = 80.052(5)°
Volume	650.02(9) Å ³		1.3064(3) nm ³	
Z	1		2	
Density (calculated)	1.305 g/cm ³		1.298 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.232 mm ⁻¹		0.231 mm ⁻¹	
F(000)	270		540	
Crystal size	N/A		N/A	
Theta range for data collection	2.477 to 27.507°.		2.176 to 27.499°.	
Index ranges	-4<=h<=6, -10<=k<=8, -15<=l<=20		-9<=h<=9, -11<=k<=13, -24<=l<=24	
Reflections collected	6582		27333	
Independent reflections	2965 [R(int) = 0.0320]		5978 [R(int) = 0.1233]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %		100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2965 / 0 / 164		5978 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F2	1.030		1.051	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0858		R1 = 0.0601, wR2 = 0.1424	
R indices (all data)	R1 = 0.0717, wR2 = 0.0965		R1 = 0.1015, wR2 = 0.1698	
Extinction coefficient	n/a		0.034(5)	
Largest diff. peak and hole	0.340 and -0.307 e.Å ⁻³		0.692 and -0.776 e.Å ⁻³	

X-Ray

Para-DSF-IDT



Empirical formula	C ₅₂ H ₄₆ S ₂	
Formula weight	735.01	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P 42/n	
Unit cell dimensions	a = 2149.19(12) pm	α = 90°
	b = 2149.2 pm	β = 90°
	c = 840.63(6) pm	γ = 90°
Volume	3.8829(5) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.257 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.174 mm ⁻¹	
F(000)	1560	
Crystal size	0.24 x 0.02 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	2.602 to 27.527°.	
Index ranges	-27<=h<=26, -25<=k<=27, -10<=l<=10	
Reflections collected	36295	
Independent reflections	4447 [R(int) = 0.0981]	
Completeness to theta = 25.242°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4447 / 0 / 245	
Goodness-of-fit on F ²	0.989	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1175	
R indices (all data)	R1 = 0.0640, wR2 = 0.1297	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.321 and -0.440 e.Å ⁻³	

Spiro Angle (°) between Cp1 and Cp3	Spiro Angle (°) between Cp2 and Cp4	Angle (°) between P and Th1	Angle (°) between P and Th2
89.5	89.5	3.4	3.4

X-Ray

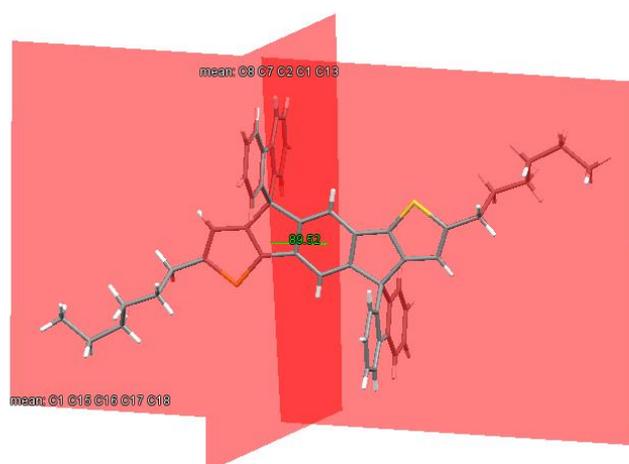


Figure 147: Angle between cycles Cp1 and Cp3: 89.5° in *para*-DSF-IDT

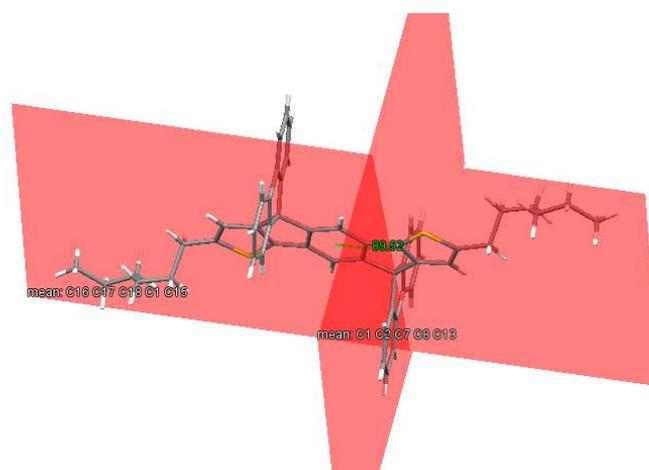


Figure 148: Angles between cycles Cp2 and Cp4: 89.5° in *para*-DSF-IDT

X-Ray

***para*-DSF-IDT**

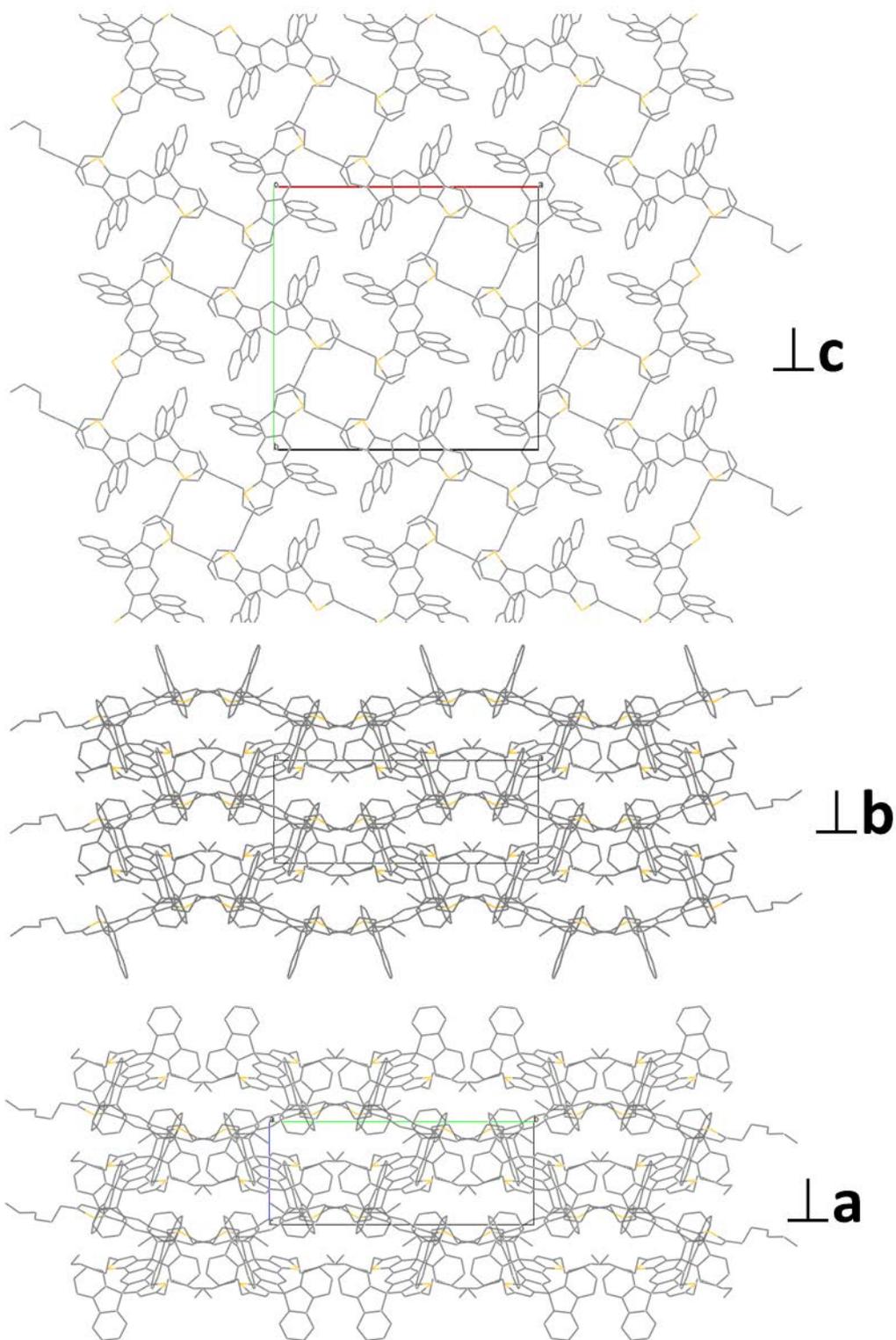


Figure 149: Different packing in *para*-DSF-IDT from X-Ray structures

X-Ray

para-DSF-IDT: top layer

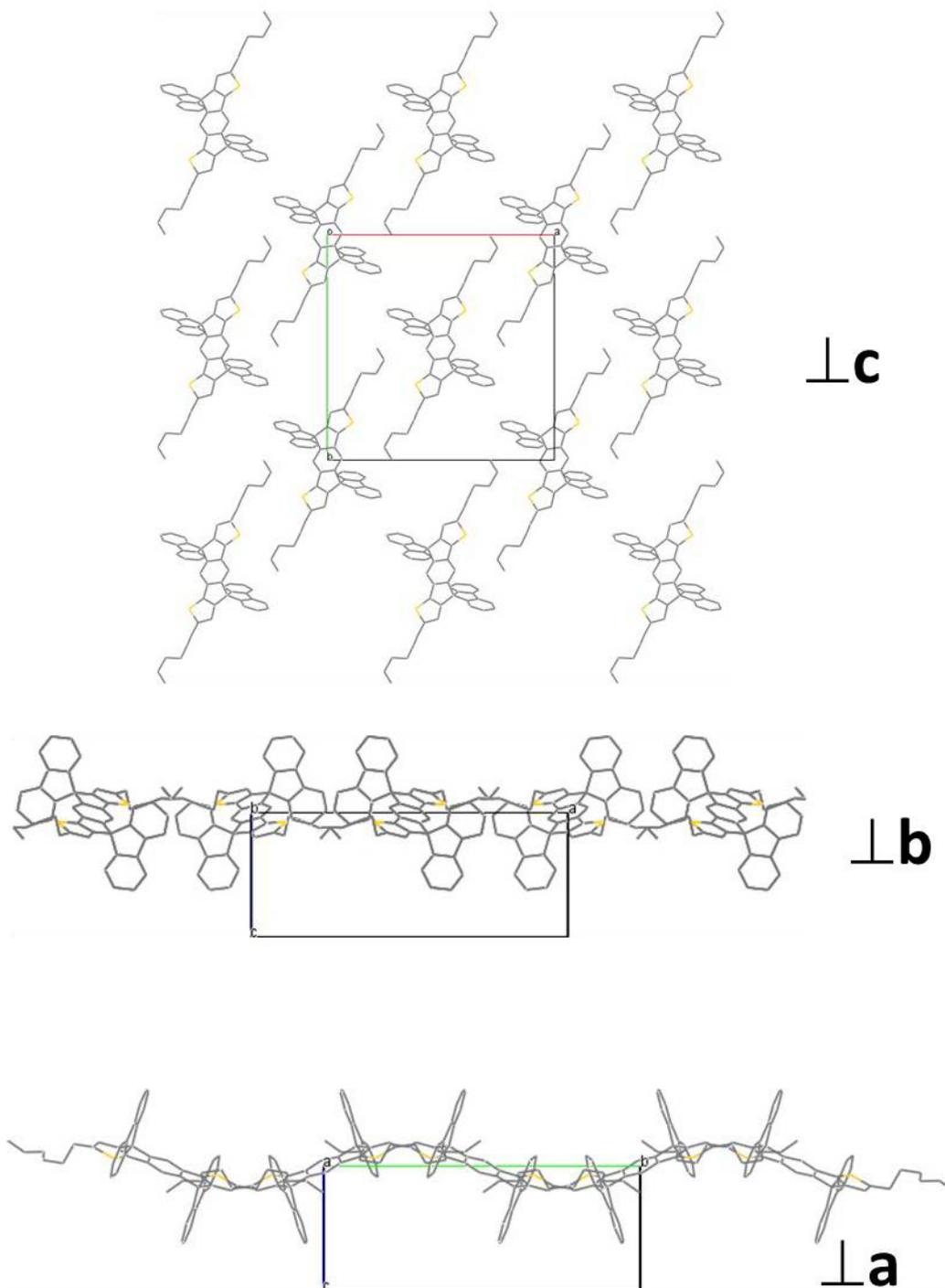


Figure 150: Different packing in *para*-DSF-IDT from X-Ray structures, top layer

X-Ray

para-DSF-IDT: middle layer

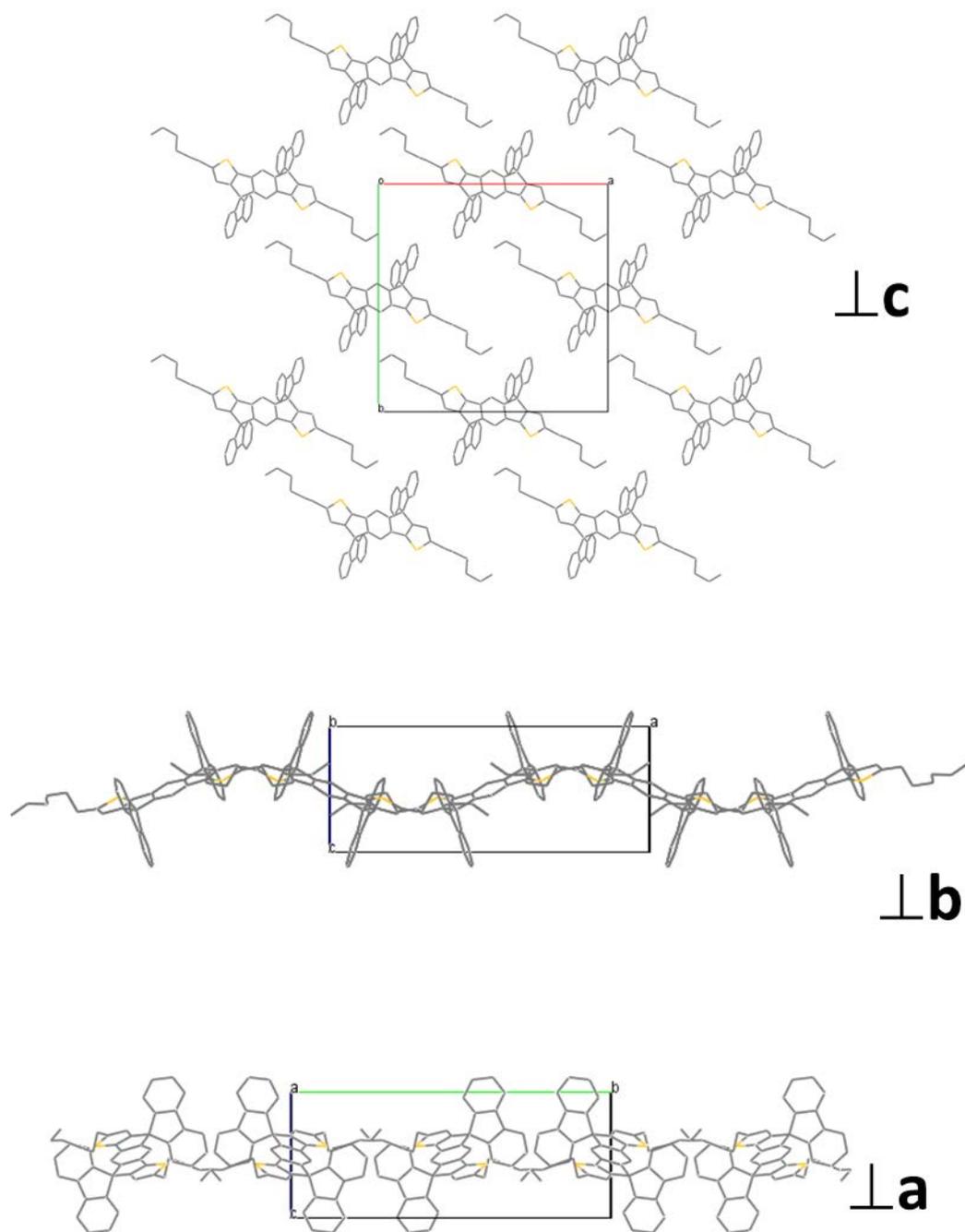
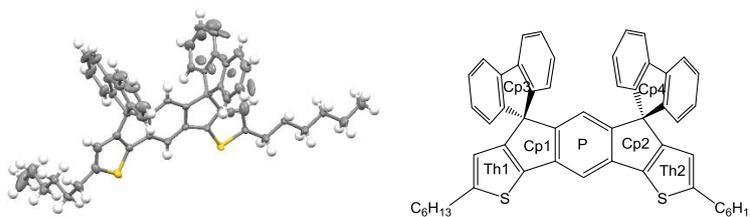


Figure 151: Different packing in *para*-DSF-IDT from X-Ray structures, middle layer

X-Ray

Meta-DSF-IDT



Empirical formula	C ₅₂ H ₄₆ S ₂	
Formula weight	735.01	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P 4/n c c	
Unit cell dimensions	a = 2747.75(6) pm	α = 90°
	b = 2747.75(6) pm	β = 90°
	c = 2226.49(5) pm	γ = 90°
Volume	16.8103(8) nm ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.162 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.161 mm ⁻¹	
F(000)	6240	
Crystal size	0.21 x 0.1 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	2.355 to 27.488°.	
Index ranges	-35<=h<=35, -35<=k<=35, -28<=l<=25	
Reflections collected	95690	
Independent reflections	9606 [R(int) = 0.0587]	
Completeness to theta = 25.242°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9606 / 0 / 584	
Goodness-of-fit on F ²	1.121	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1326	
R indices (all data)	R1 = 0.0859, wR2 = 0.1486	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.388 e.Å ⁻³	

Spiro Angle (°) between Cp1 and Cp3	Spiro Angle (°) between Cp2 and Cp4	Angle (°) between P and Th1	Angle (°) between P and Th2
89.0	89.8	5.9	8.9

X-Ray

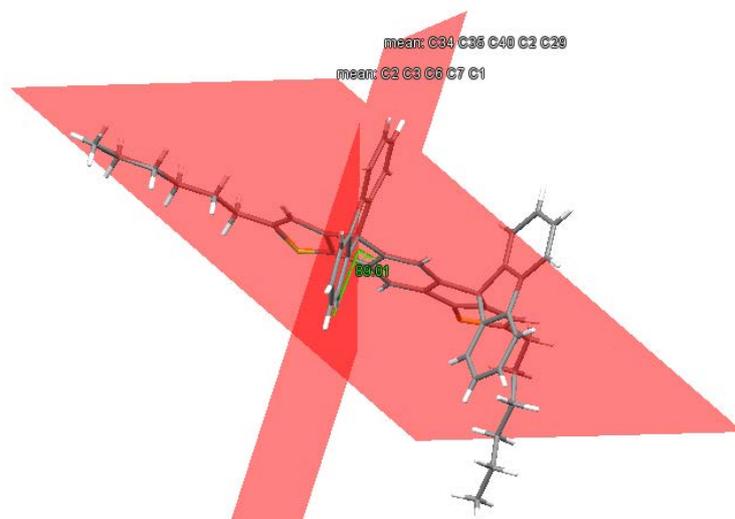


Figure 152: Angle between cycles Cp1 and Cp3: 89.0° in *meta*-DSF-IDT



Figure 153: Angle between cycle Cp2 and Cp4: 89.8° in *meta*-DSF-IDT

X-Ray

meta-DSF-IDT

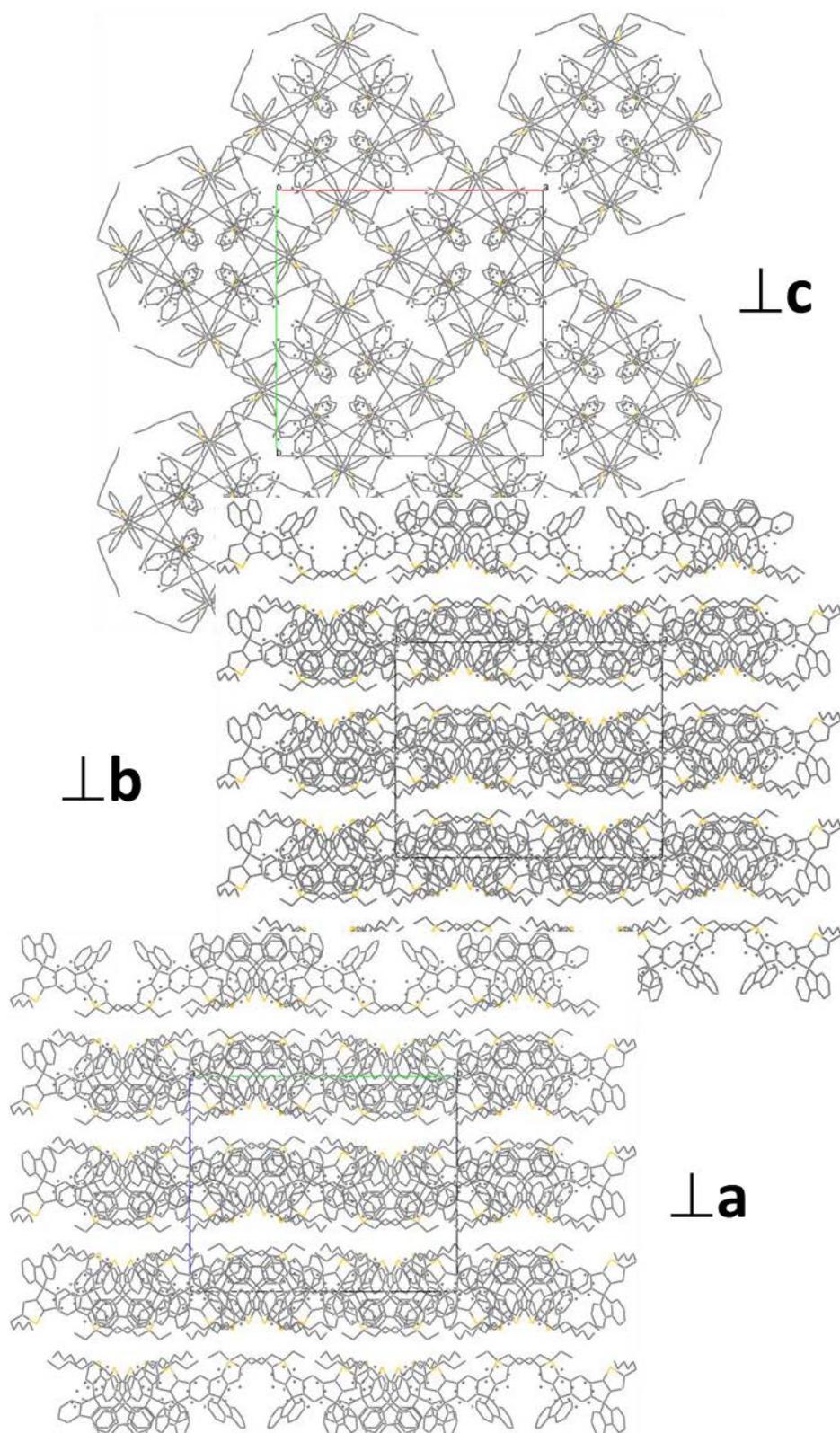


Figure 154: Different packing in *meta*-DSF-IDT from X-ray structures

X-Ray

meta-DSF-IDT: top bilayer

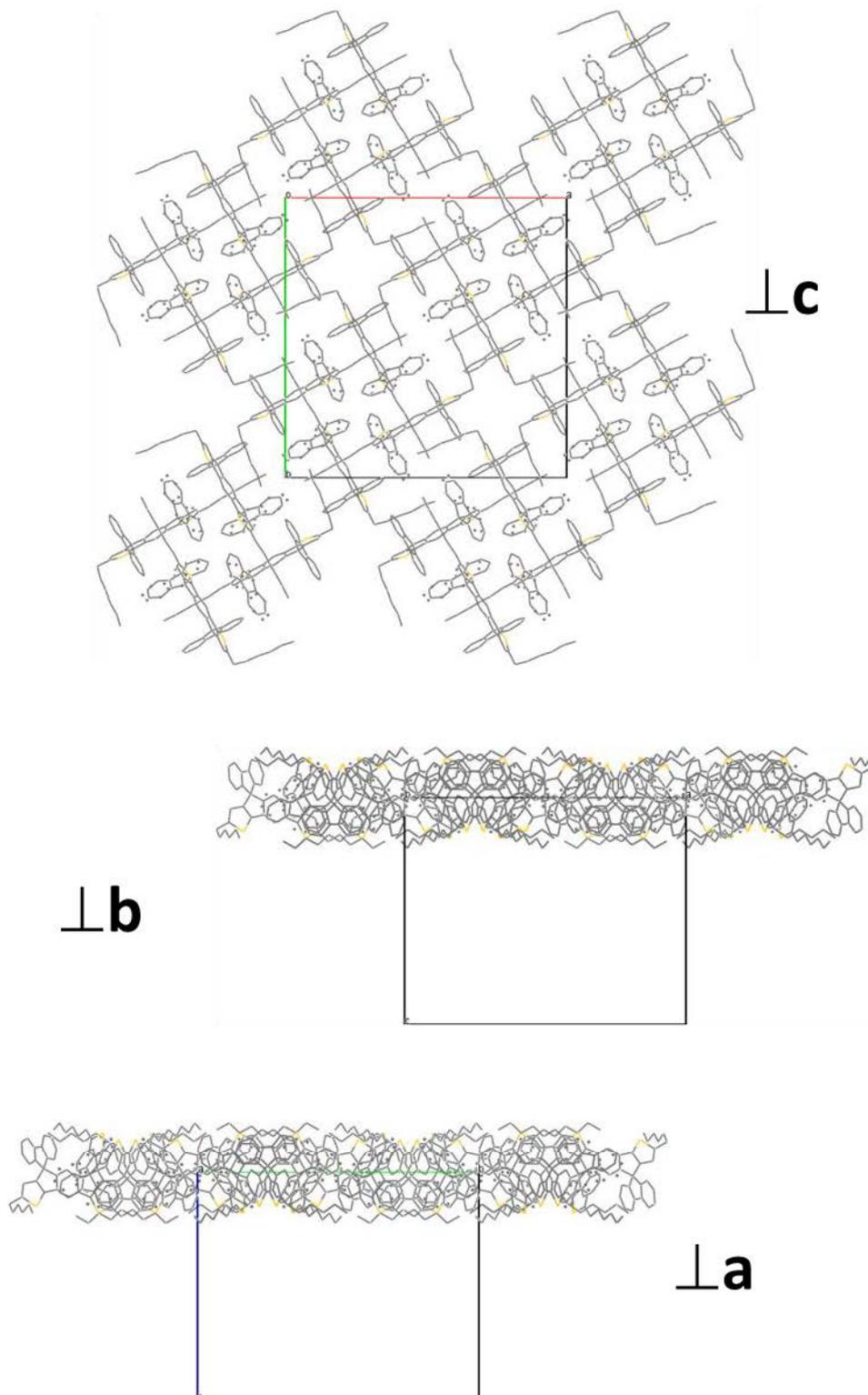


Figure 155: Different packing in *meta*-DSF-IDT from X-ray structures, top layer

X-Ray

meta-DSF-IDT: middle bilayer

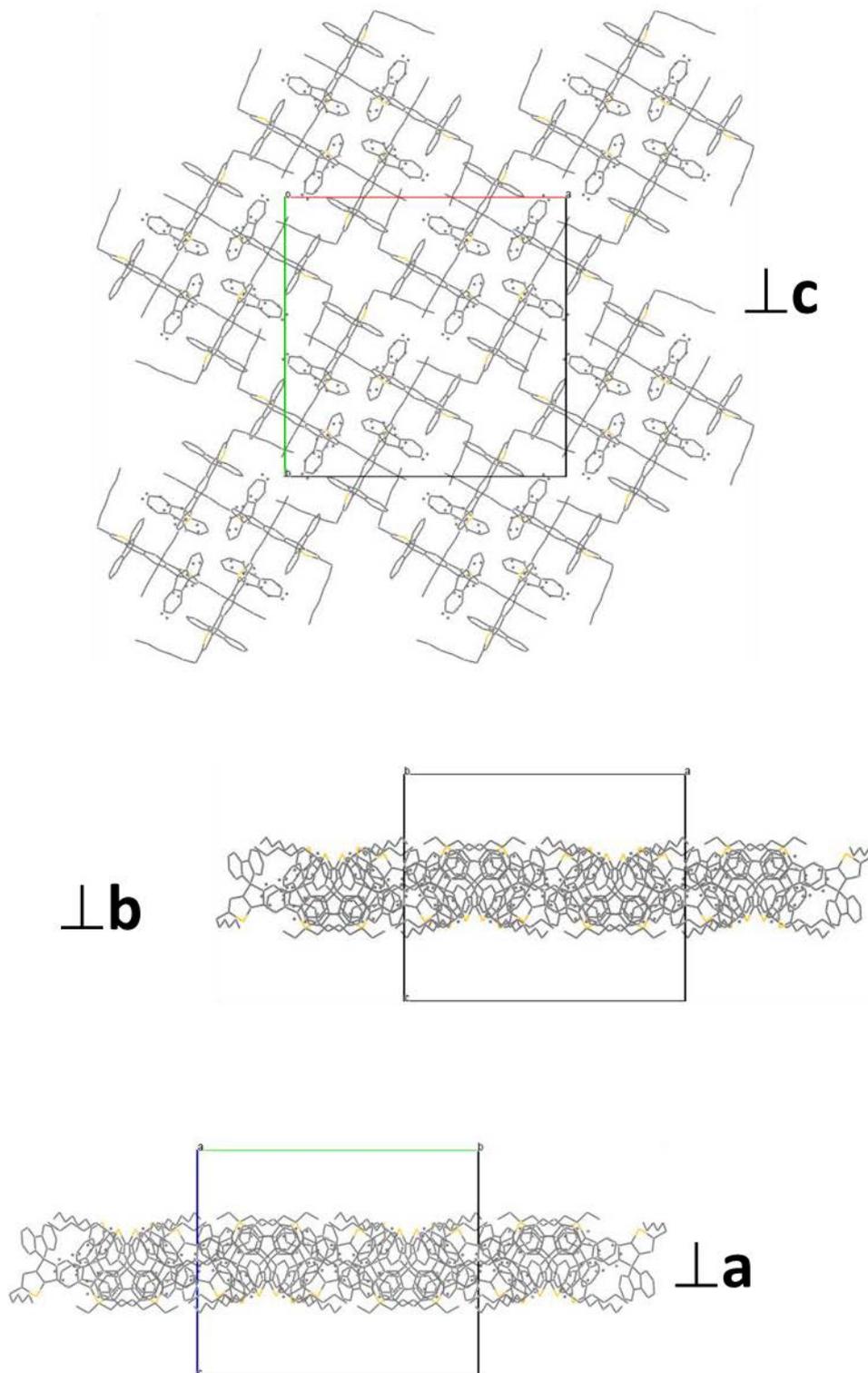


Figure 156: Different packing in *meta*-DSF-IDT from X-ray structures, middle layer

X-Ray

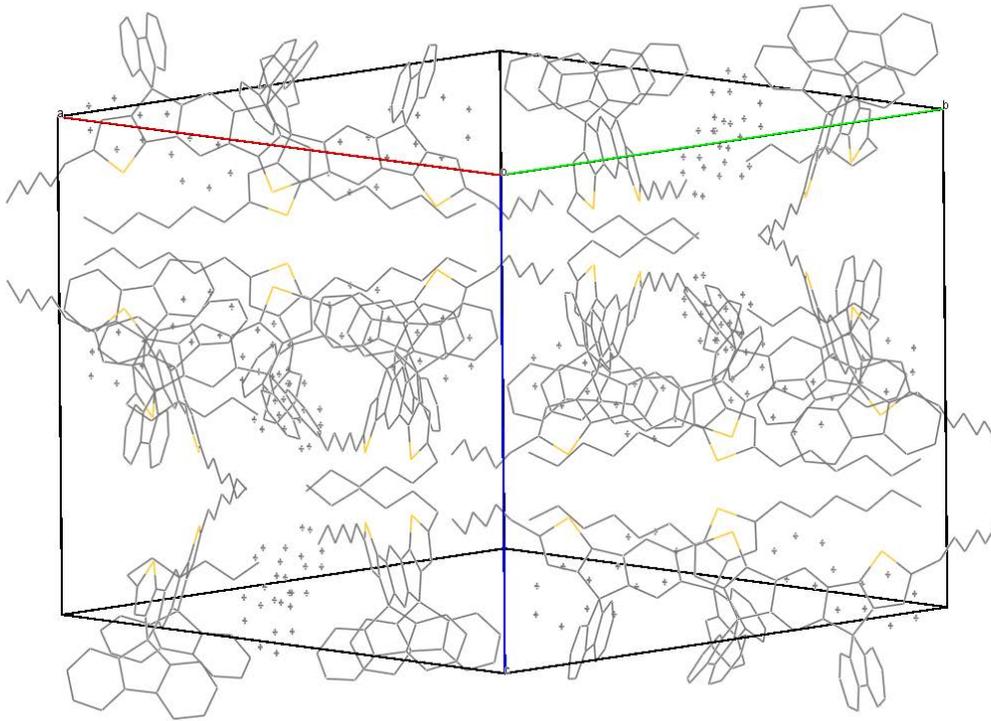


Figure 157: Different packing in *meta*-DSF-IDT from X-ray structures

References

- (1) Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (23), 4556–4573.
- (2) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, B864–B871.
- (3) Calais, J.-L. *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, *47*, 101.
- (4) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38* (6), 3098–3100.
- (5) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372–1377.
- (6) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (7) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785–789.
- (8) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A. ; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A. J.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010*.
- (9) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Gugliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- (10) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64* (1), 112–122.
- (11) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32* (4), 837–838.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes deux directeurs de thèse, Joëlle Rault-Berthelot et Cyril Poriel, qui m'ont accordé leur confiance lors de ces trois années. Merci d'avoir répondu présent à chaque fois que j'ai eu besoin de conseils, d'encouragements ou d'accompagnement, particulièrement lors de la rédaction de ce manuscrit.

Mes remerciements les plus chaleureux vont également au Dr. Emmanuel Jacques, qui m'aura si bien encadré, guidé et conseillé durant mes allers et retours à l'IETR. Merci pour ta patience, tes conseils et pour toutes les discussions que l'on a pu avoir en parallèle des OFETs.

Je tiens à remercier également, pour le financement de ces travaux, la région Bretagne, l'ADEME et particulièrement Bruno Lafitte, d'avoir cru en ce projet et d'avoir permis son financement.

Merci à Bertrand Donnio et Benoit Heinrich de l'IPCMS de Strasbourg pour les analyses par diffusion des rayons X sur poudre et pour l'aide qu'ils m'ont apporté quant à la compréhension des DSC.

Je tiens à remercier les membres du jury que je n'ai pas encore cités, pour avoir accepté d'examiner mes travaux et pour s'être déplacés jusqu'à Rennes : Nicolas Leclerc de l'université de Strasbourg et Lionel Hirsch de l'université de Bordeaux.

Je remercie également tous les membres de l'équipe MaCSE pour leur accueil et leur bienveillance, tout particulièrement le Dr Olivier Jeannin pour les analyses par diffraction des rayons X des monocristaux que j'ai tant bien que mal réussi à faire pousser et Jean-François Bergamini pour les analyses AFM.

Je tiens également à remercier toute l'équipe Microélectronique et Capteurs de l'IETR, particulièrement Olivier, Christophe et Maxime pour leur accueil, leur gentillesse et tout le temps qu'ils ont accordé à me former à l'utilisation des machines. Un grand merci également aux étudiants et doctorants de cette équipe pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci également aux doctorants et post-docs qui étaient là à mon arrivée à l'ISCR, Maxime, Mickaële, Joanna, et Andrea pour les verres dans le centre, à la cité d'Ys ou ailleurs. Un immense merci aussi à Irène pour sa disponibilité de tous les instants.

Merci à Hassiba ma première colocataire de bureau pour sa bonne humeur et les cours d'arabe qu'elle a bien voulu me donner. Merci à Yara, ma deuxième colocataire, pour les cours d'espagnol et pour avoir été là quand j'en ai eu besoin.

Merci maintenant à mon équipe rapprochée, Cassandre et Lambert. Merci pour les conseils, merci d'avoir été là au travail et en dehors. Votre arrivée est probablement l'une des choses les plus bénéfiques qui me soit arrivées au cours de ces trois ans.

Au tour des copains maintenant : merci à la bande du RU qui est devenue bien plus que ça : merci Mathieu, Flash, Oriane, Maxence, Fabien pour tous ces moments partagés, au RU, donc, mais aussi au marché, le week-end ou en soirée, à Rennes ou partout ailleurs.

Merci à la team du 2JC, l'immeuble le plus stylé de tout Rennes et ses environs : Merci Lambert, Lucie, Manon, Lucas, Laura et tous les autres de m'avoir fait changer, évoluer, grandir... J'ai passé deux années formidables à vos côtés et j'espère en passer encore de nombreuses.

Merci au SLF, au Kartel et aux copains qui remontent jusqu'à la maternelle, je n'ai pas souvent l'occasion de vous dire à quel point vous comptez tous pour moi.

Je remercie pour finir ma famille et plus que tout mes parents, Didier et Marie-Pierre, et ma sœur Lucile. Ils ont contribué plus que n'importe qui à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui. J'espère vous avoir rendu fiers. Je vous aime.

Enfin, je souhaite dédier ce manuscrit à Mina, qui sera partie un tout petit peu trop tôt pour me voir terminer cette étape importante de ma vie.

Résumé :

Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) dans lesquels le transport des charges se fait à travers un film mince de molécules organiques représentent une transformation de la technologie des transistors à effet de champ au regard de la technologie au silicium. Ils permettent notamment d'envisager le développement d'une électronique flexible à bas coût. Ce travail porte sur la synthèse, l'étude et l'utilisation en tant que couche active dans des OFETs de type n de couples d'isomères *para*- et *mé*ta-indacénodithiophènes (*para*- et *mé*ta-IDT) appauvris en électrons inédits. Une introduction aux OFETs de type n est tout d'abord présentée. Elle est suivie par la présentation de la synthèse des dérivés IDT et de l'analyse comparée de leurs propriétés physico-chimiques. La fabrication des OFETs, leur caractérisation et l'optimisation de leur architecture est enfin décrite, leurs performances montrant l'intérêt des IDTs pour les OFETs de type n. Différentes fonctionnalisations menant à des IDTs d'architecture 3 π -2spiro sont également synthétisées afin d'étudier les propriétés intrinsèques de ces dérivés π -conjugués et d'envisager leur incorporation comme matrice hôte dans des diodes électrophosphorescentes organiques.

Mots clés :

Electronique organique, synthèse organique, transistor organique à effet de champ

Summary :

Organic Field Effect Transistors (OFETs), in which the charge transport is carried through a thin film made of organic molecules represent a transformation of the FET technology regarding that based on Silicon. They offer in particular the possibility to manufacture low cost flexible electronics. This work is focused on the synthesis, the study and the use as active layer in n-type OFETs of novel, electron poor, couples of *para*- and *meta*-indacenodithiophenes isomers (*para*- and *meta*-IDT). First of all, an introduction to the field of n-type OFETs is presented, followed by the presentation of the synthesis of the IDT derivatives and the comparative analysis of their properties. Finally, the fabrication of the OFETs, their characterization and the optimization of their architecture is described. The performances recorded attest that these derivatives are of great interest for the n-type OFETs. Different 3 π -2spiro IDT derivatives are also presented in order to study the IDTs intrinsic properties and to envisage their incorporation as host in phosphorescent organic light-emitting diodes.

Keywords :

Organic electronics, organic synthesis, organic field effect transistor