



HAL
open science

Matériaux dérivés de colorants pour le photovoltaïque organique

Pierre Josse

► **To cite this version:**

Pierre Josse. Matériaux dérivés de colorants pour le photovoltaïque organique. Matériaux. Université d'Angers, 2018. Français. NNT : 2018ANGE0048 . tel-02467668

HAL Id: tel-02467668

<https://theses.hal.science/tel-02467668>

Submitted on 5 Feb 2020

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 DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ D'ANGERS
COMUE UNIVERSITÉ BRETAGNE LOIRE

ÉCOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux (3M)
Spécialité : Chimie des Matériaux

Pierre JOSSE

Matériaux dérivés de colorants pour le photovoltaïque organique

Thèse présentée et soutenue à Angers, le 6 décembre 2018
Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200
Thèse N° : 139399

Composition du Jury :

- Rapporteurs : **Pierre Audebert**, Professeur des Universités, ENS Cachan
Olivier Maury, Directeur de Recherches CNRS, ENS Lyon
- Examineurs : **Renaud Demadrille**, Ingénieur-Chercheur, HDR, CEA Grenoble
Bruno Schmaltz, Maître de Conférences, Université de Tours
Françoise Serein-Spirau, Professeur des Universités, ENS Montpellier
- Invité : **Jean Roncali**, Directeur de Recherches CNRS, Université d'Angers
- Directeur : **Philippe Blanchard**, Directeur de Recherches CNRS, Université d'Angers
- Co-encadrant : **Clément Cabanetos**, Chargé de Recherches CNRS, Université d'Angers

Remerciements

La thèse. Ces trois années cruciales de la vie de toute personne étant passée par la case doctorat auront constitué pour moi une expérience déterminante ; à coup sûr inoubliable. Le plaisir que j'ai aujourd'hui à rédiger ces lignes est en grande partie dû aux rencontres qui ont jalonné ces dernières années et qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Je remercie en premier lieu Marc Sallé, directeur du laboratoire MOLTECH-Anjou, pour son accueil au sein de l'établissement.

Je remercie aussi Pierre Audebert et Olivier Maury d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Françoise Serein-Spirau, Bruno Schmaltz et Renaud Demadrille pour leur participation à ce jury de thèse en tant qu'examineurs. Merci à vous tous pour le temps que vous me consacrez.

Je tiens à adresser de chaleureux remerciements à Jean Roncali et Philippe Blanchard, directeurs successifs de cette thèse et de l'équipe SCL, pour leur accueil dans le groupe et leur encadrement au cours de ces trois ans. Ce fut un plaisir d'apprendre les rouages du métier à vos côtés ! Merci une nouvelle fois à Jean pour ta participation à ce jury de thèse en tant que membre invité. Philippe, j'aimerais être original et ne pas répéter pour la énième fois que tu es la personne la plus gentille au monde mais il faut croire que tu resteras indétrônable encore longtemps !

Ce travail de thèse n'aurait pu aboutir sans la participation de nombreux collaborateurs pour lesquels je tiens ici à exprimer toute ma reconnaissance. Je remercie Niyazi Serdar Sarıçiftçi de l'Université Johannes Kepler à Linz pour m'avoir accueilli deux semaines dans son laboratoire en première année de thèse. Je remercie également Gregory Welch de l'Université de Calgary pour la collaboration active qui nous lie depuis environ trois ans maintenant et qui m'a permis de passer un mois au Canada en seconde année. Je remercie aussi Benoît Lessard de l'Université d'Ottawa, chez qui j'aurai le plaisir (j'espère !) d'effectuer un stage postdoctoral à partir de 2019. Je remercie Chad Risko de l'Université de Kentucky, pour son expertise en chimie théorique et sa pédagogie. Je tiens à remercier de même les collaborateurs français : Nicolas Leclerc, Denis Tondelier, Ludovic Favereau, Jeanne Crassous et Renaud Demadrille pour leur implication dans les divers projets menés au cours de cette thèse.

Les collaborateurs « locaux » ne sont pas en reste ! Merci à Sylvie Dabos-Seignon pour la réalisation des clichés AFM. Merci à Ingrid Freuze et Sonia Jerjir pour la spectrométrie de masse et pour vos sourires quels que soient les échantillons que l'on vous présente ! Merci aussi à Benjamin Siegler pour la RMN et à Eric Levillain pour la spectroélectrochimie. Merci à Magali Allain pour la résolution des structures cristallines. Enfin, merci à Valérie Bonnin, Cécile Mézière et Stéphane Chesné pour votre aide indispensable dans la vie de tous les jours au laboratoire. D'une manière générale, l'ensemble du personnel du laboratoire MOLTECH-Anjou est remercié pour l'ambiance agréable qui y règne.

Outre l'aspect scientifique et professionnel, les bons moments passés avec les autres doctorants et post-doctorants constituent un volet fort sympathique de la vie de thésard !

Je tiens donc à remercier tout d'abord Jérémie Grolleau, Clément Dalinot et Chloé Dindault, tous trois anciens du groupe SCL, pour leur bonne humeur au quotidien et les nombreuses discussions partagées !

Merci également aux post-doc Maurizio Mastropasqua-Talamo et Cristina Oliveras-Gonzáles (les Gipsy Kings !), ainsi qu'Alexandre Abhervé pour leur bonne humeur communicative aussi bien au laboratoire qu'en dehors.

Je n'oublie pas mes camarades de promotion, Ewen Touzé, Lara Faour et Fabien Cousseau avec qui j'aurais partagé les bons et les mauvais moments. Toujours avec le sourire cependant !

Un immense merci est adressé à deux personnes bien spéciales : Antoine « kArL » Labrunie et Kévin « McChibre » Martin. Pour les innombrables bons moments passés en votre compagnie, les verres de l'amitié, les cafés dans le bureau,¹ les journées de rédaction, les blagues plus ou moins drôles et tout le reste qui n'est pas dicible ici : merci ! J'ai rencontré deux collègues, je repars avec deux amis.

Merci évidemment à mes autres amis du Los Herbos Crew pour la rigolade intense qui accompagne chaque soirée... Merci en particulier à Necro et Dam's de me permettre de penser à autre chose qu'à la chimie.

Je tiens bien entendu à remercier ma famille qui m'a aussi permis de garder les pieds sur terre. Merci à ma mère, mon frère et mon père d'avoir été là. Même si vous n'avez vu cette thèse que de loin, les moments calmes du week-end ont toujours été importants.

J'aimerais exprimer ici ma plus profonde gratitude envers mes grands-parents, Jeanne et Pierre. J'aimerais un jour pouvoir en faire autant pour mes petits-enfants que ce que vous avez pu faire pour moi.

Nelcy, ma vie ne serait certainement pas la même sans toi. Merci de me supporter tous les jours, particulièrement lors de la rédaction ! Merci pour ta patience, ta douceur et ton amour indéfectibles lors des périodes de doutes et de stress. Je t'aime.

Une fois n'est pas coutume, les derniers mots seront adressés à un co-encadrant de thèse. Clément, il est impossible d'établir une liste exhaustive de toutes les choses pour lesquelles j'aimerais te remercier, aussi je ferai court. Pour tout ce que tu as fait pour moi pendant ces trois années, du fond du cœur, merci.

¹ Vilanova C., Iglesias A. and Porcar M., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 17163

Table des matières

Liste des abréviations et symboles	8
Chapitre 1. Introduction au photovoltaïque organique.....	11
1 Contexte.....	13
2 Le photovoltaïque, historique et matériaux semi-conducteurs	14
3 Le photovoltaïque organique	16
3.1 Historique	16
3.2 Fonctionnement et caractérisations des cellules solaires organiques	18
3.2.1 Principes de fonctionnement.....	18
3.2.2 Caractérisations	19
3.3 Evolution de la couche active	21
3.3.1 Les donneurs.....	22
3.3.1.1 Les polymères conjugués.....	22
3.3.1.2 Les petites molécules.....	27
3.3.2 Les accepteurs.....	32
3.3.2.1 Le fullerène et ses dérivés.....	32
3.3.2.2 Les accepteurs « non-fullerène »	33
3.4 Discussion : vers des systèmes plus simples	38
4 Objectifs de la thèse.....	41
Chapitre 2. Matériaux de type p et n à base de dicétopyrrolopyrrole	43
1 Introduction	45
2 Impact des groupements aliphatiques.....	51
2.1 Synthèse.....	52
2.2 Spectroscopie UV-visible.....	53
2.3 Voltampérométrie cyclique	55
2.4 Caractérisations photovoltaïques.....	57
2.5 Caractérisations de surface	59

2.6	Mobilités électroniques	61
3	Modification de l'espaceur	62
3.1	Synthèse.....	63
3.2	Spectroscopie UV-visible.....	63
3.3	Voltampérométrie cyclique	64
3.4	Calculs théoriques	65
3.5	Propriétés photovoltaïques	67
3.6	Caractérisations de surface	69
3.7	Evaluation et exploitation des mobilités électroniques	69
4	Polymère de dicétopyrrolopyrrole et spirobifluorène.....	71
4.1	Introduction	71
4.2	Synthèse.....	72
4.3	Spectroscopie UV-visible et voltampérométrie cyclique	74
4.4	Propriétés photovoltaïques	76
4.5	Caractérisations de surface	78
5	Conclusion.....	79
Chapitre 3. Le benzothioxanthène : nouveau bloc pour l'électronique organique		81
1	Introduction	83
2	Synthèse et caractérisations de BTXI.....	84
2.1	Synthèse.....	84
2.2	Résolution de la structure de BTXI-Br.....	89
3	Optimisation de la synthèse de BTXI-Br et réactivité chimique	91
3.1	Optimisation de sa voie de synthèse.....	91
3.2	Réactivité chimique	93
4	Evaluation des propriétés photovoltaïques et de transport de charges	95
4.1	Propriétés photovoltaïques d'IDT-BTXI.....	95
4.2	DPP-BTXI, cellules solaires et transistors	99
4.2.1	Synthèse et caractérisations	99

4.2.2	Cellules solaires avec DPPEH-BTXI	102
4.2.3	Transistors à effet de champs avec DPPC8-BTXI	103
5	Conclusion et perspectives	104
Conclusion générale		107
Experimental Section		111
1	General methods	113
2	Synthetic procedures	114
3	Devices fabrication and testing	122
3.1	General methods	122
3.2	LBL, LLL, BLB and BBB	123
3.3	DPP-Th and DPP-Tz	124
3.4	pDPPSBF	125
3.5	IDT-BTXI and DPPEH-BTXI	125
3.6	DPPC8-BTXI	125
4	DFT calculations	127
5	Crystallographic data	128
Liste des articles publiés		129

Liste des abréviations et symboles

A	Matériau accepteur d'électrons
ACN	Acétonitrile
AFM	Microscopie à force atomique
AM	<i>Air Mass</i>
BDT	Benzo[1,2-b ;4,5-b']dithiophène
BHJ	<i>Bulk Heterojunction</i>
BODIPY	Dipyrométhène de bore
BTXA	Benzothioxanthène anhydride
BTXI	Benzothioxanthène imide
BZT	Benzo[c][1,2,5]thiadiazole
CB	Chlorobenzène
CI	<i>Chemical ionization</i>
CN	1-Chloronaphtalène
CN-PPV	Poly(cyanophénylènevinylène)
CV	Voltampérométrie cyclique
D	Matériau donneur d'électrons
DCE	1,2-Dichloroéthane
DCV	Dicyanovinyle
DIO	1,8-Diodooctane
DMA	Diméthylacétamide
DMF	Diméthylformamide
DPP	Dicétopyrrolopyrrole
DSSC	<i>Dyes Sensitized Solar Cells</i>
EI	<i>Electron Impact</i>
E_g	Largeur de la bande interdite d'un matériau (eV)
E_{pa}	Potentiel de pic anodique (V)
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique (V)
EQE	Efficacité quantique externe
ESI	<i>Electrospray Ionization</i>
Et₃N	Triéthylamine
FAB	<i>Fast atomic bombardment</i>
Fc⁺/Fc	Couple ferrocénium/ferrocène
FF	Facteur de forme
h	Constante de Planck
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
HRMS	<i>High resolution mass spectrometry</i>
ITO	Oxyde d'indium et d'étain
IR	Infrarouge
J	Densité de courant (mA.cm ⁻²)
J_{max}	Densité de courant maximale (mA.cm ⁻²)

J_{sc}	Densité de courant de court-circuit (mA.cm ⁻²)
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation</i>
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
NDI	Naphtalènediimide
NFA	<i>Non-Fullerene Acceptor</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
nTs	Oligothiophènes
OFET	<i>Organic Field-Effect Transistor</i>
OLED	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OPV	Photovoltaïque organique
OSC	Cellules solaires organiques
Pc	Phtalocyanines
PC₆₁BM	Phényl-C ₆₁ -butyrate de méthyle
PC₇₁BM	Phényl-C ₇₁ -butyrate de méthyle
PCE	<i>Power conversion efficiency (%)</i>
PDI	Pérylènediimide
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PHJ	<i>Planar Heterojunction</i>
P_i	Puissance lumineuse incidente (mW.cm ⁻²)
P_{max}	Puissance maximale (mW.cm ⁻²)
PPV	Poly(phénylènevinylène)
PTB7	Poly(thiéno[3,4-b]thiophène-co-benzodithiophène)
PSS	Poly(styrène sulfonate) de sodium
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PV	Photovoltaïque
P3HT	Poly(3-hexylthiophène)
RMS	<i>Root Mean Square</i>
RPM	Rotation par minute
SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i>
SCO	Semi-conducteur organique
T	Thiophène
TEM	Microscopie en transmission électronique
TEP	Tonnes d'équivalent pétrole
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilyle
TOF	<i>Time-of-flight</i>
TPA	Triphénylamine
UV	Ultraviolet
V	Tension (V)
V_{max}	Tension maximale (V)
V_{oc}	Tension de circuit ouvert (V)
ε	Coefficient d'extinction molaire (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)

ϵ_0	Permittivité du vide ($F.cm^{-1}$)
ϵ_r	Permittivité relative d'un matériau
η	Rendement de conversion photovoltaïque (%)
λ	Longueur d'onde (nm)
μ_e	Mobilité des électrons ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
μ_h	Mobilité des trous ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)
Φ_f	Rendement quantique de fluorescence

Chapitre 1
Introduction au photovoltaïque
organique

1 Contexte

Le soleil ! Astre majestueux, symbole de vie et de pouvoir, fréquemment élevé au rang de divinité de par le monde, pourrait bien représenter le salut de l'humanité dans un futur proche.

Une consommation toujours plus effrénée ainsi qu'un accroissement rapide de la population ont fait exploser la demande en énergie ces dernières décennies. À titre d'exemple, la consommation énergétique annuelle mondiale était de 13,3 milliards de tonnes d'équivalent pétrole (TEP) en 2017, contre 8 milliards en 2000 et 2 milliards en 1950.^{2,3}

Si les énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz) ont encore de belles années devant elles,^{2,3} leur épuisement inévitable pose la question de l'après, outre le problème d'émissions de gaz à effet de serre. Par conséquent, où extraire l'énergie nécessaire au bon fonctionnement de notre société ? Et, peut-on limiter notre impact environnemental ?

L'énergie nucléaire, très développée en France,⁴ présente les mêmes défauts que ses homologues fossiles, à savoir : l'épuisement des ressources d'uranium d'ici quelques décennies,⁵ la production de déchets polluants (radioactifs dans ce cas) ainsi qu'une exploitation potentiellement risquée.⁶ Des sources d'énergie, plus propres, sûres et renouvelables, existent : éolien, hydraulique, solaire, géothermie, *etc...* Il reste cependant de nombreux verrous technologiques, économiques et politiques à lever avant de voir ces alternatives dominer le marché. Toutefois, il est important de noter que la part d'exploitation de ces dernières ne cesse de croître,³ notamment celle concernant le photovoltaïque, thématique dans laquelle s'inscrivent les travaux présentés dans ce manuscrit.

En effet, l'immense quantité de rayonnements reçue chaque jour à la surface de la planète représente environ 6000 fois la consommation énergétique annuelle actuelle et environ 4200 fois la consommation estimée pour 2035.⁷ La conversion efficace d'un infime pourcentage de cette énergie permettrait de résoudre la crise énergétique pour de nombreuses années. Le défi est donc de taille.

² www.bp.com BP Statistical Review of World Energy June 2017

³ www.iea.org Key World Energy Statistics 2017

⁴ www.world-nuclear.org France

⁵ www.world-nuclear.org Supply of Uranium

⁶ www.asn.fr La sûreté nucléaire et la radioprotection en France en 2017

⁷ www.iea.org Solar Energy Perspectives 2011

2 Le photovoltaïque, historique et matériaux semi-conducteurs

L'effet photovoltaïque fut découvert en 1839 par Alexandre Edmond Becquerel.^{8,9} Il résulte de l'absorption d'un photon par un matériau semi-conducteur. L'énergie apportée par ce photon permet de promouvoir un électron du semi-conducteur à l'état excité, générant une paire électron-trou appelée exciton. La dissociation de cet exciton en deux charges séparées et la collecte de celles-ci à deux électrodes distinctes permet la génération d'un courant électrique.

Il faudra cependant attendre 1954 pour que les premiers prototypes de cellules solaires voient le jour.¹⁰ Ce travail séminal a conduit à des efficacités d'environ 6% et a ouvert la voie vers la technologie dite « silicium ». Depuis, les rendements de photo conversion de ces dispositifs n'ont cessé de croître et atteignent aujourd'hui 26,7% pour des dispositifs à base de silicium monocristallin, 22,3% pour du polycristallin et 10,2% pour du silicium amorphe.¹¹ Cette technologie s'est dès lors imposée sur le marché du photovoltaïque, représentant 93% de la production actuelle.¹² Cependant, avec une fabrication gourmande en énergie (2 ans de retour sur investissement) et un recyclage difficile, l'utilisation massive de panneaux au silicium comme source d'énergie durable reste limitée. De plus, le poids des modules, leur rigidité et leur faible réponse à la lumière diffuse confinent ces panneaux à un usage extérieur sous un bon ensoleillement.

Dans ce contexte, une autre technologie basée sur des semi-conducteurs inorganiques a été développée en parallèle. Dits de seconde génération, les matériaux cristallins CIGS (Cuivre Indium Gallium (di)Sélénium), GaAs (Arséniure de Gallium) et CdTe (Tellure de Cadmium) présentent des rendements de photoconversion de 21,7%, 28,8% et 21% respectivement.¹¹ Ces matériaux, bénéficiant d'une absorbance optique bien plus importante que le silicium, peuvent être incorporés sous forme de films minces (< 1 μm), permettant ainsi une réduction conséquente du poids des dispositifs et sont même compatibles avec l'utilisation de substrats souples. Néanmoins, la rareté et/ou la toxicité des éléments présents constitue un frein significatif à la commercialisation de ces cellules.

⁸ Becquerel A. E., *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **1839**, 9, 145-149

⁹ Becquerel A. E., *Comptes Rendus Acad. Sci.*, **1839**, 9, 561-567

¹⁰ Chapin D. M., Fuller C. S. and Pearson G. L., *J. Appl. Phys.*, **1954**, 25, 676-677

¹¹ Green M. A., Hishikawa Y., Dunlop E. D., Levi D. H., Hohl-Ebinger J. and Ho-Baillie A. W. Y., *Prog. Photovolt: Res Appl.*, **2018**, 26, 3-12

¹² Photovoltaics Report, Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE, February 2018

La troisième génération de cellules solaires est, quant à elle, basée sur des technologies hybrides organique-inorganique ou tout organique. Son développement rapide se veut en réponse aux problématiques posées par les deux premières générations : le poids et la rigidité des modules, la toxicité des matériaux utilisés et les coûts de production et de recyclage élevés. On y retrouve plusieurs sous-familles dont les principales sont les cellules solaires hybrides à colorants (DSSC pour *Dye-Sensitized Solar Cells* en anglais), les cellules hybrides à pérovskites et les cellules solaires « tout organique ».

Les DSSC, introduites par l'équipe de M. Grätzel,^{13,14} reposent sur l'utilisation d'un oxyde semi-conducteur inorganique (le dioxyde de titane TiO_2 par exemple) sensibilisé en surface par un colorant organique baignant dans une solution d'électrolyte support, le tout encapsulé entre deux électrodes dont une au moins est transparente. Sous irradiation lumineuse, le colorant passe à l'état excité et transfère un électron dans la bande de conduction de l'oxyde puis dans le circuit *via* l'anode. Le colorant est ensuite réduit par l'électrolyte qui sera réduit à son tour à la cathode, fermant par conséquent le circuit électrique. Ce type de dispositif permet d'obtenir des rendements de photoconversion allant jusqu'à 14%.¹⁵

Depuis l'incorporation d'une pérovskite comme matériau absorbant dans une cellule de Grätzel en 2009,¹⁶ cette technologie a connu un essor fulgurant. Ces matériaux présentent une structure générale de type ABX_3 où A est un cation organique, B un cation métallique et X un anion halogénure. La structure de référence est de formule $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Présentant alors des rendements d'environ 3,8%, on trouve aujourd'hui des efficacités certifiées de plus de 22%.¹⁷ Ceci est notamment permis par les excellentes propriétés de transport d'électrons de cette pérovskite ($25 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et de transport de trous des matériaux organiques associés dans les dispositifs. De plus, les porteurs de charge créés dans la structure cristalline bénéficient d'une longueur de diffusion de l'ordre du micromètre, impactant très favorablement le rendement.¹⁸ Cependant, ces matériaux pérovskite étant solubles dans l'eau, ils sont très sensibles à l'humidité de l'air. De plus, l'utilisation du plomb, bien qu'en faible quantité, pose aussi problème à cause de sa forte toxicité.¹⁹ Toutefois, compte tenu du fort potentiel des pérovskites comme

¹³ O'Regan B. and Grätzel M., *Nature*, **1991**, 353, 737

¹⁴ Grätzel M., *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1788-1798

¹⁵ Kakiage K., Aoyama Y., Yano T., Oya K., Fujisawa J.-i. and Hanaya M., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15894-15897

¹⁶ Kojima A., Teshima K., Shirai Y. and Miyasaka T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 6050-6051

¹⁷ Yang W. S., Park B.-W., Jung E. H., Jeon N. J., Kim Y. C., Lee D. U., Shin S. S., Seo J., Kim E. K., Noh J. H. and Seok S. I., *Science*, **2017**, 356, 1376-1379

¹⁸ Jung H. S. and Park N. G., *Small*, **2015**, 11, 10-25

¹⁹ Espinosa N., Serrano-Luján L., Urbina A. and Krebs F. C., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2015**, 137, 303-310

matériau pour l'énergie, de nombreuses équipes de recherche travaillent actuellement à résoudre ces contraintes.²⁰

Enfin, dernière catégorie de dispositifs dite de troisième génération, les cellules solaires « tout organique » sont, comme leur nom l'indique, constituées de matériaux absorbants semi-conducteurs organiques (SCOs) pris en sandwich entre deux électrodes. Leur principe de fonctionnement ainsi que les progrès ayant marqué leur développement seront détaillés au cours des pages suivantes.

3 Le photovoltaïque organique

3.1 Historique

Le premier exemple de cellule solaire incorporant une couche active organique date de 1958.²¹ La cellule en question consiste en une superposition d'une couche de phtalocyanine de magnésium (MgPh, électron-riche) et d'une couche de tétraméthyl *p*-phénylènediamine oxydée (TM ϕ P, électron-déficient) prises en étau entre deux électrodes. Bien que la puissance délivrée par la cellule soit extrêmement faible, les auteurs de ce travail avaient pour autant déjà mis le doigt sur un concept qui s'avèrera primordial par la suite, à savoir, la nécessité d'associer un donneur d'électrons (D) avec un accepteur d'électrons (A).

Toutefois, les travaux suivants n'exploiteront pas cette architecture de cellule puisque les dispositifs sont de type Schottky, n'incorporant alors qu'un SCO.²² Dans ce cas, c'est la différence de travail de sortie des électrodes qui permet la dissociation des excitons et la génération du courant électrique. Divers colorants ont été utilisés dans ces cellules parmi lesquels on retrouve la phtalocyanine de magnésium,²³ la chlorophylle A,²⁴ des dérivés de squaraïne,²⁵ ainsi que des mérocyanines (Figure 1.1).^{26,27}

²⁰ Li F. and Liu M., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 15447-15459

²¹ Kearns D. and Calvin M., *J. Chem. Phys.*, **1958**, 29, 950-951

²² Chamberlain G. A., *Solar Cells*, **1983**, 8, 47-83

²³ Ghosh A. K., Morel D. L., Feng T., Shaw R. F. and Jr. C. A. R., *J. Appl. Phys.*, **1974**, 45, 230-236

²⁴ Tang C. W. and Albrecht A. C., *Nature*, **1975**, 254, 507

²⁵ Merritt V. Y. and Hovel H. J., *Appl. Phys. Lett.*, **1976**, 29, 414-415

²⁶ Morel D. L., Ghosh A. K., Feng T., Stogryn E. L., Purwin P. E., Shaw R. F. and Fishman C., *Appl. Phys. Lett.*, **1978**, 32, 495-497

²⁷ Ghosh A. K. and Feng T., *J. Appl. Phys.*, **1978**, 49, 5982-5989

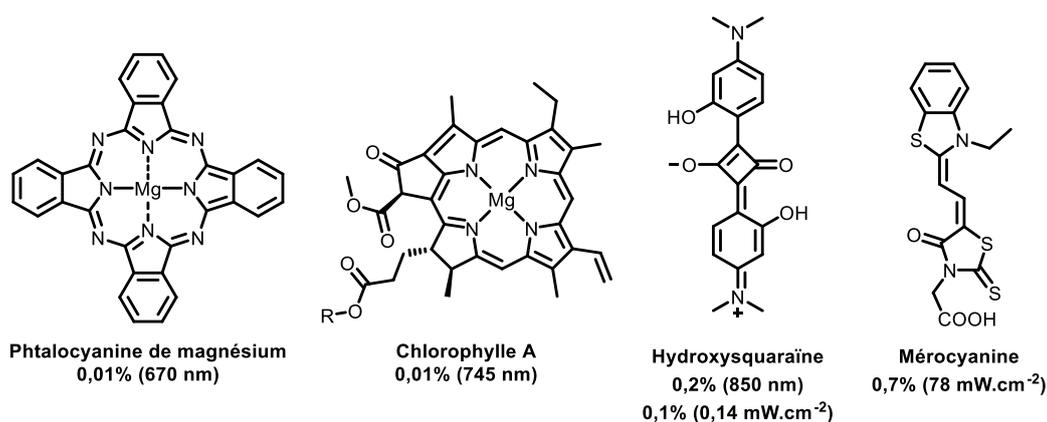


Figure 1.1. Structures des premiers chromophores utilisés dans des cellules de Schottky avec le rendement de photoconversion associé (longueur d'onde monochromatique utilisée ou puissance incidente de la lumière blanche)

Les rendements de ces dispositifs sont néanmoins très faibles. Le champ électrique généré par les électrodes reste insuffisant, ne permettant pas une dissociation efficace des charges favorisant ainsi un fort taux de recombinaison au sein du matériau.

Il a fallu attendre 1986 pour voir le concept de donneur-accepteur remis au goût du jour par Tang. Dans son architecture de type bicouche, deux SCO, aux affinités électroniques et potentiels d'ionisation différents, sont utilisés pour permettre une meilleure dissociation excitonique (Figure 1.2).²⁸ Le donneur se charge du transport des « trous » (h^+) tandis que l'accepteur transporte les électrons (e^-). En combinant ainsi une phtalocyanine de cuivre (CuPc) avec du pérylènebisbenzimidazole (PCTBI), jouant les rôles respectifs du donneur et de l'accepteur, un rendement très prometteur d'environ 1% sous une illumination de 75 mW.cm⁻² a été mesuré.

²⁸ Tang C. W., *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, 48, 183-185

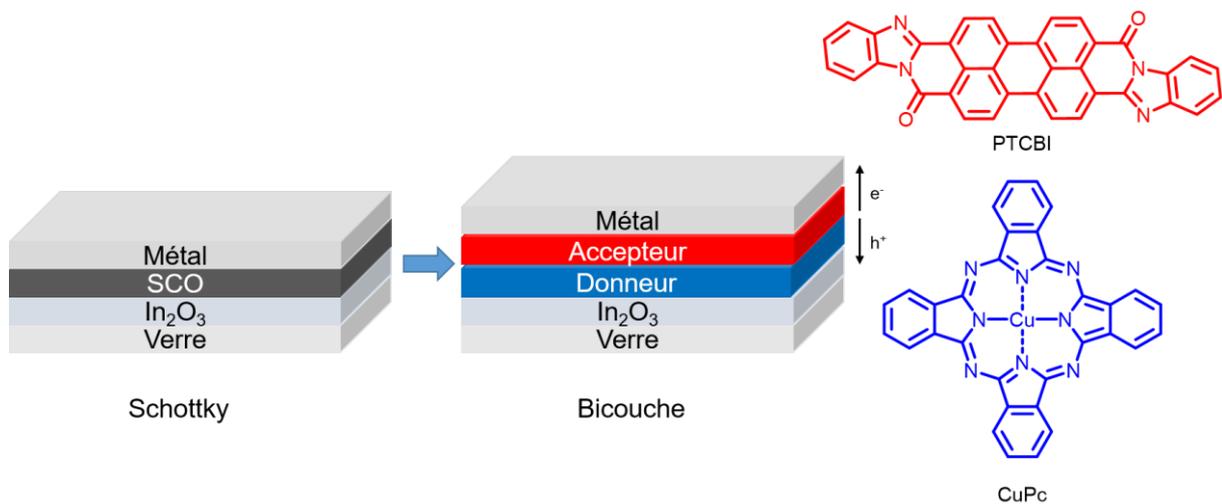


Figure 1.2. Représentation des architectures type Schottky et bicouche ainsi que les deux SCOs utilisés par Tang

Dès lors, la quasi-totalité des cellules solaires organiques développées par la suite comprendront presque systématiquement une hétérojonction donneur-accepteur dans leur structure.

3.2 Fonctionnement et caractérisations des cellules solaires organiques

3.2.1 Principes de fonctionnement

Dans les cellules à hétérojonction, la génération d'un courant électrique suite à l'absorption d'un photon requiert plusieurs étapes illustrées ci-dessous dans la Figure 1.3.

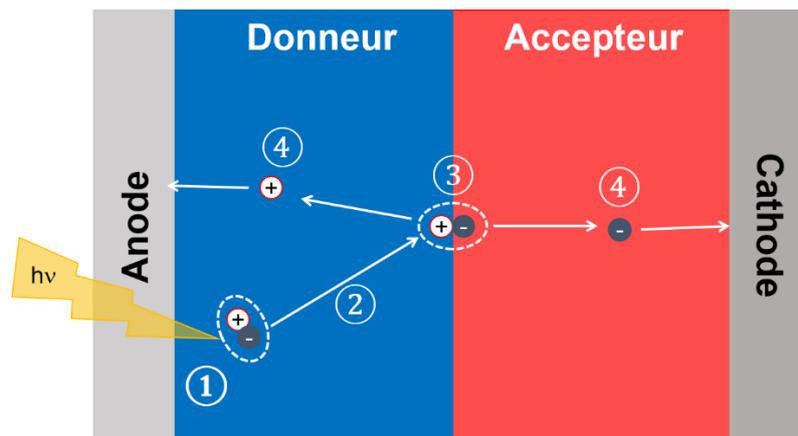


Figure 1.3. Représentation schématique du fonctionnement d'une cellule solaire organique

La première étape correspond à l'absorption d'un photon par l'un ou l'autre SCO générant ainsi un exciton. Ce dernier diffuse dans un second temps à l'interface D-A où il sera ensuite dissocié en deux

charges séparées. Les électrons et les « trous » créés percolent chacun de leur côté jusqu'aux électrodes dans une dernière étape fermant le circuit électrique.

Les transitions énergétiques associées à l'absorption d'un photon aussi bien par le donneur que par l'accepteur sont représentées à la Figure 1.4. Ainsi, quand l'exciton atteint l'hétérojonction D-A, la différence de niveaux énergétiques doit permettre sa dissociation en charges libres. Ces dernières, ainsi générées, diffusent jusqu'aux électrodes où l'électron passe dans la cathode et le « trou » est régénéré par l'injection d'un électron de l'anode. Dans le cas de l'absorption de lumière par le donneur, il est admis dans la communauté scientifique qu'une différence d'environ 0,3 eV entre les niveaux LUMO du donneur et de l'accepteur est nécessaire pour induire une dissociation excitonique efficace.²⁹

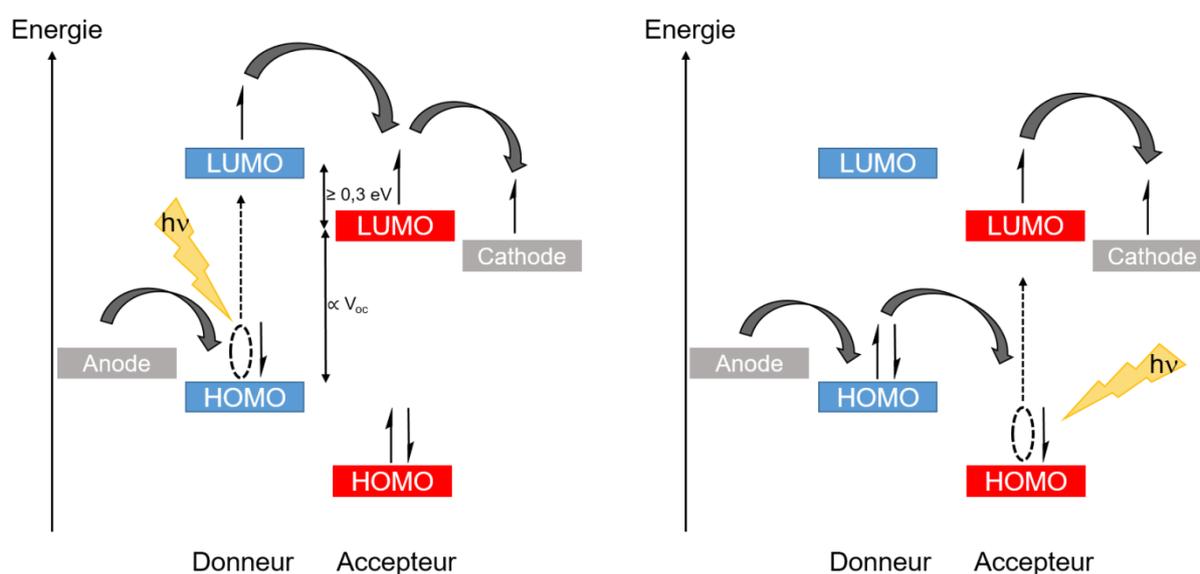


Figure 1.4. Diagramme énergétique du processus de génération du photocourant lors de l'absorption d'un photon par le donneur (gauche) ou l'accepteur (droite).

3.2.2 Caractérisations

Une cellule solaire est caractérisée par une courbe $J-V$ obtenue en traçant la densité de courant mesurée en fonction de la tension appliquée aux électrodes. Différentes valeurs clés sont extraites de cette courbe (Figure 1.5).

²⁹ Scharber M. C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J. and Brabec C. J., *Adv. Mater.*, **2006**, 18, 789-794

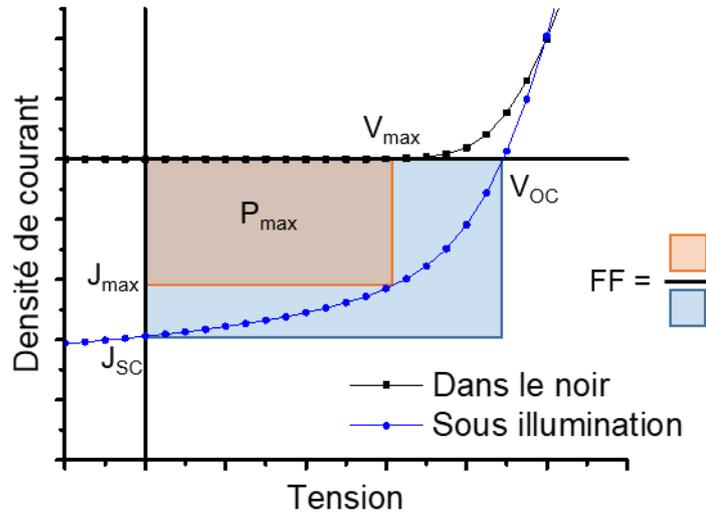


Figure 1.5. Courbe J-V d'une cellule solaire organique et principaux paramètres

- La tension de circuit ouvert (V_{OC} ; exprimée en V) correspond à la tension mesurée quand le courant est nul. Cette dernière est gouvernée par la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur. Toutefois, bon nombre d'étude ont démontré que la morphologie de la couche active ainsi que les phénomènes de recombinaison de charges affectent aussi ce paramètre.
- La densité de courant de court-circuit (J_{SC} ; exprimée en $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) est le courant mesuré quand la tension appliquée est nulle. Cette valeur est dépendante de la capacité d'absorption de la couche active et donc de son épaisseur. La migration et la dissociation des excitons à l'interface D-A, la mobilité des porteurs de charges et les taux de recombinaison sont autant de facteurs influençant la J_{SC} .
- Le facteur de forme (FF ; sans unité) se réfère à l'estimation de l'idéalité de la cellule. La qualité des contacts entre les différentes couches de la cellule et donc les phénomènes de recombinaison de charges se répercutent directement sur la valeur du facteur de forme. Il est défini par l'équation suivante :

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

- Enfin, le rendement de photoconversion (PCE ou η) constitue la mesure principale, souvent la plus rapidement consultée lors de la caractérisation d'une cellule solaire, parfois à tort. Ce rendement se définit comme le rapport de la puissance maximale délivrée par la cellule (P_{out}) sur la puissance lumineuse incidente (P_i) :

$$PCE = \frac{P_{out}}{P_i} = \frac{V_{OC} \times J_{SC} \times FF}{P_i}$$

En complément, d'autres caractérisations spectrales sont généralement réalisées :

- Le rendement quantique externe (EQE pour *External Quantum Efficiency* en anglais), qui évalue pour chaque longueur d'onde le pourcentage de photons incidents convertis en électrons collectés dans le circuit.
- Le rendement quantique interne (IQE pour *Internal Quantum Efficiency* en anglais) diffère du précédent par la mesure non pas de tous les photons incidents mais seulement des photons absorbés par la couche active convertis en électrons collectés.

3.3 Evolution de la couche active

L'engouement généré par cette prometteuse technologie a conduit par la suite de nombreux groupes de chimistes à s'intéresser aux différents constituants de la couche active. Dès lors, une multitude de molécules et polymères conjugués ont été synthétisés, caractérisés et les rendements de photoconversion considérablement améliorés. En parallèle du travail de synthèse, beaucoup d'optimisations ont été apportées quant à la fabrication des dispositifs : architecture (directe *vs* inverse, simple jonction *vs* tandem),^{30,31} conception de nouvelles couches interfaciales,³² solvants de dépôt,^{33,34} utilisation d'additifs,³⁵ post-traitement thermique,^{36,37} *etc...* Tous ces travaux ont conjointement permis un développement rapide de l'OPV dont les rendements dépassent aujourd'hui 13-14% pour les jonctions simples^{38,39} et 14% pour les tandems.⁴⁰

La suite de ce chapitre détaillera rapidement, du point de vue du chimiste, les grandes avancées relatives aux matériaux donneurs et accepteurs utilisés.

³⁰ Yanming S., Hwa S. J., J. T. C., Jason S. and J. H. A., *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1679-1683

³¹ Kim J. Y., Lee K., Coates N. E., Moses D., Nguyen T.-Q., Dante M. and Heeger A. J., *Science*, **2007**, 317, 222-225

³² Zhigang Y., Jiajun W. and Qingdong Z., *Adv. Sci.*, **2016**, 3, 1500362

³³ Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S., Padinger F., Fromherz T. and Hummelen J. C., *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, 78, 841-843

³⁴ Zhang F., Jespersen K. G., Björström C., Svensson M., Andersson M. R., Sundström V., Magnusson K., Moons E., Yartsev A. and Inganäs O., *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, 16, 667-674

³⁵ Kwon S., Kang H., Lee J. H., Lee J., Hong S., Kim H. and Lee K., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, 7, 1601496

³⁶ Peumans P., Uchida S. and Forrest S. R., *Nature*, **2003**, 425, 158

³⁷ Verploegen E., Mondal R., Bettinger C. J., Sok S., Toney M. F. and Bao Z., *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 3519-3529

³⁸ Zhao W., Li S., Yao H., Zhang S., Zhang Y., Yang B. and Hou J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 7148-7151

³⁹ Li S., Ye L., Zhao W., Yan H., Yang B., Liu D., Li W., Ade H. and Hou J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**,

⁴⁰ Zhang Y., Kan B., Sun Y., Wang Y., Xia R., Ke X., Yi Y. Q. Q., Li C., Yip H. L., Wan X., Cao Y. and Chen Y., *Adv. Mater.*, **2017**,

3.3.1 Les donneurs

3.3.1.1 Les polymères conjugués

La découverte d'une conductivité de type métallique dans le polyacétylène après dopage a permis à H. Shirakawa, A. J. Heeger et A. G. MacDiarmid, d'obtenir le prix Nobel de chimie en 2000.^{41,42} Le polyacétylène n'étant pas stable, de nouveaux polymères conjugués basés sur des cycles benzéniques ou des hétérocycles aromatiques ont rapidement été développés (Figure 1.6). Ces structures, à la base de l'électronique organique, ont connu nombre d'applications.^{43,44,45} Notamment le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS) qui en est l'un des représentant les plus répandu grâce à son excellente conductivité (10 S.cm^{-2}) et sa transparence.⁴⁶ En effet, il est, entre autre, utilisé en OPV comme couche modifiatrice de surface et injectrice de trou.

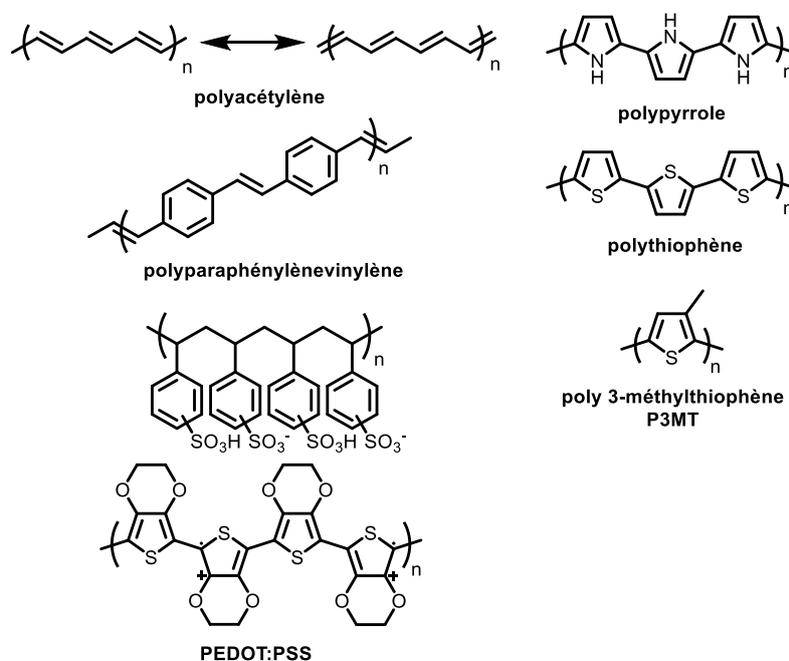


Figure 1.6. Exemples de polymères utilisés dans le domaine de l'électronique organique

⁴¹ Chiang C. K., Fincher C. R., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C. and MacDiarmid A. G., *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098-1101

⁴² Shirakawa H., Louis E. J., MacDiarmid A. G., Chiang C. K. and Heeger A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 578-580

⁴³ Argun A. A., Aubert P.-H., Thompson B. C., Schwendeman I., Gaupp C. L., Hwang J., Pinto N. J., Tanner D. B., MacDiarmid A. G. and Reynolds J. R., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4401-4412

⁴⁴ Beaujuge P. M. and Reynolds J. R., *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 268-320

⁴⁵ Ibanez J. G., Rincón M. E., Gutierrez-Granados S., Chahma M. h., Jaramillo-Quintero O. A. and Frontana-Urbe B. A., *Chem. Rev.*, **2018**,

⁴⁶ Kirchmeyer S. and Reuter K., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2077-2088

Bien qu'un polythiophène (le P3MT) ait déjà été intégré dans une cellule de Schottky en 1984,^{47,48} l'utilisation de polymères conjugués pour l'OPV est encore timide à l'époque.⁴⁹ Toutefois, deux découvertes vont changer la donne.

En 1992, les équipes d'A. J. Heeger et de F. Wudl montrent qu'un transfert électronique photoinduit a lieu entre un polymère conjugué (donneur) et le fullerène C₆₀ (accepteur).⁵⁰ Ce transfert très rapide (inférieur à la picoseconde) et efficace va assoir la domination des fullerènes comme matériaux accepteurs pour les années suivantes (voir section 3.3.2.1). Le paramètre « accepteur » étant bloqué, les efforts de recherche se sont focalisés sur la synthèse de nouveaux polymères donneurs.

En 1995, une nouvelle architecture de cellule est mise au point : la cellule à hétérojonction volumique (BHJ pour *Bulk Heterojunction* en anglais).^{51,52} Cette mise en forme permet de répondre aux problématiques posées par la bicouche. En effet, l'exciton ayant une durée de vie courte (< 1 ns), sa longueur de diffusion est limitée à environ 20 nm. Les épaisseurs des couches doivent donc être de cet ordre de grandeur pour permettre sa migration à l'interface D-A. Or, une faible épaisseur limite l'absorption de la lumière impactant fortement la densité de courant générée. L'hétérojonction volumique outrepassa ces contraintes par la formation de réseaux interpénétrés obtenus en mélangeant le donneur et l'accepteur (Figure 1.7). Les domaines ainsi créés augmentent considérablement la surface de contact D-A et donc la probabilité de dissociation d'excitons. La difficulté réside ensuite dans le contrôle de la formation de nanodomains purs et de tailles compatibles avec la longueur de diffusion de l'exciton tout en assurant une bonne percolation des charges.

⁴⁷ Glenis S., Horowitz G., Tourillon G. and Garnier F., *Thin Solid Films*, **1984**, 111, 93-103

⁴⁸ Glenis S., Tourillon G. and Garnier F., *Thin Solid Films*, **1984**, 122, 9-17

⁴⁹ Wöhrle D. and Meissner D., *Adv. Mater.*, **1991**, 3, 129-138

⁵⁰ Sariciftci N. S., Smilowitz L., Heeger A. J. and Wudl F., *Science*, **1992**, 258, 1474-1476

⁵¹ Halls J. J. M., Walsh C. A., Greenham N. C., Marseglia E. A., Friend R. H., Moratti S. C. and Holmes A. B., *Nature*, **1995**, 376, 498-500

⁵² Yu G., Gao J., Hummelen J. C., Wudl F. and Heeger A. J., *Science*, **1995**, 270, 1789-1791

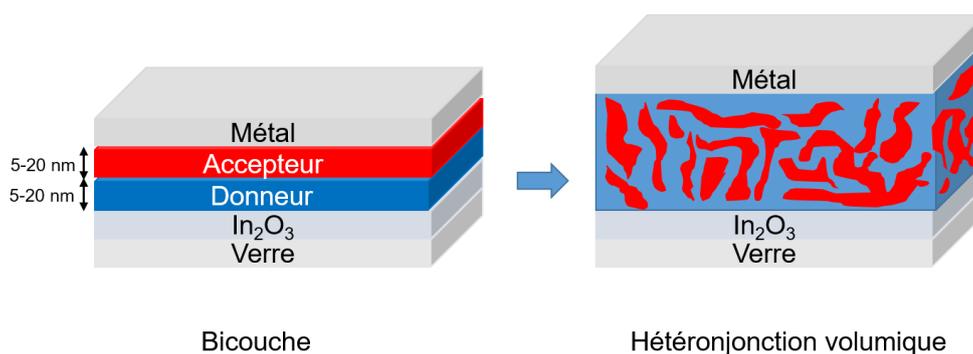


Figure 1.7. Représentation schématique des architectures bicouche et hétéronjonction volumique

Depuis, les polymères conjugués représentent une classe incontournable de donneurs d'électrons. Les premiers à être utilisés furent de la famille du polyparaphénylènevinylène (PPV) ou du polythiophène (PT) (Figure 1.8).⁵³ Le représentant le plus célèbre en est le P3HT qui, associé au [6,6]-phényl-C₆₁-butanoate de méthyle (PC₆₁BM), représente le système le plus étudié en OPV à ce jour.⁵⁴ Les lois régissant la synthèse et le contrôle du gap optique de systèmes π -conjugués étendus sont alors bien connues^{55,56} et les rendements obtenus dépassent de loin ceux des cellules de Schottky (3% et 5% pour les PPVs⁵⁷ et PTs⁵⁸ respectivement). Ces efficacités restent toutefois limitées par une largeur de bande interdite trop importante (1,9-2,0 eV pour P3HT). En effet, une énergie de gap de 2 eV ($\lambda = 620$ nm) ne permet d'absorber qu'environ 30% des photons perçus alors qu'un gap de 1,1 eV ($\lambda = 1100$ nm) pourrait potentiellement collecter 77% de ces derniers.⁵⁹

Dans ce contexte, les chimistes ont opté pour deux stratégies complémentaires. La première consiste à alterner dans le polymère des blocs électron-riches (D') avec des blocs électron-déficients (A').⁶⁰ Le couplage entre les orbitales des blocs D' et A' conduit à une réduction du gap optique (Figure 1.8). Ainsi, nombre de blocs D' et A' ont été copolymérisés afin d'aboutir à un impressionnant catalogue

⁵³ Günes S., Neugebauer H. and Sariciftci N. S., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1324-1338

⁵⁴ Dang M. T., Hirsch L. and Wantz G., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 3597-3602

⁵⁵ Roncali J., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173-206

⁵⁶ van Müllekom H. A. M., Vekemans J. A. J. M., Havinga E. E. and Meijer E. W., *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2001**, *32*, 1-40

⁵⁷ Wienk M. M., Kroon J. M., Verhees W. J. H., Knol J., Hummelen J. C., Hal P. A. v. and Janssen R. A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3371-3375

⁵⁸ Kim J. Y., Kim S. H., Lee H. H., Lee K., Ma W., Gong X. and Heeger A. J., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 572-576

⁵⁹ Nunzi J.-M., *C. R. Phys.*, **2002**, *3*, 523-542

⁶⁰ Xu T. and Yu L., *Mater. Today*, **2014**, *17*, 11-15

de polymères dont quelques exemples sont représentés sur la Figure 1.8.^{61,62} Les blocs D' les plus utilisés sont des motifs thiophène, bithiophène, thiéno[3,2-*b*]thiophène, fluorène, carbazole, benzodithiophène, *etc...* Les blocs A' sont, quant à eux, constitués majoritairement de motifs benzo[2,1,3]thiadiazole, thiéno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-dione, dicétopyrrolopyrrole, thiéno[3,4-*b*]thiophène, quinoxaline, *etc...*^{63,64,65}

La seconde stratégie vise à introduire des groupements proquinoïdaux dans le polymère sachant que la forme quinoïdale peut induire une réduction significative de la largeur de bande interdite.⁶⁶ Peut ainsi être pris pour exemple le bloc thiéno[3,4-*b*]thiophène, présent dans la famille des PTB.

Ainsi, après plus de vingt années d'optimisation, trois familles de polymères « champions » trônent actuellement en raison des excellents rendements de conversion photovoltaïque qu'ils permettent d'atteindre. Il s'agit du PTB7-Th,⁶⁷ du PffBT4T-2OD⁶⁸ et du PBDB-T,⁶⁹ surnommés depuis PCE10, PCE11 et PCE12 respectivement (Figure 1.8.), traduisant les excellentes performances de ces polymères en cellules solaires.

⁶¹ Lu L., Zheng T., Wu Q., Schneider A. M., Zhao D. and Yu L., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 12666-12731

⁶² Kularatne R. S., Magurudeniya H. D., Sista P., Biewer M. C. and Stefan M. C., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2013**, *51*, 743-768

⁶³ Cabanetos C., El Labban A., Bartelt J. A., Douglas J. D., Mateker W. R., Fréchet J. M. J., McGehee M. D. and Beaujuge P. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4656-4659

⁶⁴ Ergang W., Lintao H., Zhongqiang W., Stefan H., Fengling Z., Olle I. and R. A. M., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 5240-5244

⁶⁵ Li W., Hendriks K. H., Wienk M. M. and Janssen R. A. J., *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, 78-85

⁶⁶ Umeyama T. and Imahori H., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 11545-11560

⁶⁷ Liao S. H., Jhuo H. J., Cheng Y. S. and Chen S. A., *Adv. Mater.*, **2013**, *25*, 4766-4771

⁶⁸ Liu Y., Zhao J., Li Z., Mu C., Ma W., Hu H., Jiang K., Lin H., Ade H. and Yan H., *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 5293

⁶⁹ Qian D., Ye L., Zhang M., Liang Y., Li L., Huang Y., Guo X., Zhang S., Tan Z. a. and Hou J., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9611-9617

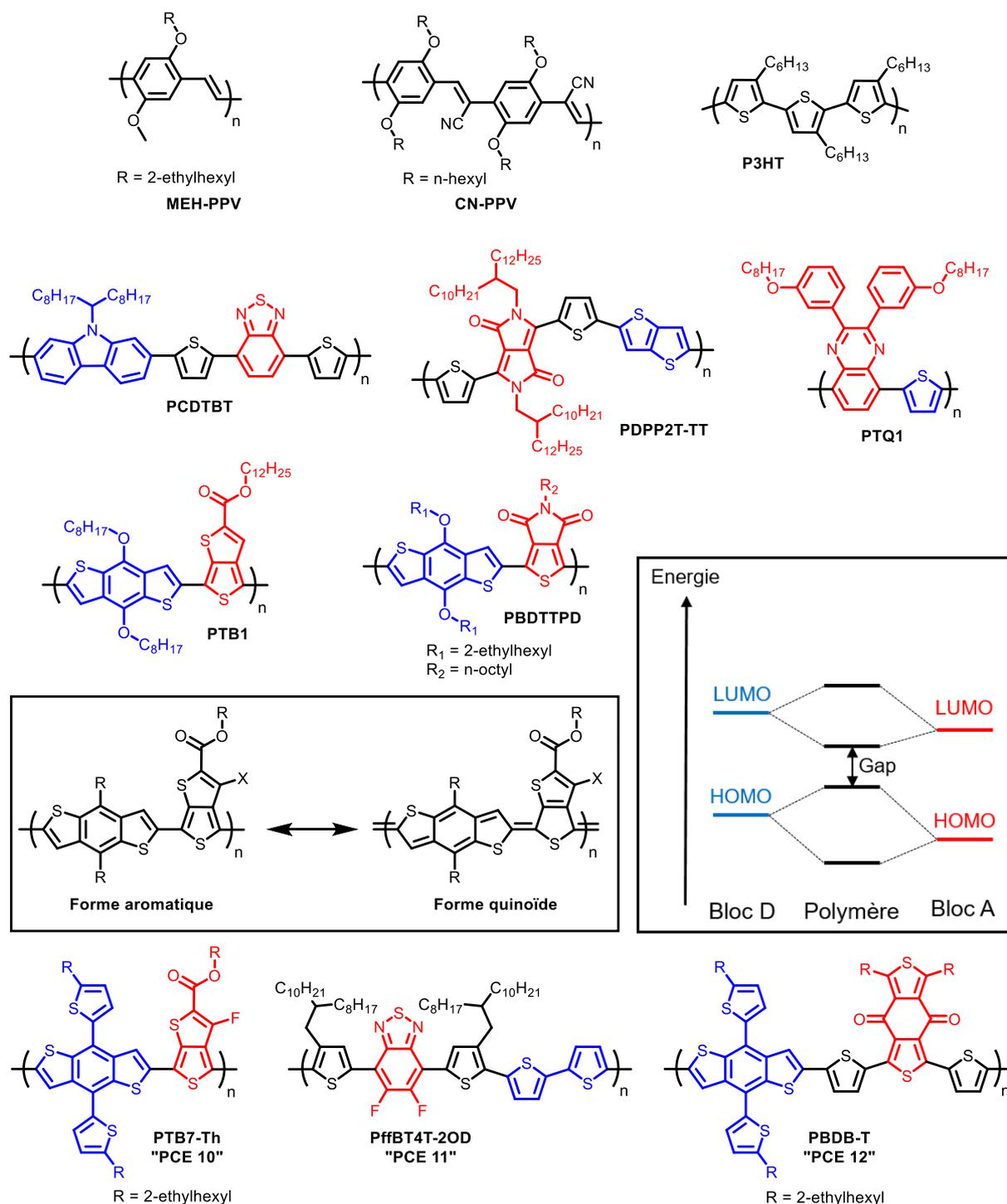


Figure 1.8. Exemples de polymères donneurs pour l'OPV et stratégie de diminution du gap optique

Toutefois, la difficulté à reproduire une masse molaire moyenne, l'indice de polydispersité, la régiorégularité ou encore la présence d'impuretés (catalyseurs...) rendent la synthèse et la purification

des macromolécules parfois ardues.⁷⁰ Par conséquent, la communauté des chimistes s'est orientée, en parallèle, vers des donneurs de type moléculaires.

3.3.1.2 Les petites molécules

Bien qu'à l'origine des premiers travaux sur l'OPV, les petites molécules n'ont réellement connu un regain d'intérêt que dans le milieu des années 2000. Leur synthèse et purification reproductibles sont des avantages certains par rapport à leurs homologues polymères. De plus, leur structure discrète permet une analyse plus poussée des relations structure-propriétés du matériau.

Ici encore, la diversité des édifices moléculaires étudiés est impressionnante. À l'instar des travaux pionniers, les premières cellules solaires incorporant des petites molécules sont alors réalisées par évaporations successives ou co-évaporation des matériaux D et A. Des structures simples sont privilégiées, notamment la famille des acènes comme le tétracène, le pentacène ou le rubrène (Figure 1.9). Ces donneurs, couplés au fullerène C₆₀, ont permis d'atteindre des rendements de 2,3%, 2,7% et 2,9% respectivement.^{71,72,73} On retrouve aussi des oligothiophènes, connus pour leurs bonnes propriétés de transport de charges et dont les propriétés optiques et électroniques sont facilement modulables.⁷⁴ L'équipe de P. Bäuerle a notamment développé une série d'oligothiophènes substitués aux extrémités par des groupements accepteurs (DCVn+2T, Figure 1.9) dont les rendements photovoltaïques atteignent 6,9% pour un DCV5T.⁷⁵

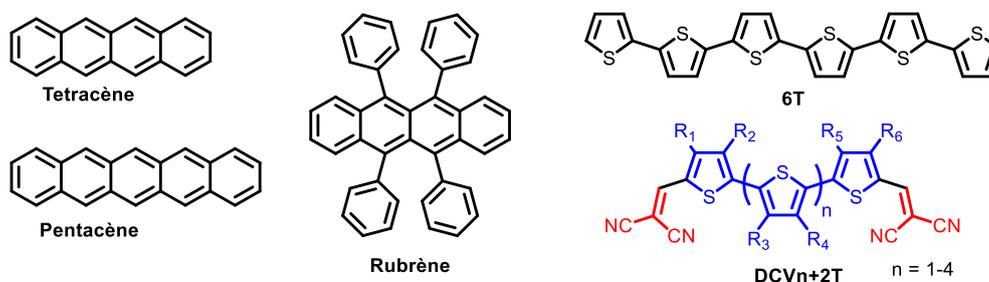


Figure 1.9 Exemples de molécules D déposées par évaporation

⁷⁰ Hoefler S. F. F., Rath T., Pastukhova N., Pavlica E., Scheunemann D., Wilken S., Kunert B., Resel R., Hobisch M., Xiao S., Bratina G. and Trimmel G., *J. Mater. Chem. A*, **2018**,

⁷¹ Chu C.-W., Shao Y., Shrotriya V. and Yang Y., *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 243506

⁷² Yoo S., Domercq B. and Kippelen B., *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5427-5429

⁷³ Pandey A. K. and Nunzi J. M., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3613-3617

⁷⁴ Mishra A., Ma C.-Q. and Bäuerle P., *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 1141-1276

⁷⁵ Fitzner R., Mena-Osteritz E., Mishra A., Schulz G., Reinold E., Weil M., Körner C., Ziehlke H., Elschner C., Leo K., Riede M., Pfeiffer M., Urich C. and Bäuerle P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 11064-11067

Des molécules solubles ont aussi rapidement vu le jour, permettant la fabrication de cellules solaires par voie liquide. Les oligothiophènes sont là aussi bien représentés. L'équipe SCL du laboratoire MOLTECH-Anjou, figurant parmi les pionniers dans le domaine, a développé un donneur tétraédrique constitué d'un silane fonctionnalisé par quatre chaînes terthiophènes (Figure 1.10). La structure 3D de cette molécule a été pensée pour permettre un transport de charges isotrope au sein de la cellule solaire. Cependant, la molécule n'absorbant pas au-delà de 400 nm, un rendement faible de 0,3% a été obtenu dans une BHJ avec du PC₆₁BM.⁷⁶ D'autres oligothiophènes linéaires solubles d'architecture A-D-A ont été répertoriés dans la littérature comme la molécule DRCN7T (Figure 1.10) qui a permis d'atteindre un très bon rendement de 9,3% avec du PC₇₁BM.⁷⁷ Les molécules de type *push-pull* (c.-à-d. présentant un transfert de charge interne) connaissent aussi un grand succès grâce à leur accessibilité synthétique et les possibilités de modifications structurales qu'elles offrent.⁷⁸ Le motif triphénylamine (TPA) a été largement utilisé comme bloc électro-donneur D' dans ce type de systèmes. Le dérivé DTDCPB (Figure 1.10) en est un bon exemple puisque ce dernier a permis d'atteindre des efficacités supérieures à 6 % lorsque co-évaporé avec du C₇₀.⁷⁹ Il est à noter que l'équipe SCL a beaucoup travaillé sur l'élaboration de nouveaux donneurs *push-pull* basés sur une TPA.⁸⁰ Ainsi, le composé TPA-T-DCV (Figure 1.10) constitue l'archétype de cette famille. Synthétisable en seulement deux étapes,⁸¹ ce dernier a permis d'atteindre des rendements de photoconversion de 2,5% en cellule bicouche avec du C₆₀.⁸² Nombre de variations autour de cette molécule ont été réalisées, notamment le composé MPh₂N-T-DCV (Figure 1.10) qui, grâce à un élargissement de sa bande d'absorption et une meilleure mobilité des trous, a permis d'atteindre un rendement de 3,3% en bicouche avec du C₆₀.⁸³

Autre catégorie de molécules, celles intégrant des colorants ont également conduit à des efficacités très intéressantes. La classe des mérocyanines, utilisées dans les premières heures de l'OPV, est alors représentée par le dérivé HB194 (Figure 1.10) qui, en co-évaporation avec du C₆₀ se caractérise par des rendements de photoconversion supérieurs à 6%.⁸⁴ D'autres composés, basés sur des colorants

⁷⁶ Roncali J., Frère P., Blanchard P., de Bettignies R., Turbiez M., Roquet S., Leriche P. and Nicolas Y., *Thin Solid Films*, **2006**, 511-512, 567-575

⁷⁷ Zhang Q., Kan B., Liu F., Long G., Wan X., Chen X., Zuo Y., Ni W., Zhang H., Li M., Hu Z., Huang F., Cao Y., Liang Z., Zhang M., Russell T. P. and Chen Y., *Nature Photon.*, **2014**, 9, 35

⁷⁸ Malytskyi V., Simon J.-J., Patrone L. and Raimundo J.-M., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 354-397

⁷⁹ Chen Y.-H., Lin L.-Y., Lu C.-W., Lin F., Huang Z.-Y., Lin H.-W., Wang P.-H., Liu Y.-H., Wong K.-T., Wen J., Miller D. J. and Darling S. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 13616-13623

⁸⁰ Roncali J., Leriche P. and Blanchard P., *Adv. Mater.*, **2014**, 26, 3821-3838

⁸¹ Grolleau J., Gohier F., Allain M., Legoupy S., Cabanetos C. and Frère P., *Org. Electron.*, **2017**, 42, 322-328

⁸² Leliege A., Regent C.-H. L., Allain M., Blanchard P. and Roncali J., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8907-8909

⁸³ Jiang Y., Cabanetos C., Allain M., Liu P. and Roncali J., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5145-5151

⁸⁴ Steinmann V., Kronenberg N. M., Lenze M. R., Graf S. M., Hertel D., Meerholz K., Bürckstümmer H., Tulyakova E. V. and Würthner F., *Adv. Energy Mater.*, **2011**, 1, 888-893

bien connus ont été développés. Un dérivé de porphyrine a donné des efficacités de plus de 7% avec du PC₆₁BM.⁸⁵ Les squaraines, décrites elles aussi dès les années 1970 pour l'OPV, ont conduit à des rendements de plus de 5% en simple jonction et plus de 8% en tandem.⁸⁶ Des molécules comportant un cœur dipyrométhène de bore (BODIPY) ont été synthétisées et atteignent 7% avec du PC₇₁BM.⁸⁷ L'unité dicétopyrrolopyrrole (DPP) est aussi couramment rencontrée dans la littérature. À titre d'exemple est représentée la molécule DPP-(TBFu)₂ (Figure 1.10) qui a permis d'atteindre 4,4% de rendement en 2009.⁸⁸ D'autres molécules basées sur le DPP ont produit des rendements de photoconversion supérieurs à 7%.⁸⁹

⁸⁵ Qin H., Li L., Guo F., Su S., Peng J., Cao Y. and Peng X., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 1397-1401

⁸⁶ Zimmerman J. D., Lassiter B. E., Xiao X., Sun K., Dolocan A., Gearba R., Vanden Bout D. A., Stevenson K. J., Wickramasinghe P., Thompson M. E. and Forrest S. R., *ACS Nano*, **2013**, 7, 9268-9275

⁸⁷ Srinivasa Rao R., Bagui A., Hanumantha Rao G., Gupta V. and Singh S. P., *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 6953-6956

⁸⁸ Bright W., B. T. A., Xuan-Dung D., Peter Z., Hwa S. J., Andres G., Mananya T. and Thuc-Quyen N., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 3063-3069

⁸⁹ Wang J.-L., Wu Z., Miao J.-S., Liu K.-K., Chang Z.-F., Zhang R.-B., Wu H.-B. and Cao Y., *Chem. Mater.*, **2015**, 27, 4338-4348

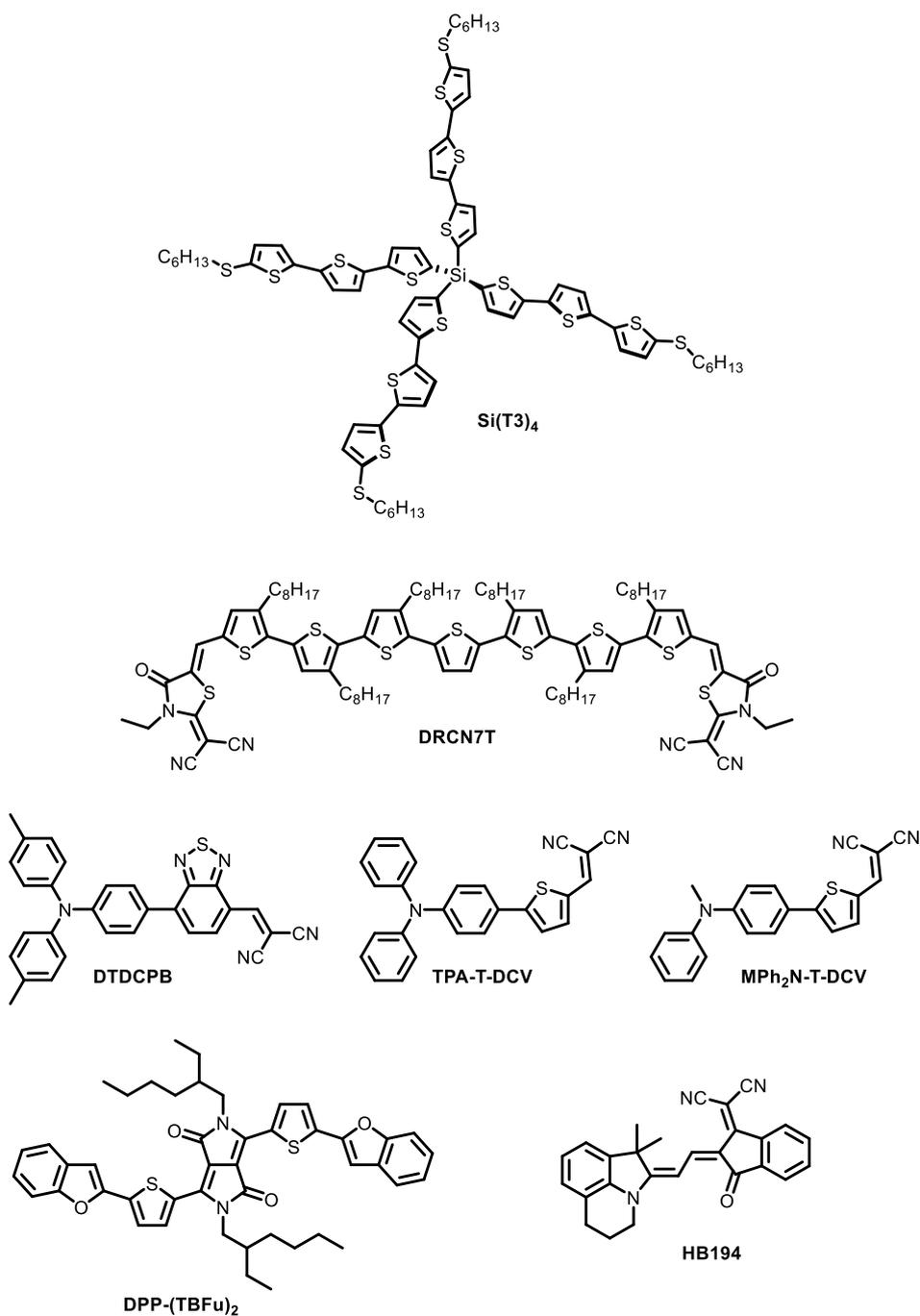


Figure 1.10. Exemples de petites molécules D : oligothiophènes, push-pull et colorants

Afin de réduire l'écart entre les rendements photovoltaïques des cellules à polymères et des petites molécules, des structures plus complexes ont été mises au point. L'équipe de G. Bazan a

développé une série de composés d'architecture D-A-D'-A-D⁹⁰ (p-DTS(PTTh₂)₂⁹¹ et p-DTS(FBTTh₂)₂,⁹² Figure 1.11) dont les efficacités atteignent 7,0%. Des blocs communs avec les polymères (p. ex. le benzodithiophène) sont utilisés pour concevoir de nouvelles molécules comportant un système π -conjugué de plus en plus étendu et une alternance de blocs D' et A'. Les composés DR3TBDTT et DRTB-T (Figure 1.11), synthétisés dans cette optique, offrent des efficacités de 8% et 9% respectivement.^{93,94} On assiste depuis à une complexification de plus en plus importante des structures moléculaires,⁹⁵ et un composé d'architecture A-D-A'-D-D'-D-A'-D-A (BDTTNTTR, Figure 1.17) a montré de très bonnes performances photovoltaïques avec un rendement de 11,5% couplé au PC₇₁BM.⁹⁶

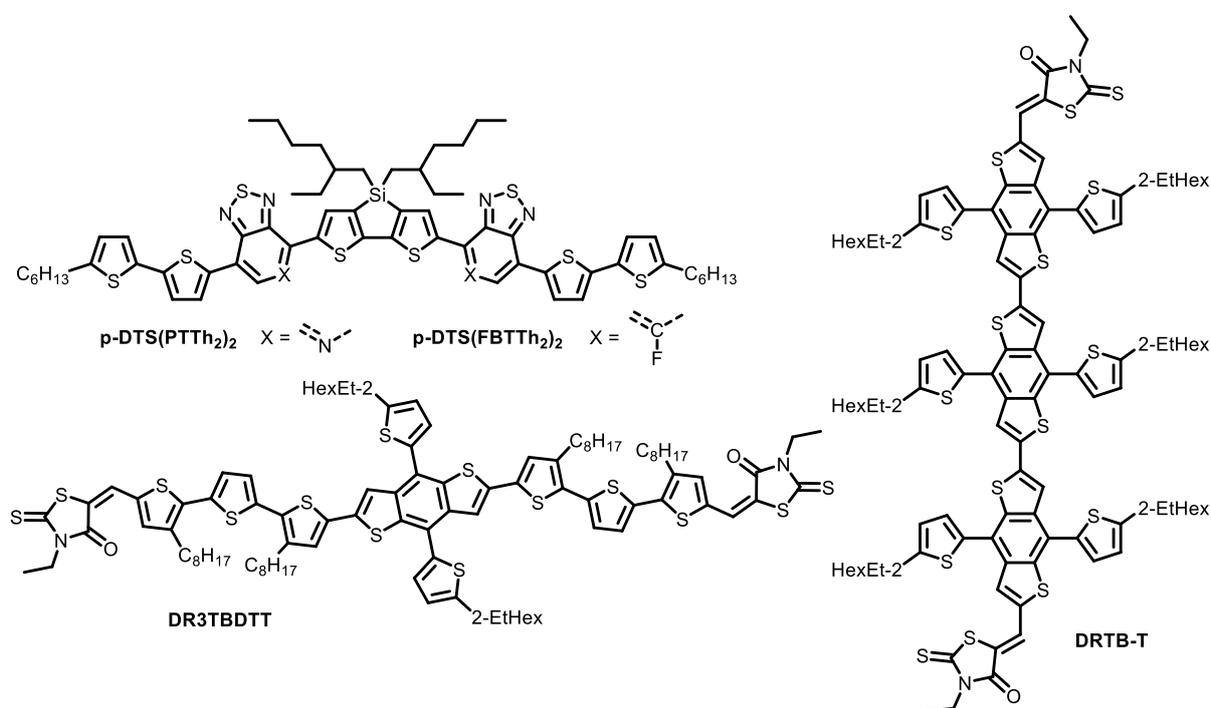


Figure 1.11. Exemples de molécules D performantes pour l'OPV

⁹⁰ Coughlin J. E., Henson Z. B., Welch G. C. and Bazan G. C., *Acc. Chem. Res.*, **2014**, 47, 257-270

⁹¹ Sun Y., Welch G. C., Leong W. L., Takacs C. J., Bazan G. C. and Heeger A. J., *Nat. Mater.*, **2011**, 11, 44

⁹² Poll T. S. v. d., Love J. A., Nguyen T. Q. and Bazan G. C., *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3646-3649

⁹³ Yang L., Zhang S., He C., Zhang J., Yao H., Yang Y., Zhang Y., Zhao W. and Hou J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 1958-1966

⁹⁴ Zhou J., Zuo Y., Wan X., Long G., Zhang Q., Ni W., Liu Y., Li Z., He G., Li C., Kan B., Li M. and Chen Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 8484-8487

⁹⁵ Ilmi R., Haque A. and Khan M. S., *Org. Electron.*, **2018**, 58, 53-62

⁹⁶ Wan J., Xu X., Zhang G., Li Y., Feng K. and Peng Q., *Energy Environ. Sci.*, **2017**, 10, 1739-1745

3.3.2 Les accepteurs

3.3.2.1 Le fullerène et ses dérivés

Découvert en 1985,⁹⁷ le fullerène C₆₀, initialement baptisé Buckminsterfullerène, en hommage à l'architecte Richard Buckminster Fuller, s'est rapidement imposé comme matériau accepteur de référence. D'abord extrêmement onéreux, sa production à plus grande échelle par vaporisation de graphite sous arc électrique⁹⁸ va permettre sa démocratisation. Outre les efficacités atteintes supérieures à 11% lorsqu'ils sont associés à des matériaux donneurs,⁶⁸ plusieurs raisons expliquent le grand succès des dérivés de fullerène. Tout d'abord, les fullerènes peuvent accepter, et de façon réversible, jusqu'à six électrons.⁹⁹ De plus, leur LUMO, délocalisée sur l'ensemble de la cage tridimensionnelle, leur confère des propriétés de transport de charges efficaces et isotropes.¹⁰⁰ Cette délocalisation des orbitales moléculaires permet aussi aux fullerènes de s'agréger entre eux via des interactions faibles de type π - π , facilitant la création de nanodomains favorables au bon fonctionnement d'une cellule solaire organique.¹⁰¹ Une réaction de cyclopropanation peut être réalisée sur les C₆₀ et C₇₀, générant ainsi respectivement les PC₆₁BM et PC₇₁BM, analogues solubles compatibles avec les procédés de dépôt en solution (Figure 1.12).¹⁰² Par ailleurs, d'autres adduits ont également été préparés, comme l'indacéno C₆₀ Bis Adduit (IC₆₀BA) synthétisé *via* une réaction de cycloaddition, qui, bénéficiant d'un niveau LUMO plus élevé a permis d'obtenir un rendement de 6,5% couplé au P3HT, notamment grâce à une Voc de 0,84 V (contre 0,58 V avec du PC₆₁BM).¹⁰³

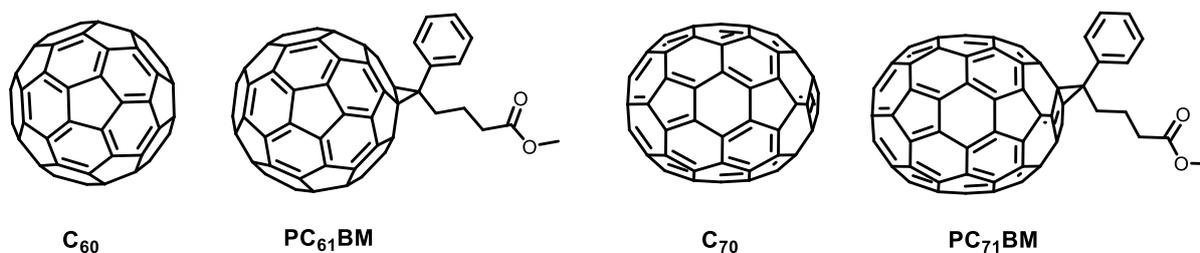


Figure 1.12. Les fullerènes C₆₀ et C₇₀ et leurs dérivés solubles les plus courants

⁹⁷ Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. and Smalley R. E., *Nature*, **1985**, 318, 162

⁹⁸ Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K. and Huffman D. R., *Nature*, **1990**, 347, 354

⁹⁹ Xie Q., Perez-Cordero E. and Echegoyen L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3978-3980

¹⁰⁰ He Y. and Li Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 1970-1983

¹⁰¹ Yang X., Loos J., Veenstra S. C., Verhees W. J. H., Wienk M. M., Kroon J. M., Michels M. A. J. and Janssen R. A. J., *Nano Lett.*, **2005**, 5, 579-583

¹⁰² Hummelen J. C., Knight B. W., LePeq F., Wudl F., Yao J. and Wilkins C. L., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 532-538

¹⁰³ Zhao G., He Y. and Li Y., *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 4355-4358

Si la force des fullerènes est leur structure tridimensionnelle, elle est aussi leur plus grande faiblesse. Le haut degré de symétrie du C₆₀ interdit beaucoup de transitions électroniques et il en résulte une absorption de la lumière visible quasi nulle. Le C₇₀, moins symétrique mais beaucoup plus cher, absorbe un peu plus dans la gamme 400-600 nm mais sa contribution reste toutefois anecdotique devant les hauts coefficients d'extinction molaire développés par les donneurs.¹⁰⁴ Il en ressort que la délocalisation des orbitales frontières rend difficile la modification chimique des dérivés des fullerènes bloquant ainsi leurs niveaux énergétiques ; ce qui a motivé une grande partie des travaux sur les donneurs. Il est tout de même possible d'influer sur le niveau LUMO des PCBMs par l'insertion de groupements fonctionnels sur le phényle (amines, fluor, *etc.*).¹⁰⁵ La synthèse de bis-adduits permet aussi de modifier le positionnement de la LUMO en la déstabilisant.^{106,107} Cependant, des différences énergétiques inférieures à 0,2 eV ainsi que de faibles rendements de synthèse limitent cette stratégie.

Par ailleurs, la tendance des fullerènes à s'agréger, bénéfique jusqu'à un certain point sous couvert d'une optimisation fine des méthodes de dépôt (additifs, ratio, *etc.*), devient, elle aussi, problématique. La cristallisation des fullerènes au sein même de la couche active entraîne des problèmes de ségrégation de phases importants, délétères au bon fonctionnement des dispositifs.¹⁰⁸ Enfin, la photostabilité du C₆₀ et du PC₆₁BM est également remise en cause avec l'apparition de phénomènes de dimérisation sous illumination entraînant une baisse de la J_{SC} et donc de l'efficacité de la cellule.¹⁰⁹

3.3.2.2 Les accepteurs « non-fullerène »

Les grandes qualités des fullerènes leur ont permis de rester les accepteurs de référence pendant près de vingt ans. Cependant, leurs défauts intrinsèques ont orienté la recherche vers de nouveaux accepteurs adressant leurs principales limitations, à savoir : l'absorption de la lumière visible et le réglage fin des niveaux énergétiques. Avec un début timide, on assiste alors, depuis quelques années, à une véritable explosion du nombre de publications en rapport avec ces accepteurs dits « non-fullerène »

¹⁰⁴ Wienk M. M., Kroon J. M., Verhees W. J. H., Knol J., Hummelen J. C., Hal P. A. v. and Janssen R. A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3371-3375

¹⁰⁵ Kooistra F. B., Knol J., Kastenbergh F., Popescu L. M., Verhees W. J. H., Kroon J. M. and Hummelen J. C., *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 551-554

¹⁰⁶ Lenens M., Wetzelaer G. J. A. H., Kooistra F. B., Veenstra S. C., Hummelen J. C. and Blom P. W. M., *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2116-2119

¹⁰⁷ He Y., Chen H.-Y., Hou J. and Li Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1377-1382

¹⁰⁸ Campoy-Quiles M., Ferenczi T., Agostinelli T., Etchegoin P. G., Kim Y., Anthopoulos T. D., Stavrinou P. N., Bradley D. C. and Nelson J., *Nat. Mater.*, **2008**, *7*, 158

¹⁰⁹ Domínguez I. F., Distler A. and Lüer L., *Adv. Energy Mater.*, **2017**, *7*, 1601320

(NFAs pour *Non-Fullerene Acceptors* en anglais), apportant un second souffle au domaine de l'OPV.^{110,111}

Les rylènes diimides (Figure 1.13) sont historiquement la première classe d'accepteurs utilisés dans des cellules organiques, correspondant à un dérivé de pérylène diimide (PDI) utilisé dans la cellule de Tang. En raison de leurs propriétés optiques et électroniques remarquables (affinité électronique, mobilités, hauts coefficients d'extinction molaire) ainsi que de leur grande stabilité thermique et chimique, les rylènes diimides représentent des candidats de choix pour la construction de nouveaux accepteurs.¹¹²

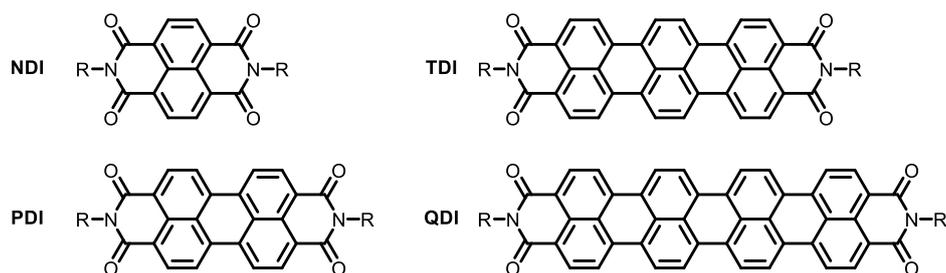


Figure 1.13. Structures des rylènes diimides les plus courants

Le défaut principal de cette famille de molécules tient dans sa trop grande propension à s'agréger *via* des interactions de type π -stacking. À l'instar des fullerènes, cette agrégation est bénéfique au transport des charges mais la formation de domaines de l'ordre du micromètre ne permet pas une dissociation efficace des excitons. Des stratégies d'ingénierie moléculaire ont par conséquent été mises en œuvre pour limiter la sur-agrégation tout en essayant de conserver un bon degré d'organisation du matériau.

¹¹⁰ Zhang G., Zhao J., Chow P. C. Y., Jiang K., Zhang J., Zhu Z., Zhang J., Huang F. and Yan H., *Chem. Rev.*, **2018**,

¹¹¹ A V., Liu S.-W. and Wong K.-T., *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **2018**, *124*, 1-57

¹¹² Zhan X., Facchetti A., Barlow S., Marks T. J., Ratner M. A., Wasielewski M. R. and Marder S. R., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 268-284

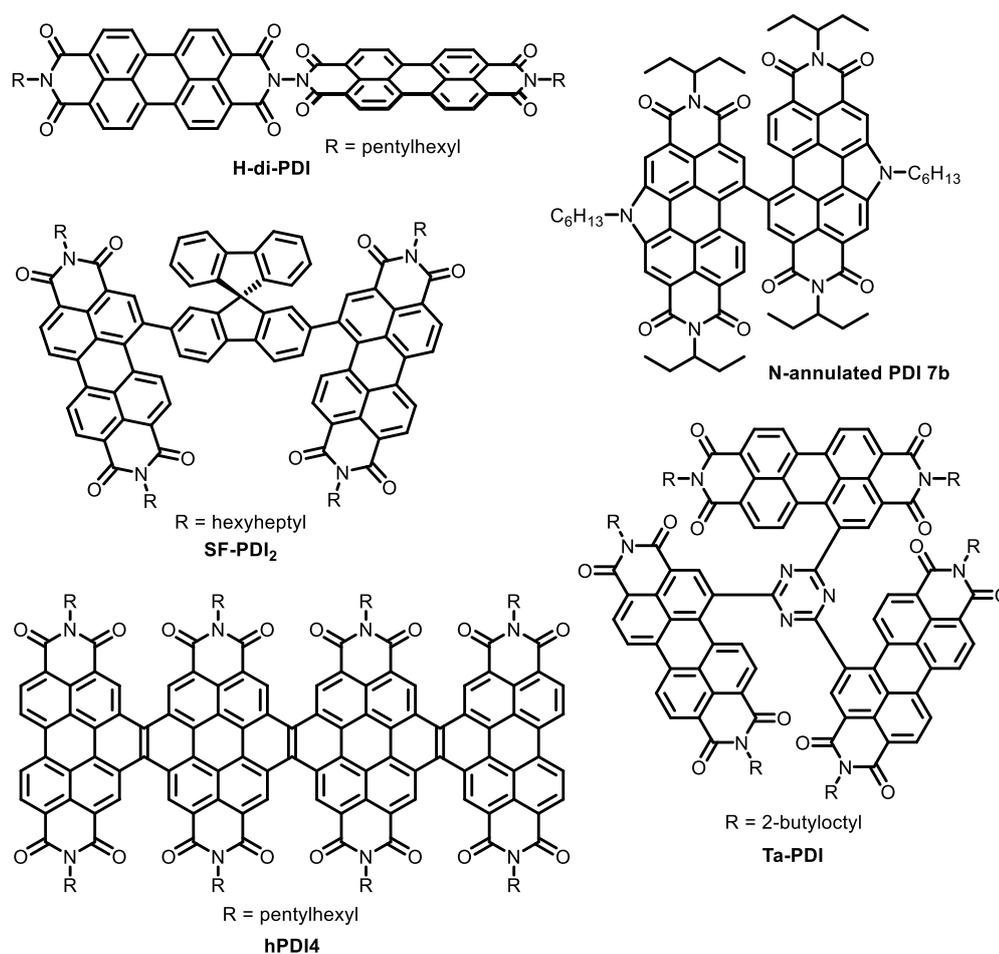


Figure 1.14. Exemples de NFAs basés sur des PDIs : dimères, trimères et tétramères

Tout d'abord, l'atome d'azote de la fonction imide n'étant pas conjugué au reste du système, sa fonctionnalisation permet d'insérer des chaînes solubilisantes encombrantes sans altérer les propriétés électroniques du cœur tout en limitant le π -stacking. Un simple PDI alkylé a par exemple permis d'obtenir un rendement de 3,0% couplé au donneur moléculaire p-DTS(FBTTh₂)₂ (Figure 1.11).¹¹³ L'agrégation est cependant encore problématique et limite les performances. Des systèmes plus

¹¹³ Sharenko A., Proctor C. M., Poll T. S. v. d., Henson Z. B., Nguyen T. Q. and Bazan G. C., *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 4403-4406

encombrés ont été mis au point avec la réalisation de dimères,^{114,115,116} trimères¹¹⁷ ou encore tétramères¹¹⁸ de PDIs (Figure 1.14) exploitant la gêne stérique induite pour générer une structure tridimensionnelle plus favorable à un transport de charges isotrope. Les rendements sont alors à la hausse et un record de 10,5% a été publié en 2017 avec un tétramère fusionné mélangé au polymère donneur P3TEA.¹¹⁹

Les naphthalènes diimide (NDIs, Figure 1.13) accusant une absorption dans le visible et une mobilité électronique en deçà des PDIs, sont moins représentés dans des structures moléculaires. Ces derniers sont plutôt utilisés comme blocs électroattracteurs dans des polymères de type n (Figure 1.15). Des cellules « tout polymère » atteignent aujourd'hui 10% de rendement avec ce type de polymère.¹²⁰ Des structures moléculaires existent aussi (BiNDI, Figure 1.15) mais les efficacités restent modestes.¹²¹ Les NDIs peuvent être désymétrisés en naphthalène mono imide, utilisés alors comme groupement accepteur terminal sur des petites molécules.^{122,123} Un exemple réalisé au cours de cette thèse est illustré dans la figure 1.15 où un [6]héliène a été substitué en périphérie par deux naphthalimides *via* un espaceur acétylénique. Il est à noter qu'il s'agissait du premier exemple de molécules comportant un système π -conjugué chiral étudié à des fins de conversion photovoltaïque.¹²⁴

¹¹⁴ Yan Q., Zhou Y., Zheng Y.-Q., Pei J. and Zhao D., *Chem. Sci.*, **2013**, *4*, 4389-4394

¹¹⁵ Wu C. H., Chueh C. C., Xi Y. Y., Zhong H. L., Gao G. P., Wang Z. H., Pozzo L. D., Wen T. C. and Jen A. K. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, 5326-5332

¹¹⁶ Hendsbee A. D., Sun J.-P., Law W. K., Yan H., Hill I. G., Spasyuk D. M. and Welch G. C., *Chem. Mater.*, **2016**, *28*, 7098-7109

¹¹⁷ Duan Y., Xu X., Yan H., Wu W., Li Z. and Peng Q., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*,

¹¹⁸ Zhong Y., Trinh M. T., Chen R., Purdum G. E., Khlyabich P. P., Sezen M., Oh S., Zhu H., Fowler B., Zhang B., Wang W., Nam C.-Y., Sfeir M. Y., Black C. T., Steigerwald M. L., Loo Y.-L., Ng F., Zhu X. Y. and Nuckolls C., *Nat. Commun.*, **2015**, *6*, 8242

¹¹⁹ Zhang J., Li Y., Huang J., Hu H., Zhang G., Ma T., Chow P. C. Y., Ade H., Pan D. and Yan H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 16092-16095

¹²⁰ Fan B., Ying L., Zhu P., Pan F., Liu F., Chen J., Huang F. and Cao Y., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*,

¹²¹ Liu Y., Zhang L., Lee H., Wang H. W., Santala A., Liu F., Diao Y., Briseno A. L. and Russell T. P., *Adv. Energy Mater.*, **2015**, *5*,

¹²² Hendsbee A. D., Sun J.-P., Rutledge L. R., Hill I. G. and Welch G. C., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 4198-4207

¹²³ McAfee S. M., Cann J. R., Josse P., Blanchard P., Cabanetos C. and Welch G. C., *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, *4*, 3504-3517

¹²⁴ Josse P., Favereau L., Shen C., Dabos-Seignon S., Blanchard P., Cabanetos C. and Crassous J., *Chemistry – A European Journal*, **2017**, *23*, 6277-6281

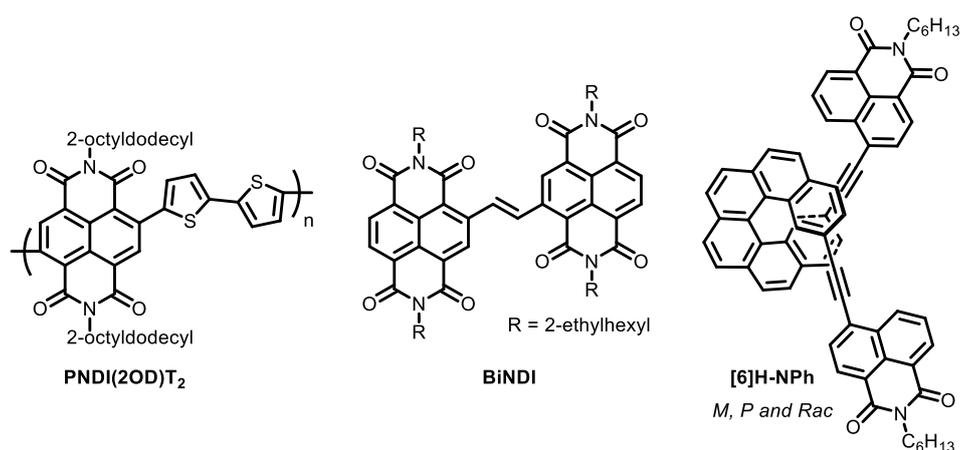


Figure 1.15. Exemples d'accepteurs incorporant des naphthalènes mono ou diimides dans leurs structures

Les enseignements tirés de deux décennies de conception et de synthèse de systèmes π -conjugués ont permis un développement fulgurant de NFAs et notamment de structures type A-D-A. Une des publications pionnières décrit, dès 2013, une molécule basée sur un cœur donneur fluorène substitué en périphérie par deux blocs accepteurs indane-1,3-diones *via* un espaceur thiényle (FEHIDT, Figure 1.16). Un rendement de 2,4% est alors obtenu avec P3HT.¹²⁵ En 2015, une avancée majeure est réalisée grâce à l'utilisation de l'indacénodithiophène (IDT) comme cœur donneur central et un rendement de 3,7% est mesuré.¹²⁶ La même année, la modification de l'IDT en indacénodithiéo[3,2-*b*]thiophène (IDTT) donne naissance au composé ITIC (Figure 1.16) qui constitue depuis l'archétype de cette famille de NFAs.¹²⁷ Les rendements rattrapent alors ceux des fullerènes avec une efficacité de 11% publiée en 2016 pour un couple ITIC/PBDB-T.¹²⁸ Des dizaines de nouveaux NFAs construits autour de l'IDT ou de l'IDTT ont depuis été synthétisés.^{110,111} Quelques exemples sont représentés sur la figure 1.16, notamment l'O-IDTBR qui offre de très bonnes performances de 6,3% avec le P3HT.¹²⁹ L'IT-4F fait actuellement figure de champion puisqu'il s'agit du NFA qui a donné lieu aux (très) récents records de 13% et 14% une fois associé aux polymères appropriés.^{38,39}

¹²⁵ Winzenberg K. N., Kemppinen P., Scholes F. H., Collis G. E., Shu Y., Birendra Singh T., Bilic A., Forsyth C. M. and Watkins S. E., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 6307-6309

¹²⁶ Bai H., Wang Y., Cheng P., Wang J., Wu Y., Hou J. and Zhan X., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3, 1910-1914

¹²⁷ Lin Y., Wang J., Zhang Z. G., Bai H., Li Y., Zhu D. and Zhan X., *Adv. Mater.*, **2015**, 27, 1170-1174

¹²⁸ Zhao W., Qian D., Zhang S., Li S., Inganäs O., Gao F. and Hou J., *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 4734-4739

¹²⁹ Holliday S., Ashraf R. S., Wadsworth A., Baran D., Yousaf S. A., Nielsen C. B., Tan C.-H., Dimitrov S. D., Shang Z., Gasparini N., Alamoudi M., Laquai F., Brabec C. J., Salbeck J., Salbeck A., Durrant J. R. and McCulloch I., *Nat Commun*, **2016**, 7,

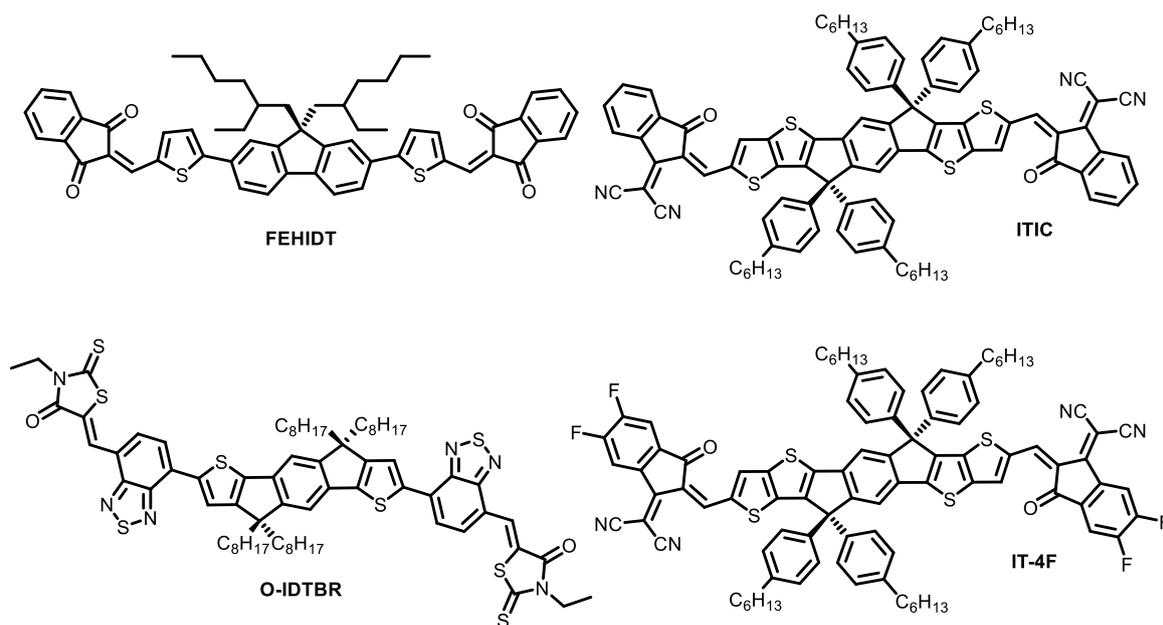


Figure 1.16. Exemples de NFAs performants de structure A-D-A

Il est à noter que le domaine des NFAs n'est pas exclusivement constitué de pérylènes et de systèmes de type A-D-A. Des molécules ou polymères incorporant des chromophores connus comme le DPP,¹³⁰ le BODIPY,¹³¹ l'isoindigo¹³² (II) ou les subphthalocyanines¹³³ (SubPc) sont autant d'exemples de la vaste diversité structurale qui caractérise aussi les accepteurs non-fullerène.

3.4 Discussion : vers des systèmes plus simples

L'OPV a fait bien des progrès depuis ses balbutiements dans les années 1950. De rendements très inférieurs au pourcent jusqu'aux 13-14% actuels, le grand succès de l'OPV s'explique par un engouement académique ininterrompu (et ponctuellement, industriel). La hausse chronique des efficacités s'est cependant accompagnée d'une complexification notable des constituants de la couche active et/ou des procédés de fabrication des dispositifs. La transition vers une industrialisation et une commercialisation massive de modules OPV s'est alors vue retardée et est toujours une question d'actualité.

¹³⁰ Liu S.-Y., Liu W.-Q., Yuan C.-X., Zhong A.-G., Han D., Wang B., Shah M. N., Shi M.-M. and Chen H., *Dyes Pigm.*, **2016**, *134*, 139-147

¹³¹ Liu W.-X., Yao J.-N. and Zhan C.-L., *Chin. Chem. Lett.*, **2017**, *28*, 875-880

¹³² Brandt R. G., Yue W., Andersen T. R., Larsen-Olsen T. T., Hinge M., Bundgaard E., Krebs F. C. and Yu D., *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 1633-1639

¹³³ Cnops K., Rand B. P., Cheyns D., Verreert B., Empl M. A. and Heremans P., *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 3406

Les matériaux performants développés en laboratoire ne répondent pas (encore) aux cahiers des charges industriels en raison de voies de synthèse trop longues, de l'utilisation de réactifs dangereux, de purifications coûteuses et de la production de grandes quantités de déchets. Il s'en ressent un fort impact sur le prix de ces matériaux produits, généralement, à petite échelle (Figure 1.17). D'autre part, la fabrication des modules doit se faire *via* des techniques d'impression classiques (*roll to roll, etc...*) dans des solvants inoffensifs et idéalement à l'air libre, ce qui contraste grandement avec les procédés de dépôt académiques usuels (solvants chlorés, *spin-coating, etc...*) et la caractérisation de dispositifs de toutes petites surfaces et sous atmosphère inerte.

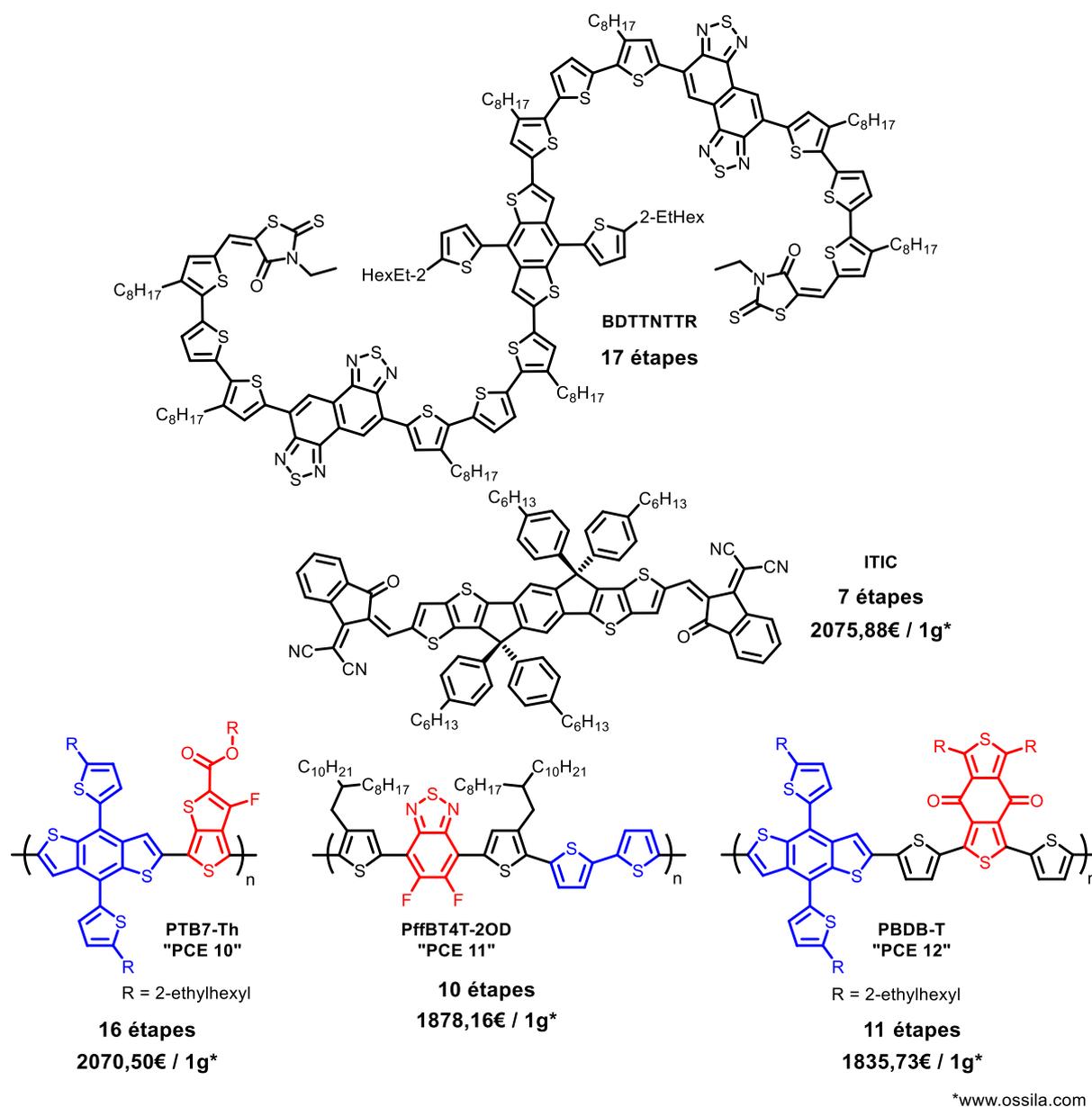


Figure 1.17. Aspect synthétique et commercial de matériaux performants

S'il est évident que la recherche académique ne doit pas souffrir de contraintes financières dans sa conduite, un domaine si proche de l'application comme l'OPV ne peut négliger les facteurs socio-économiques. La course au rendement s'est cependant faite en dépit de ces facteurs. L'OPV en est alors à une croisée des chemins entre la recherche fondamentale d'une part, et la recherche appliquée en vue de l'industrialisation d'autre part. Les deux voies pouvant parfaitement coexister, le développement de la seconde apparaît de plus en plus nécessaire si l'OPV veut assurer son rôle de nouvelle technologie solaire bas-coûts dans un futur proche.

Ces problématiques ont déjà commencé à intéresser une partie de la communauté scientifique.^{80,134} L'aspect complexité synthétique des matériaux D (polymères et petites molécules) et industrialisation a été notamment beaucoup étudié par R. Po.^{135,136,137} Des procédés de dépôt en solution dans des solvants non-halogénés et/ou *via* des techniques d'impression grande échelle sont aussi de plus en plus couramment rencontrés dans la littérature et par conséquent, mis en places au sein même des laboratoires.^{138,139,140} Cette prise de conscience gagne également le jeune domaine des NFAs dont les composés champions ne dérogent, hélas, pas à la tendance.^{141,142} Néanmoins, tous ces travaux sont un premier pas engageant vers un OPV industriellement viable, en termes de synthèses et de stabilité des dispositifs.

La question de la réelle place de l'OPV se pose aussi alors, quel marché pour cette technologie solaire ? Il semble maintenant clair que l'OPV sera difficilement un concurrent direct de ses homologues silicium ou pérovskites par exemple, mais plutôt perçu comme un complément de ceux-ci.¹⁴³ Des applications de niche se profilent à l'horizon, profitant de la légèreté et de la flexibilité de modules OPV intégrés sur des façades verticales et difficilement accessibles, dans des textiles,^{144,145} ou encore de la

¹³⁴ Krebs F. C. and Jørgensen M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2013**, 119, 73-76

¹³⁵ Po R., Bernardi A., Calabrese A., Carbonera C., Corso G. and Pellegrino A., *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 925-943

¹³⁶ Po R., Bianchi G., Carbonera C. and Pellegrino A., *Macromolecules*, **2015**, 48, 453-461

¹³⁷ Po R. and Roncali J., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 3677-3685

¹³⁸ Zhou Y., Gu K. L., Gu X., Kurosawa T., Yan H., Guo Y., Koleilat G. I., Zhao D., Toney M. F. and Bao Z., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 5037-5042

¹³⁹ Zhang S., Ye L., Zhang H. and Hou J., *Mater. Today*, **2016**, 19, 533-543

¹⁴⁰ R. S. R., Markus H. and C. K. F., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2013**, 51, 16-34

¹⁴¹ Li N., McCulloch I. and Brabec C. J., *Energy Environ. Sci.*, **2018**,

¹⁴² Wadsworth A., Moser M., Marks A., Little M. S., Gasparini N., Brabec C. J., Baran D. and McCulloch I., *Chem. Soc. Rev.*, **2018**,

¹⁴³ Li N. and Brabec C. J., *Nat. Energy*, **2017**, 2, 772-773

¹⁴⁴ Jinno H., Fukuda K., Xu X., Park S., Suzuki Y., Koizumi M., Yokota T., Osaka I., Takimiya K. and Someya T., *Nat. Energy*, **2017**, 2, 780-785

¹⁴⁵ Xu X., Fukuda K., Karki A., Park S., Kimura H., Jinno H., Watanabe N., Yamamoto S., Shimomura S., Kitazawa D., Yokota T., Umezawa S., Nguyen T.-Q. and Someya T., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2018**,

grande réponse à la lumière diffuse des composés organiques à des fins de recyclage de photons,^{146,147} ou profitant tout simplement du côté esthétique qu'offrent ces panneaux semi-transparents colorés.¹⁴⁸

4 Objectifs de la thèse

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans cette problématique en cherchant à développer de nouveaux matériaux facilement accessibles et originaux et l'accent sera mis sur des voies de synthèse courtes et convergentes.

Ainsi, le chapitre 2 portera sur l'utilisation du dicétopyrrolopyrrole (DPP), colorant connu pour sa très bonne stabilité et pour ses propriétés optoélectroniques. De nouveaux accepteurs moléculaires basés sur le DPP ont été synthétisés en peu d'étapes et nous verrons comment la modification des chaînes solubilisantes et de l'espaceur π -conjugué affecte leurs propriétés d'agrégation, de transport de charges et *in fine*, photovoltaïques. Le DPP, motif électron-déficient, sera aussi associé au spirobifluorène, électron-riche, dans un copolymère conjugué à faible bande interdite préparé selon un procédé plus respectueux de l'environnement.

Le chapitre 3, plus exploratoire, traitera de l'utilisation du benzothioxanthène imide (BTXI), colorant peu connu, comme nouveau bloc pour l'électronique organique. Nous verrons comment il est possible de le modifier chimiquement pour pouvoir l'intégrer dans des matériaux photo-actifs et comment il affecte les propriétés optoélectroniques de ces derniers.

¹⁴⁶ Cutting C. L., Bag M. and Venkataraman D., *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4, 10367-10370

¹⁴⁷ Yin H., Ho J. K. W., Cheung S. H., Yan J. R., Chiu K. L., Hao X. and So S.-K., *J. Mater. Chem. A*, **2018**,

¹⁴⁸ Kim Y., Son J., Shafian S., Kim K. and Hyun J. K., *Adv. Opt. Mater.*, **2018**,

Chapitre 2
Matériaux de type p et n à base de
dicétopyrrolopyrrole

1 Introduction

Découvert par hasard en 1974 par Farnum *et al*, le motif dicétopyrrolopyrrole (DPP) fut isolé pour la première fois sous la forme d'une poudre rouge insoluble suite à l'échec d'une réaction de Reformatsky (Figure 2.1.a).¹⁴⁹ Par la suite, cette molécule s'est imposée comme pigment de choix pour des applications industrielles notamment grâce à son excellente stabilité thermique, chimique et à la lumière, à sa couleur intense et à son insolubilité.¹⁵⁰ L'exemple le plus connu est sans doute le *Pigment Red 254* (Figure 2.1.b), base de la couleur rouge emblématique des automobiles au cheval cabré.

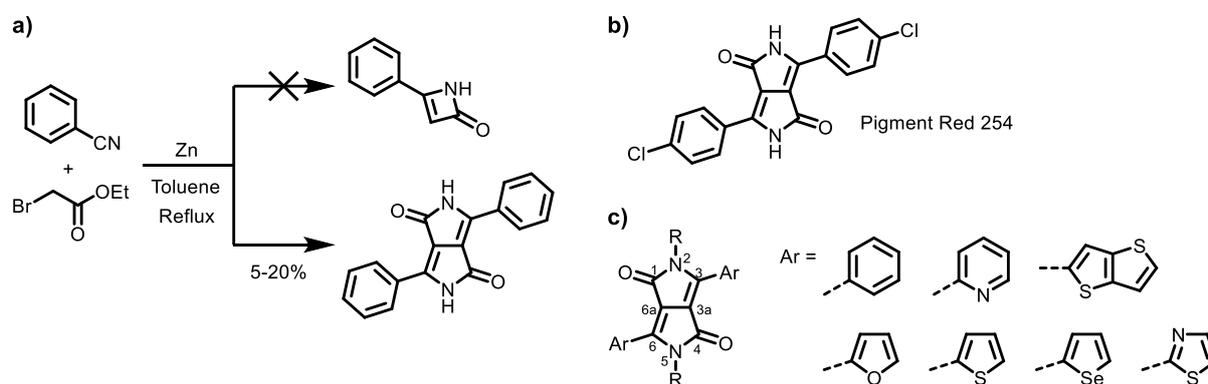


Figure 2.1. a) Schéma de la première synthèse du DPP. b) Structure du Pigment Red 254. c) Structure du DPP et substituants aryles les plus courants

Depuis lors, des réactions de N-alkylation ont été mises au point et largement utilisées pour solubiliser le colorant DPP. De plus, les groupements aryles latéraux sont également aisément modifiables et font, par conséquent, du DPP un bloc accessible chimiquement versatile (Figure 2.1.c). Ces deux caractéristiques ont ainsi suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour l'utilisation de dérivés de ce colorant comme semi-conducteurs pour des applications variées comme l'OPV,^{151,152} les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs),¹⁵³ les transistors organiques en couches minces (OTFTs)¹⁵⁴ ou comme sonde fluorescente.¹⁵⁵

¹⁴⁹ Farnum D. G., Mehta G., Moore G. G. I. and Siegal F. P., *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 15, 2549-2552

¹⁵⁰ Iqbal A., Cassar L., Rochat A. C., Pfenninger J. and Wallquist O., *J. Coat. Technol.*, **1988**, 60, 37

¹⁵¹ Qu S. and Tian H., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 3039-3051

¹⁵² Tang A., Zhan C., Yao J. and Zhou E., *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1600013

¹⁵³ Tiede B., Rabindranath A. R., Zhang K. and Zhu Y., *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, 6, 830-845

¹⁵⁴ Nielsen C. B., Turbiez M. and McCulloch I., *Adv. Mater.*, **2013**, 25, 1859-1880

¹⁵⁵ Kaur M. and Choi D. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 58-77

En effet, dès 2008, des OTFTs incorporant un polymère de DPP (**BBTDPP1**) ont été décrits (Figure 2.2).¹⁵⁶

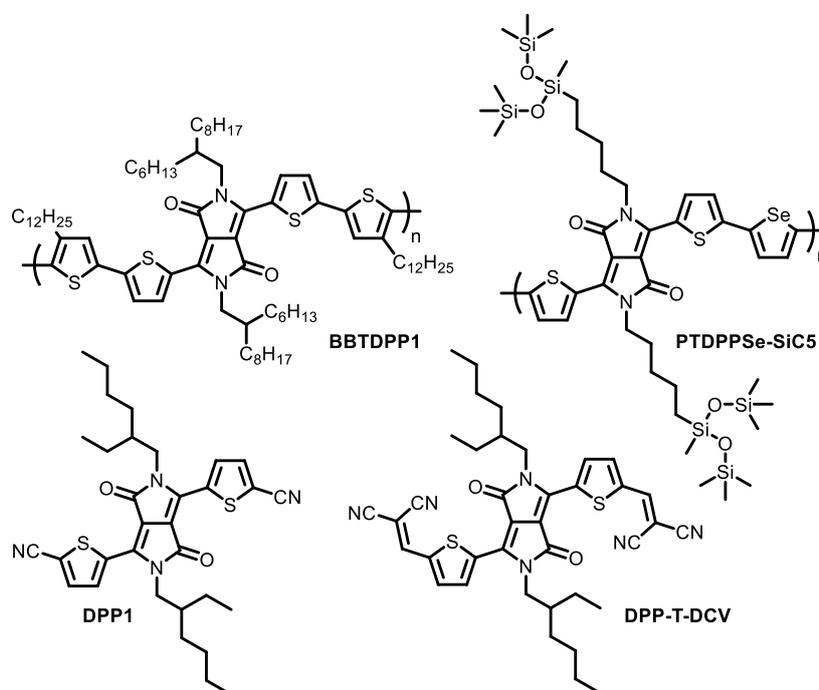


Figure 2.2. Structures des polymères et petites molécules à base de DPP efficaces en OTFTs

Ce polymère synthétisé par Winnewisser *et al* s'est illustré par son caractère ambipolaire avec des mobilités électroniques et des trous de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les polymères de DPP représentent depuis une classe de macromolécules très efficaces pour ce type de dispositifs puisque des mobilités de trous très élevées de $17,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été atteintes.¹⁵⁷ Par ailleurs, les mobilités électroniques ne sont pas en reste avec une valeur de $4,34 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le **PTDPPSe-SiC5** (Figure 2.2) publié en 2013 par l'équipe de Oh.¹⁵⁸ Il est à noter que ce même polymère présentait un caractère ambipolaire très intéressant puisqu'une mobilité de trous élevée de $8,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été mesurée. En parallèle, bon nombres de « petites » molécules intégrant le motif DPP ont été synthétisées. Peuvent être ainsi cités les exemples de **DPP1** (Figure 2.2) affichant un record de mobilité de trous à $0,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁵⁹ et de **DPP-T-DCV** (Figure 2.2) avec $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les mobilités électroniques.¹⁶⁰

¹⁵⁶ Bürgi L., Turbiez M., Pfeiffer R., Bienewald F., Kirner H.-J. and Winnewisser C., *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2217-2224

¹⁵⁷ Back J. Y., Yu H., Song I., Kang I., Ahn H., Shin T. J., Kwon S.-K., Oh J. H. and Kim Y.-H., *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 1732-1739

¹⁵⁸ Lee J., Han A. R., Yu H., Shin T. J., Yang C. and Oh J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 9540-9547

¹⁵⁹ Suraru S.-L., Zschieschang U., Klauk H. and Würthner F., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 1767-1769

¹⁶⁰ Yoon W. S., Park S. K., Cho I., Oh J.-A., Kim J. H. and Park S. Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, *23*, 3519-3524

Avec de si bonnes propriétés optiques et de transport de charge, les dérivés de DPP ont donc naturellement été employés dans des cellules solaires organiques comme matériaux actifs sous forme de petite molécule et de polymère (**DH6TDPP** et **pBBTDPP2**, Figure 2.3) conduisant respectivement des rendements très encourageants de 2,3 %¹⁶¹ (avec PC₆₁BM) et 4,0 %¹⁶² (avec PC₇₁BM), et ce, dès 2008.

Actuellement, les meilleures efficacités des donneurs atteignent 9,4 % pour les polymères (**P2**, figure 2.3)¹⁶³ et 7,0 % pour les structures discrètes (**NDPPFBT**, figure 2.3)¹⁶⁴ couplés au PC₇₁BM dans des cellules d'architecture directe.

¹⁶¹ Tamayo A. B., Walker B. and Nguyen* T.-Q., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 11545-11551

¹⁶² Wienk M. M., Turbiez M., Gilot J. and Janssen R. A. J., *Adv. Mater.*, **2008**, *20*, 2556-2560

¹⁶³ Choi H., Ko S. J., Kim T., Morin P. O., Walker B., Lee B. H., Leclerc M., Kim J. Y. and Heeger A. J., *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 3318-3324

¹⁶⁴ Wang J.-L., Wu Z., Miao J.-S., Liu K.-K., Chang Z.-F., Zhang R.-B., Wu H.-B. and Cao Y., *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 4338-4348

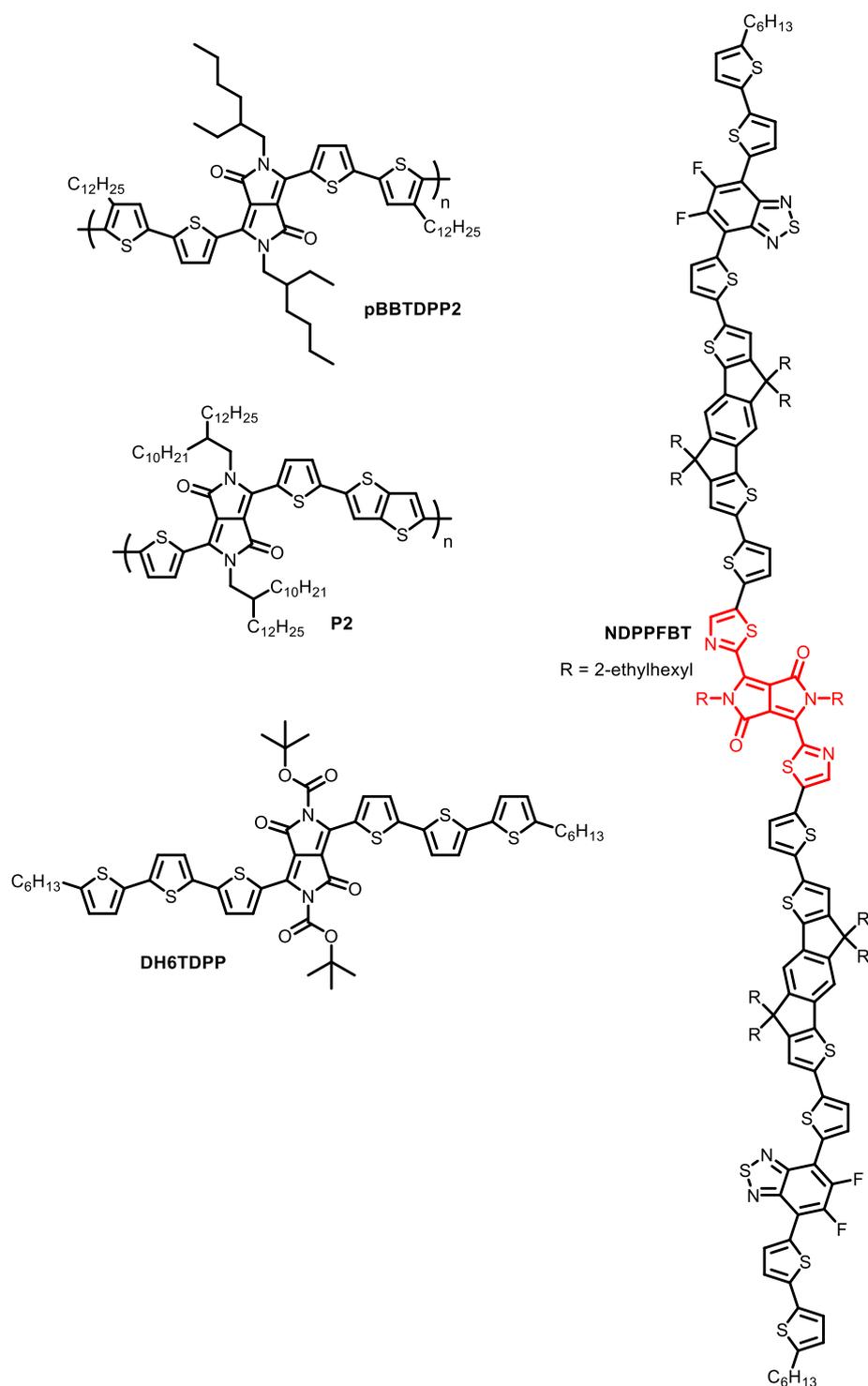


Figure 2.3. Structures de donneurs d'électrons à base de DPP employés en cellules solaires

Toutefois, le bloc DPP étant déficient en électrons, il a rapidement été utilisé pour concevoir de nouveaux NFAs colorés. Les premiers exemples sont décrits en 2010 par Janssen *et al* avec les composés **DPP-TA1** et **DPP-TA2** (Figure 2.4) et un rendement de 0,31 % est obtenu pour le mélange P3HT/**DPP-**

TA1.¹⁶⁵ Les structures ont ensuite commencé à se complexifier et les rendements à augmenter. Le caractère ambipolaire du DPP, observé en OTFT, se retrouve aussi en OPV avec pour exemple la molécule **F(DPP)₂B₂** (Figure 2.4) qui présente des rendements de photoconversion d'environ 3,2 % en tant que donneur ou accepteur avec PC₇₁BM ou P3HT.¹⁶⁶ À l'instar des PDIs, le DPP est également compatible avec des structures tridimensionnelles comme l'illustre la molécule **4D** (Figure 2.4), précisément synthétisée dans cette optique. Une fois mélangée au P3HT, cette dernière a permis d'atteindre des rendements très encourageants proches de 4 %, notamment dus à une V_{OC} importante de 1,18 V.¹⁶⁷ Très récemment, un rendement record de 9 % a été publié par Langa *et al*, obtenu avec une petite molécule incorporant un cœur DPP central (**MPU3**, figure 2.4) mais cette fois-ci couplée à une petite molécule donneuse d'électrons.¹⁶⁸

¹⁶⁵ Karsten B. P., Bijleveld J. C. and Janssen R. A. J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 1554-1559

¹⁶⁶ Shi H., Fu W., Shi M., Ling J. and Chen H., *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 1902-1905

¹⁶⁷ Wu X. F., Fu W. F., Xu Z., Shi M., Liu F., Chen H. Z., Wan J. H. and Russell T. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, *25*, 5954-5966

¹⁶⁸ Privado m., de la Cruz P., Biswas S., Singhal R., Sharma G. D. and Langa F., *J. Mater. Chem. A*, **2018**,

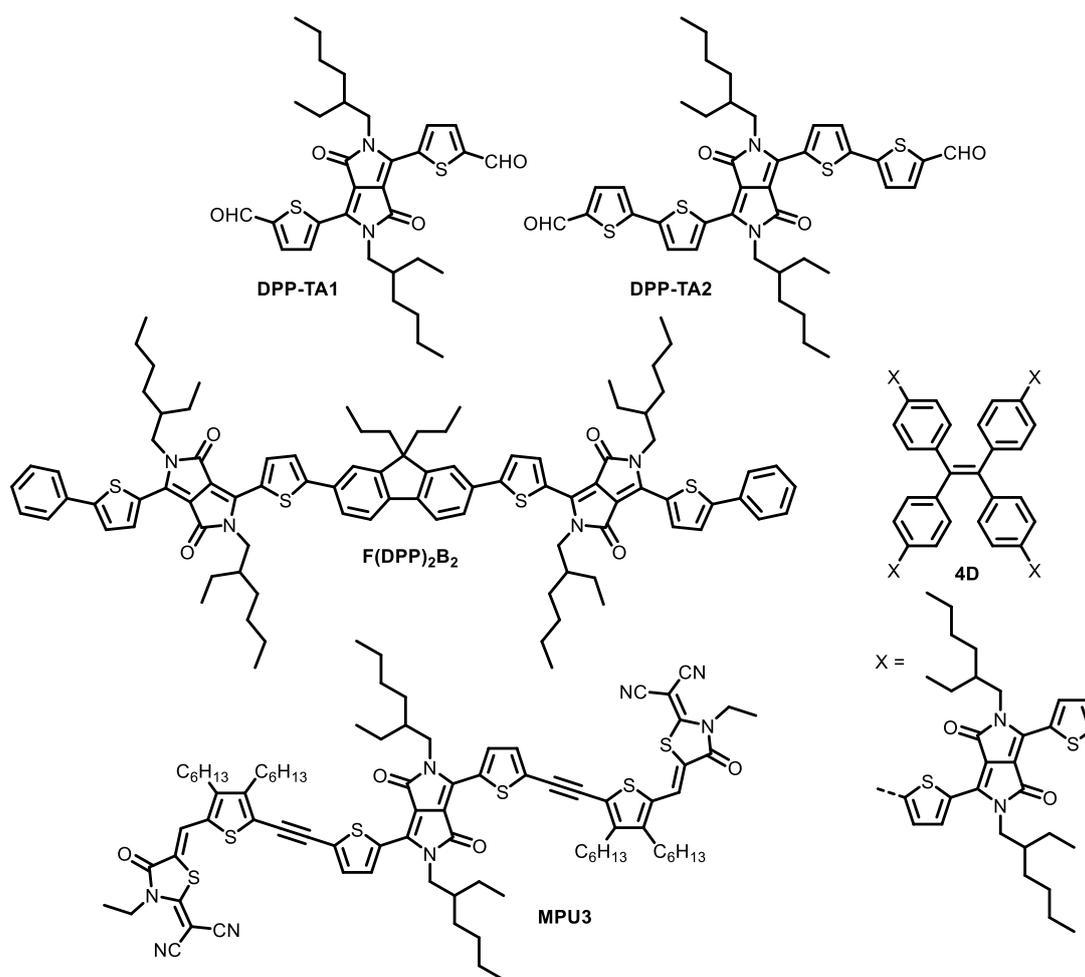


Figure 2.4. Exemples de NFAs à base de DPP

Les dérivés de DPP utilisés en OPV n'ont pas échappé à la complexification croissante des structures et des voies de synthèse nécessaires à l'élaboration de celles-ci. Dans ce contexte, il avait été décidé en amont de ce travail de thèse (stage de Master 2) de cibler des molécules simples et accessibles. Ainsi, deux nouveaux NFAs avaient été synthétisés et caractérisés¹⁶⁹ en exploitant une stratégie simple, consistant en l'utilisation d'un colorant central substitué en périphérie par des groupements transporteurs d'électrons *via* un espaceur acétylénique (Figure 2.5). Le choix des différents blocs relève de considérations synthétiques et économiques. Deux colorants furent utilisés, le thienoindigo (TII) et le DPP, en raison de leurs propriétés optiques, électroniques et de leur synthèse relativement courte (quatre et trois étapes respectivement pour l'analogue dibromé). Les phthalimides latéraux ont été, quant à eux, sélectionnés pour leur affinité électronique ainsi que pour leur grande accessibilité commerciale. Enfin l'espaceur acétylénique fut employé pour stabiliser les niveaux électroniques des orbitales

¹⁶⁹ Josse P., Dalinot C., Jiang Y., Dabos-Seignon S., Roncali J., Blanchard P. and Cabanetos C., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*, 250-256

frontières^{170,171} et pour permettre une voie de synthèse convergente entre le colorant et les transporteurs électroniques.

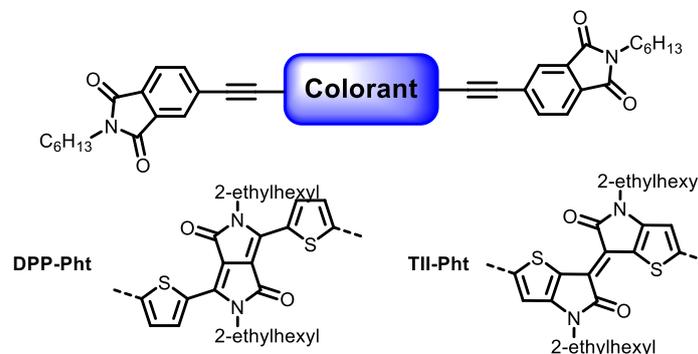


Figure 2.5. Structures des deux NFAs publiés précédemment¹⁶⁹

Toujours dans un souci d'économie et de simplicité, les deux molécules ont été testées avec du **P3HT** alors utilisé comme donneur dans des cellules de type inverse réalisées à l'air. Des rendements très prometteurs, d'environ 3,3 %, ont été mesurés pour **DPP-Pht**. Cette efficacité constituait, en 2015, un des meilleurs résultats obtenus pour des NFAs à base de DPP.

Par conséquent, il a, dans un premier temps, été décidé de poursuivre les études sur cet accepteur au cours de ce travail de thèse. Des modifications chimiques simples ont été réalisées afin d'établir des relations structure-propriétés afin d'approfondir la compréhension à l'état solide de ce type de molécule.

2 Impact des groupements aliphatiques

La première modification apportée à **DPP-Pht** a consisté à changer la nature des groupements aliphatiques de façon systématique. L'impact de ces derniers sur la morphologie de la couche active, et donc sur les performances photovoltaïques, a pu ainsi être évalué. La molécule **DPP-Pht** précédemment décrite porte des chaînes linéaires sur les phthalimides et des chaînes ramifiées sur le DPP. En « décomposant » la molécule de gauche à droite, **DPP-Pht** devient **LBL** pour *Linear-Branched-Linear*, en référence à la nature des groupements alkyles fonctionnalisant chaque partie de la molécule. Les trois autres combinaisons possibles de chaînes (**LLL**, **BLB** et **BBB**) ont, par la suite, été envisagées et les structures correspondantes ont été synthétisées (Figure 2.6).

¹⁷⁰ Vybornyi O., Jiang Y., Baert F., Demeter D., Roncali J., Blanchard P. and Cabanetos C., *Dyes Pigm.*, **2015**, *115*, 17-22

¹⁷¹ Mun J.-W., Cho I., Lee D., Yoon W. S., Kwon O. K., Lee C. and Park S. Y., *Org. Electron.*, **2013**, *14*, 2341-2347

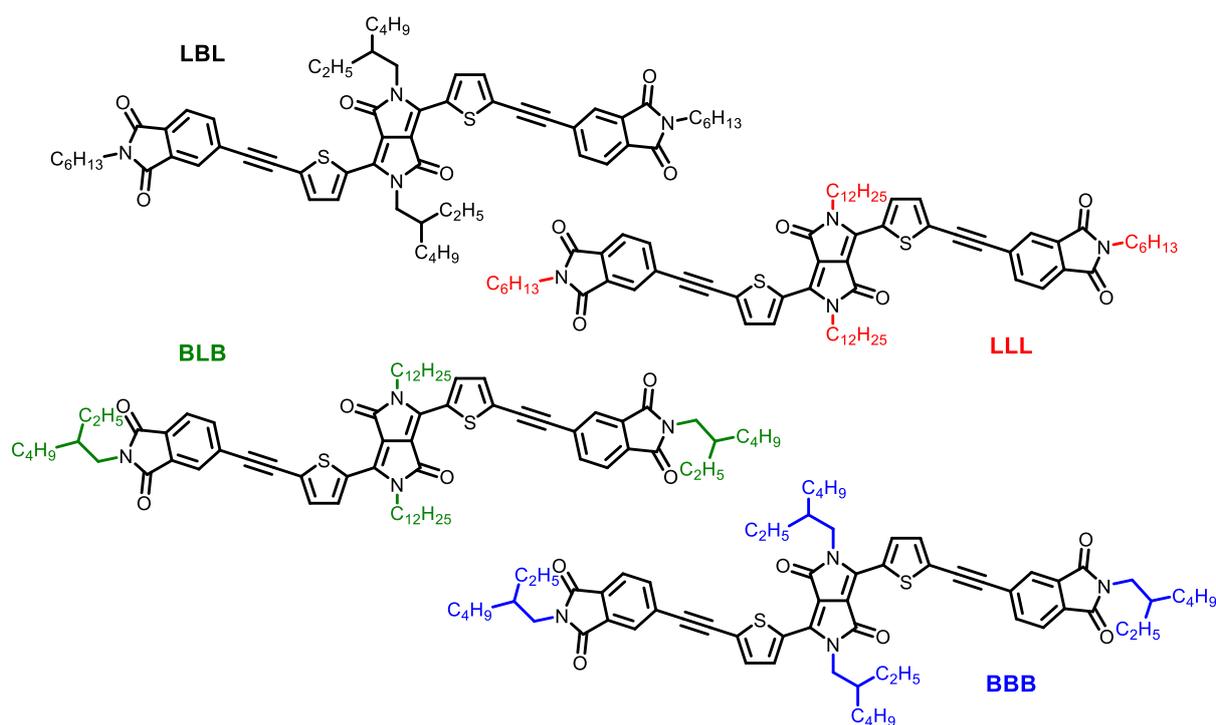


Figure 2.6. Structures des molécules cibles

2.1 Synthèse

Les cœurs DPP **1** et **2**, alkylés avec l'une ou l'autre chaîne, ont été synthétisés en trois étapes préalables suivant un protocole extrait de la littérature.¹⁷² Les blocs phthalimides **3** et **4** ont, quant à eux, été obtenus par réaction entre l'anhydride 4-éthynylphthalique commercial et l'aminoalcane correspondant en milieu acide, avant d'être recristallisé dans l'isopropanol. Enfin, un double couplage de Sonogashira entre les deux blocs a permis d'accéder aux molécules désirées avec de bons rendements.

¹⁷² Woo C. H., Beaujuge P. M., Holcombe T. W., Lee O. P. and Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 15547-15549

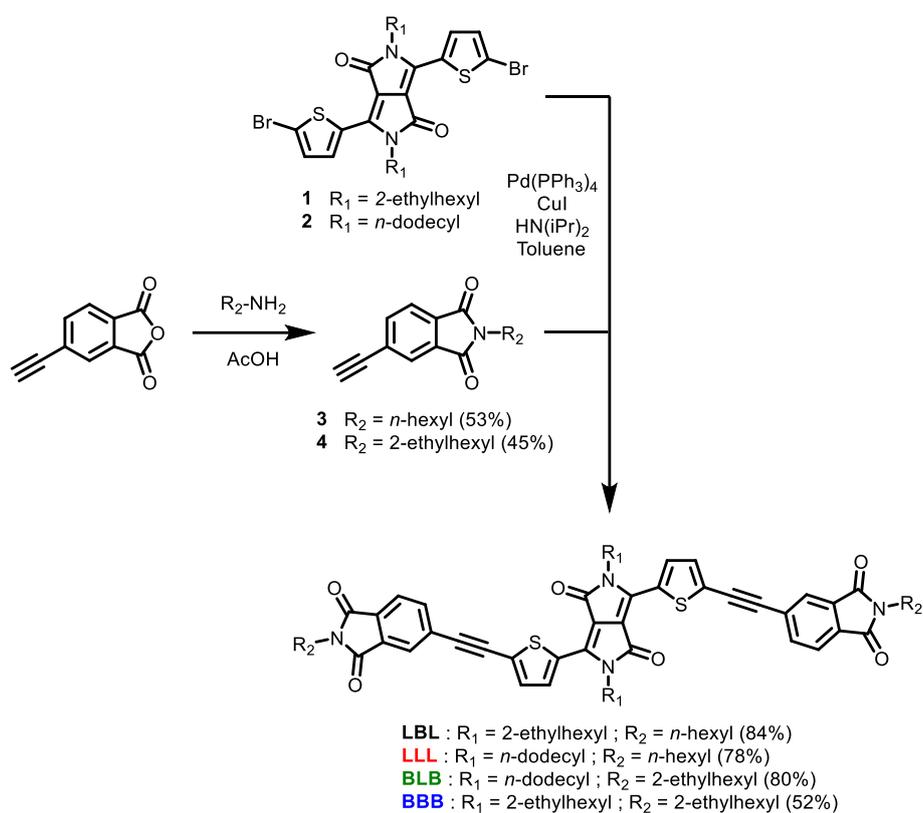


Schéma 2.1. Synthèse des composés cibles

2.2 Spectroscopie UV-visible

Les propriétés optiques des molécules ont, par la suite, été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible en solution et sous forme de films minces (Figure 2.7). En solution diluée dans le chloroforme, les quatre composés présentent, comme attendu, le même profil d'absorption ainsi que des coefficients d'extinction molaire similaires (Tableau 2.1). Les spectres se composent alors de deux bandes centrées autour de 320 et 400 nm attribuées à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ ainsi qu'une large bande entre 500 nm et 650 nm, affichant deux maxima à 579 et 618 nm, attribuée à un transfert de charge interne localisé sur le DPP.¹⁷³

¹⁷³ Grzybowski M. and Gryko D. T., *Adv. Opt. Mater.*, **2015**, 3, 280-320

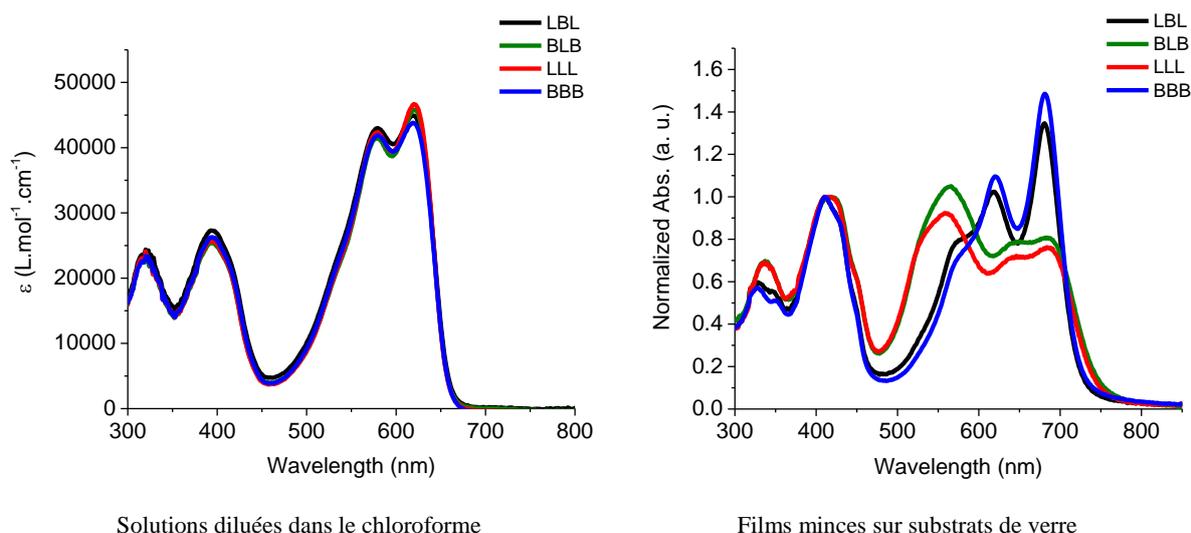


Figure 2.7. Spectres d'absorption UV-visible des quatre dérivés de DPP

Des films minces sur substrat de verre ont été préparés par dépôt à la tournette de solutions de chacune des molécules dans le chloroforme. À l'état solide, deux comportements distincts ont été observés, découlant directement de la nature de la chaîne aliphatique portée par le cœur DPP. Les composés **LBL** et **BBB** (intégrant une chaîne ramifiée sur le DPP) présentent un profil d'absorption similaire à celui observé en solution avec, toutefois, un déplacement bathochrome ainsi qu'un élargissement de la largeur à mi-hauteur (de 120 nm à 150 nm) de la bande aux faibles énergies. Ce comportement, couramment observé pour des systèmes conjugués à l'état de films minces, est en accord avec la formation d'agrégats de type *J*.¹⁷⁴

¹⁷⁴ Spano F. C. and Silva C., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2014**, 65, 477-500

Tableau 2.1. Données optiques et électrochimiques des quatre accepteurs

Composé	λ_{\max} (nm) solution	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} (nm) films minces	λ_{onset} (nm) films minces	E_g^{opt} (eV)	E_{pa} (V/SCE)	E_{pc} (V/SCE)
LBL	618	45000	680	740	1,67	1,01	-0,99
	579	43000	618				
	393	27000	572				
	317	24000	326				
LLL	619	46000	684	755	1,64	1,00	-1,04
	579	42000	638				
	393	26000	559				
	316	24000	336				
BBB	618	44000	680	740	1,67	1,00	-1,02
	579	42000	618				
	393	26000	572				
	317	24000	326				
BLB	619	46000	682	755	1,64	1,02	-1,06
	579	42000	641				
	393	25000	563				
	316	24000	336				

Par ailleurs, les profils d'absorption des composés **BLB** et **LLL** (chaines linéaires sur le DPP) présentent une allure assez différente. En effet, si les bandes aux grandes énergies sont similaires à leurs homologues **LBL** et **BBB**, la bande principale, centrée dans le visible, se caractérise par une forte augmentation de la largeur à mi-hauteur (de 120 nm à 210 nm). De plus, les maxima à 640 nm et 680 nm perdent en intensité en faveur d'une nouvelle bande centrée à 550 nm qui devient alors prédominante. Le déplacement hypsochrome de cette dernière suggère la formation d'agrégats de type *H* entre les unités DPP induits, dans ce cas, par la contrainte stérique moindre des chaines linéaires.¹⁷⁵ De plus, il est à noter qu'un faible déplacement bathochrome de 15 nm, correspondant à une réduction du gap optique de 0,03 eV, est observé pour ces deux dérivés.

Ainsi, d'une manière générale, il semble que les chaines portées par les unités phtalimides n'aient que peu d'influence sur les propriétés optoélectroniques de ces matériaux à l'état solide.

2.3 Voltampérométrie cyclique

Les différents composés ont, par la suite, été étudiés par voltampérométrie cyclique dans le dichlorométhane contenant de l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium (NBu₄PF₆, c = 0,1 M) comme électrolyte support. Les voltampérogrammes ont été obtenus grâce à une électrode de travail en platine ($\varnothing = 2$ mm), un fil de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé comme référence. La vitesse de balayage est maintenue à 100 mV.s⁻¹.

¹⁷⁵ Kirkus M., Wang L., Mothy S., Beljonne D., Cornil J., Janssen R. A. J. and Meskers S. C. J., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 7927-7936

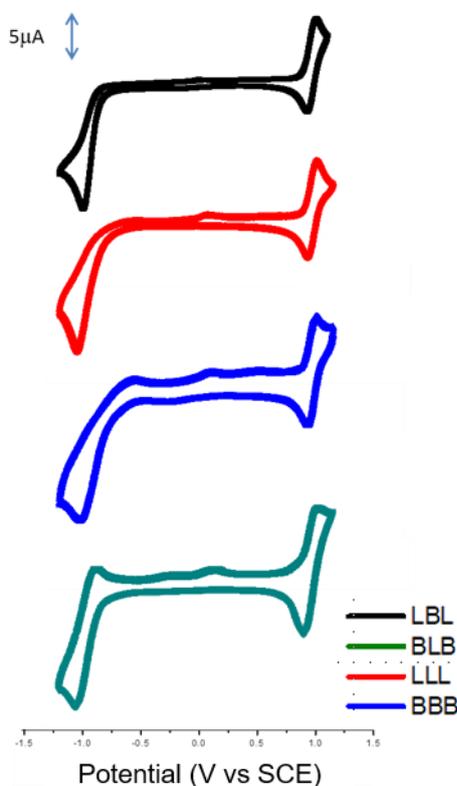


Figure 2.8. Voltampérogrammes cycliques des quatre dérivés de DPP dans 0,1 M Bu_4NPF_6/CH_2Cl_2 , 100 mV/s

À l'instar de ce qui a été observé par spectroscopie UV-visible en solution, les quatre dérivés présentent des voltampérogrammes similaires avec des vagues d'oxydation réversibles et des vagues de réduction irréversibles, exception faite d'un processus de réduction quasi réversible observé pour **BLB** (Figure 2.8). Les valeurs de potentiels des pics d'oxydation et de réduction sont rassemblées dans le tableau 2.1 et sont très proches, résultat prévisible compte tenu d'un système π -conjugué commun aux quatre composés. Les niveaux énergétiques des orbitales frontières des quatre dérivés sont alors presque identiques et sont respectivement d'environ -5,9 eV et -4,1 eV pour les niveaux HOMO et LUMO, conformément à ce qui avait été estimé pour **BLB**.¹⁶⁹ Ces niveaux, bien stabilisés et proches de ceux du $PC_{71}BM$, rendent ces dérivés compatibles avec une utilisation en tant qu'accepteurs dans des cellules solaires (Figure 2.9).

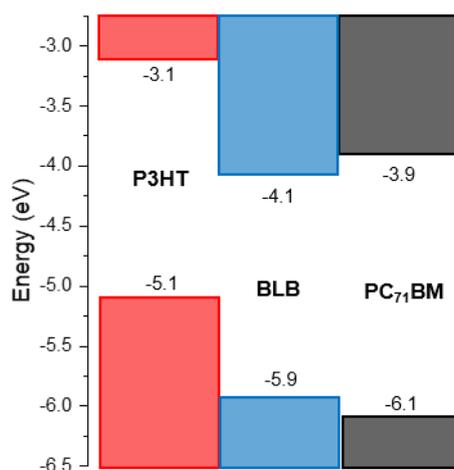


Figure 2.9. Diagramme énergétique comparatif de P3HT, BLB et PC₇₁BM

D'autre part, contrairement à ses homologues dont les voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés à des concentrations en monomère d'environ 1 mM, le composé **BBB** a dû être analysé à une concentration plus faible (*ca* 0,5 mM) conduisant à des pics d'oxydation et de réduction moins intenses. Ce résultat s'explique par un phénomène surprenant et toujours inexpliqué, à savoir que le composé **BBB** est le moins soluble de la série. La présence de quatre chaînes ramifiées, censées avoir plus d'interactions avec le solvant et donc augmenter la solubilité, n'a pas eu l'effet escompté.

2.4 Caractérisations photovoltaïques

Une fois caractérisés, les quatre composés ont été testés en tant qu'accepteur dans des cellules d'architecture inverse ITO/ZnO/Accepteur:P3HT/MoO₃/Ag et de surface active de 27 mm². Afin d'être cohérent avec le travail réalisé précédemment, le ratio molaire donneur:accepteur a été maintenu à 1:3. De plus, dans un souci de cohérence, les cellules ont été préparées à l'air (dépôt en solution), à l'exception du dépôt par évaporation sous vide de l'oxyde de molybdène (7 nm) et de l'électrode d'argent (70 nm).

Des rendements de photoconversion de 0,79%, 0,25%, 0,15% et 0,03% ont été mesurés pour **LBL**, **BBB**, **LLL** et **BLB** respectivement (Tableau 2.2 et figure 2.10).

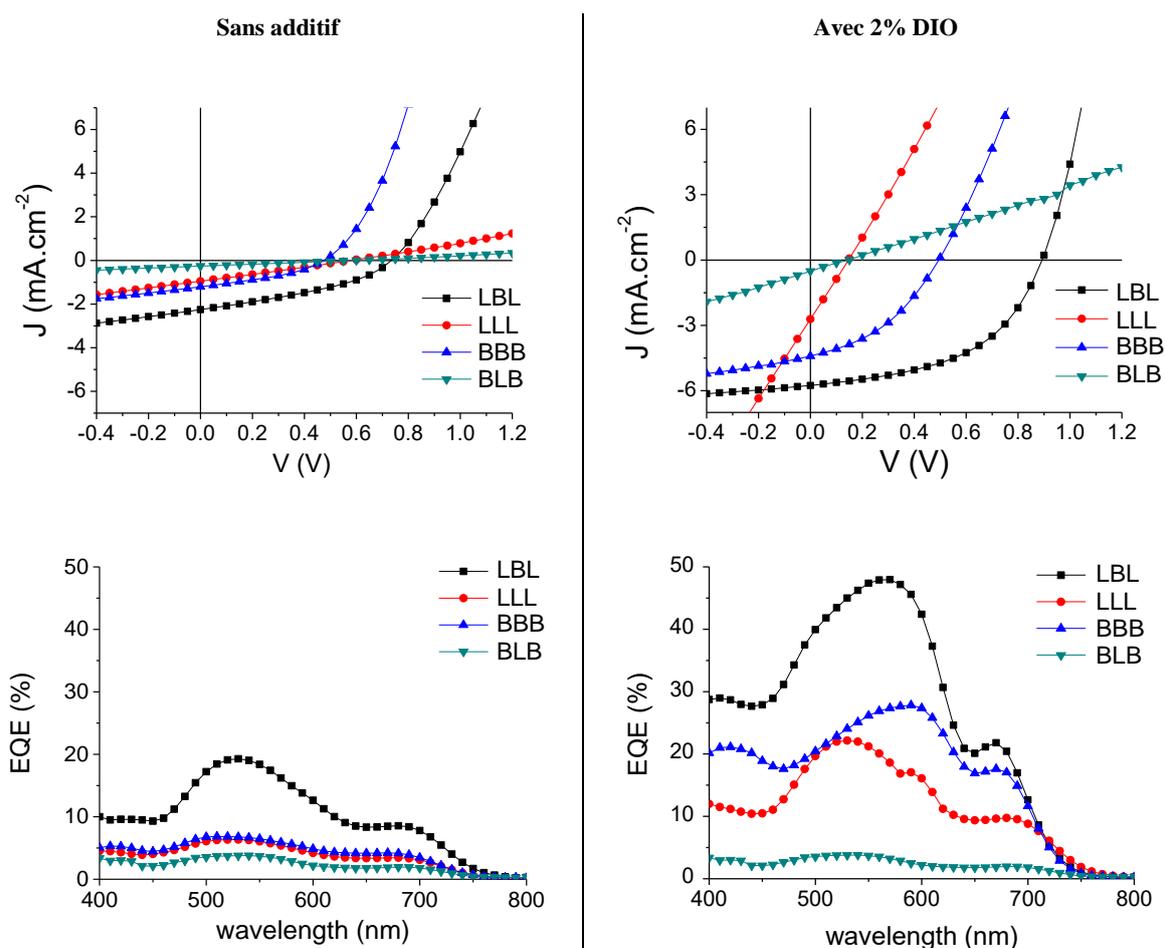


Figure 2.10. Courbes J-V et spectres EQE obtenus pour les deux séries de cellules solaires avec (droite) et sans additif (gauche) sous une illumination AM 1.5 de 80 mW.cm^{-2}

Il apparaît que la présence d'une chaîne ramifiée sur le DPP conduit à l'obtention de meilleurs facteurs de forme (FF) et qu'une chaîne linéaire sur le phtalimide conduit à des densités de courant (J_{SC}) plus importantes. Ces différences de J_{SC} sont clairement visibles sur les spectres EQE correspondants (Figure 2.10) avec la contribution des accepteurs attribuée à la bande située entre 650 et 750 nm (le P3HT n'absorbant pas la lumière visible dans ces longueurs d'onde). La tension de circuit ouvert (V_{OC}) n'est que très peu influencée dans le cas des DPP fonctionnalisés par des chaînes latérales linéaires. En revanche, pour les composés **BBB** et **LBL**, une différence significative de 0,24 V a été mesurée lorsque les groupements phtalimides sont fonctionnalisés soit par une chaîne ramifiée ou linéaire. Les J_{SC} de ces mêmes composés sont également très différentes, passant de $1,15 \text{ mA.cm}^{-2}$ à $2,29 \text{ mA.cm}^{-2}$. L'impact de ces chaînes latérales qui n'était pas visible par spectroscopie d'absorption UV-visible entraîne tout de même des différences significatives. Comme précédemment mentionné, la plus faible solubilité de **BBB** pourrait, dans ce cas, contribuer à cette différence de performances.

Tableau 2.2. Paramètres photovoltaïques obtenus pour les quatre accepteurs DPP (moyenne de 24 cellules)

Accepteur	Additif	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE _{max/moy} (%)
LBL	---	0,72	2,29	39	0,82 / 0,79
	2% DIO	0,89	5,80	50	3,23 / 3,12
LLL	---	0,58	0,95	26	0,18 / 0,15
	2% DIO	0,15	2,72	25	0,12 / 0,11
BBB	---	0,48	1,15	40	0,28 / 0,25
	2% DIO	0,50	4,40	40	1,10 / 1,01
BLB	---	0,59	0,26	25	0,04 / 0,03
	2% DIO	0,14	0,51	24	0,02 / 0,02

En parallèle, une autre série de cellules solaires a été réalisée en incorporant 2% en volume de diiodooctane (DIO) dans le solvant de dépôt (chloroforme).¹⁷⁶ Les rendements obtenus sont deux à quatre fois plus élevés que leurs homologues sans additif et sont alors respectivement de 3,12%, 1,01%, 0,12% et 0,02% pour **LBL**, **BBB**, **LLL** et **BLB** (Tableau 2.2). Les valeurs de J_{sc} mesurées, bien supérieures aux précédentes, sont en accord avec les spectres EQE (Figure 2.10). Les bandes caractéristiques observées par spectroscopie d'absorption UV-visible apparaissent aussi sur les spectres EQE. En effet, pour les DPPs branchés (**LBL** et **BBB**), une large bande entre 460 nm et 660 nm (maxima à 570 nm et 590 nm) ainsi qu'un épaulement à 670 nm sont observés, correspondant respectivement aux contributions du donneur et de l'accepteur. Les couches photo-actives à base de DPPs linéaires (**LLL** et **BLB**), quant à elles, voient la contribution de leur bande principale (maxima à 525-530 nm) subir un déplacement hypsochrome alors que celles enregistrées aux faibles énergies (maxima à 690 nm) subissent un déplacement bathochrome.

Il en ressort que l'utilisation de DIO permet d'augmenter la V_{oc} des DPPs ramifiés tandis que l'effet inverse est observé pour les DPPs linéaires. L'agrégation différente des matériaux est alors mise en cause et suggère que l'organisation à l'état solide des cœurs DPPs en agrégats type *J* est primordiale pour l'obtention d'une cellule solaire efficace.

2.5 Caractérisations de surface

Afin de rationaliser les grandes disparités en termes de performances entre ces accepteurs, des caractérisations de la morphologie des couches actives ont été réalisées par le biais de la microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy en anglais*) en collaboration avec le Dr Sylvie Dabos-Seignon.

¹⁷⁶ Lee J. K., Ma W. L., Brabec C. J., Yuen J., Moon J. S., Kim J. Y., Lee K., Bazan G. C. and Heeger A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3619-3623

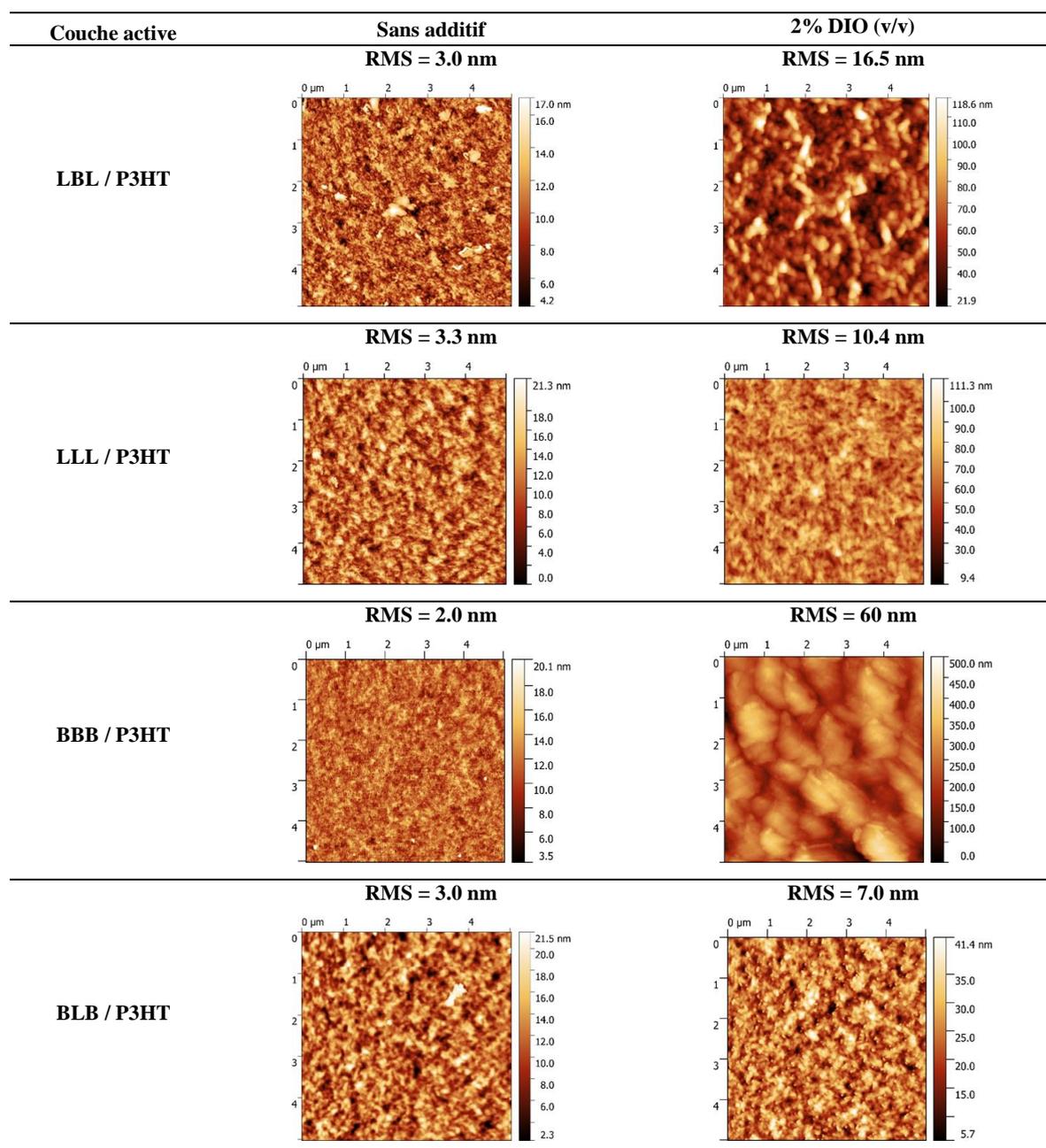


Figure 2.11. Images AFM (phase) des couches actives des quatre accepteurs avec et sans DIO

Les couches actives déposées sans additif présentent toutes une rugosité de surface assez faible (entre 2,0 et 3,3 nm) (Figure 2.11). Les couches réalisées avec les DPPs branchés (**LBL** et **BBB**) ont tendance à être plus homogènes que leurs homologues linéaires où des domaines plus étendus sont observables.

Les couches actives à base de **LLL** et **BLB**, incorporant du DIO, ne présentent pas de changements majeurs mis à part une rugosité plus importante (10,4 et 7,0 nm respectivement). En

revanche, une morphologie plus cristalline ainsi qu'une rugosité plus élevée de 16,5 nm sont mises en évidence pour **LBL**. Cette structure plus ordonnée semble être bénéfique à une meilleure dissociation et un meilleur transport des charges, expliquant le rendement le plus élevé de la série. Ce phénomène d'organisation est encore plus marqué dans le cas de **BBB** puisque des domaines de l'ordre du micromètre couplés à une impressionnante rugosité de 60 nm sont observés. La trop grande taille de ces domaines limite la dissociation électronique et par conséquent l'efficacité des dispositifs.

2.6 Mobilités électroniques

L'utilisation de chaînes ramifiées sur le DPP conduit aux meilleures valeurs de J_{SC} et de FF . Ces deux paramètres étant souvent reliés aux propriétés de transport de charges d'un matériau, il semble alors que les DPPs « ramifiés » aient une influence positive sur les valeurs de mobilités électroniques (μ_e) par rapport aux DPP « linéaires ». Par conséquent, les mobilités électroniques ont été estimées grâce à la fabrication de dispositifs dit « electron only », d'architecture ITO/Accepteur/LiF/Al en utilisant la méthode du courant limité par la charge d'espace (SCLC, voir Partie Expérimentale) (Figure 2.12).

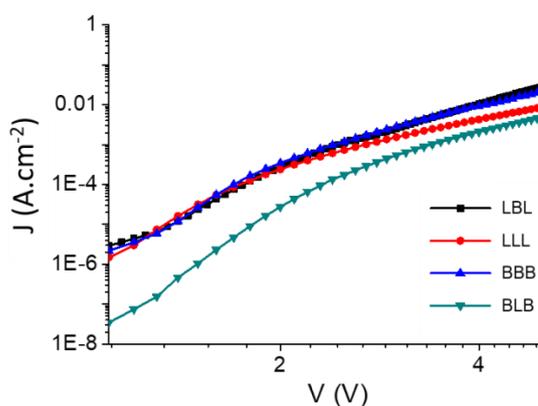


Figure 2.12. Courbes J-V des dispositifs « electron only »

Dans ces conditions, des mobilités électroniques d'environ $14 \cdot 10^{-5}$, $10 \cdot 10^{-5}$, $4,4 \cdot 10^{-5}$ et $2,8 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont été respectivement mesurées pour **LBL**, **BBB**, **LLL** et **BLB**. La différence d'environ un ordre de grandeur entre les DPPs ramifiés et linéaires contribue, en partie, à expliquer les meilleurs photocourants et FF obtenus en cellules solaires. Il apparaît ainsi que la formation d'agrégats de type *J*, (DPPs ramifiés) soit plus favorable à de meilleures propriétés de transport de charge alors que l'inverse

est généralement observé.^{177,178} Ce résultat pourrait être corrélé à une orientation préférentielle « face on » de ces matériaux bien que plus d'analyses soient nécessaires pour confirmer cela.¹⁷⁹ Enfin, la chaîne portée par les unités phthalimides semble également affecter le transport de charges puisque les dérivés linéaires **LBL** et **LLL** montrent des valeurs de mobilités supérieures à leurs homologues branchés **BBB** et **BLB**.

3 Modification de l'espaceur

Outre la morphologie, le positionnement relatif des niveaux électroniques des différents composants d'une cellule solaire joue un rôle crucial sur les résultats photovoltaïques. Dans ce contexte, la modification de l'espaceur π -conjugué constitue un moyen simple de moduler (stabiliser ou déstabiliser) les niveaux des orbitales frontières. Dans cette seconde étude, l'espaceur thiophène-acétylénique a été remplacé soit par un simple thiophène soit par un thiazole. (Figure 2.13).

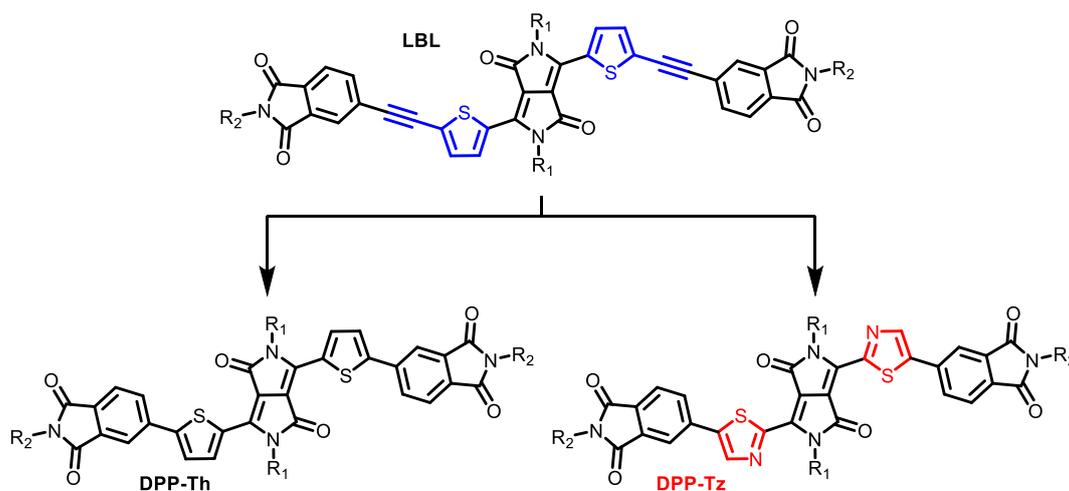


Figure 2.13. Structure des composés cibles

¹⁷⁷ Kim S.-o., An T. K., Chen J., Kang I., Kang S. H., Chung D. S., Park C. E., Kim Y.-H. and Kwon S.-K., *Adv. Funct. Mater.*, **2011**, *21*, 1616-1623

¹⁷⁸ An T. K., Hahn S.-H., Nam S., Cha H., Rho Y., Chung D. S., Ree M., Kang M. S., Kwon S.-K., Kim Y.-H. and Park C. E., *Dyes Pigm.*, **2013**, *96*, 756-762

¹⁷⁹ Chen M. S., Lee O. P., Niskala J. R., Yiu A. T., Tassone C. J., Schmidt K., Beaujuge P. M., Onishi S. S., Toney M. F., Zettl A. and Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 19229-19236

3.1 Synthèse

Les synthèses des DPPs **5** et **6** (Schéma 2.2) ont été réalisées en suivant des protocoles de la littérature publiés respectivement par les équipes de Gregory C. Welch (Calgary, Canada) et Nicolas Leclerc (Strasbourg, France). Le phtalimide **7** est obtenu par une réaction d'alkylation semblable à celle décrite précédemment (Schéma 2.1) en partant cette fois-ci de l'anhydride 4-bromophtalique traité en milieu acide avec de l'aminohexane.

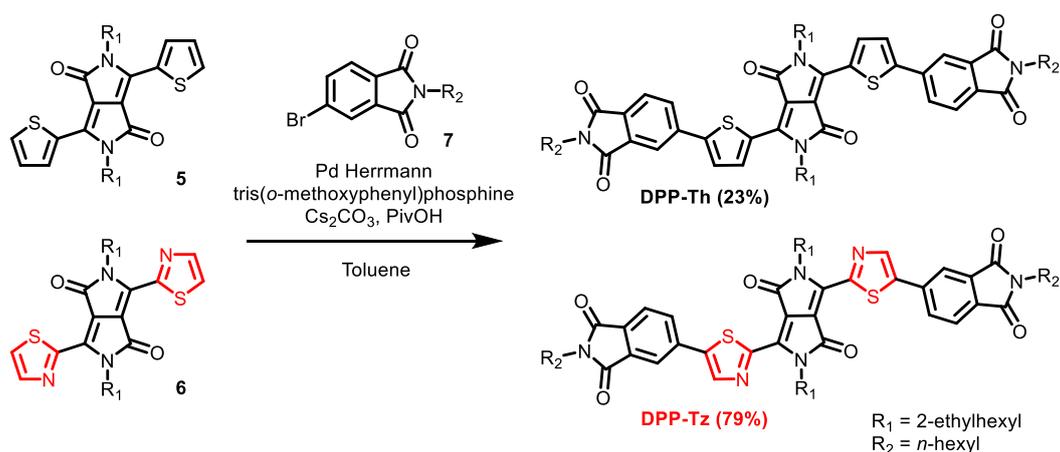


Schéma 2.2 Voie de synthèse des dérivés **DPP-Th** et **DPP-Tz**

Les produits cibles ont finalement été obtenus par hétéroarylation directe. *N.B.* : le choix des chaînes solubilisantes portées par les différents blocs résulte de l'étude précédente et sera, par conséquent, une chaîne 2-éthylhexyle sur le DPP et une chaîne n-hexyle sur le phtalimide.

3.2 Spectroscopie UV-visible

En solution, les deux composés présentent deux bandes d'absorption majoritaires : l'une aux grandes énergies centrée sur 380 nm et l'autre, située entre 500 et 650 nm, caractérisée par deux maxima à 575 nm et 615 nm (Figure 2.14).

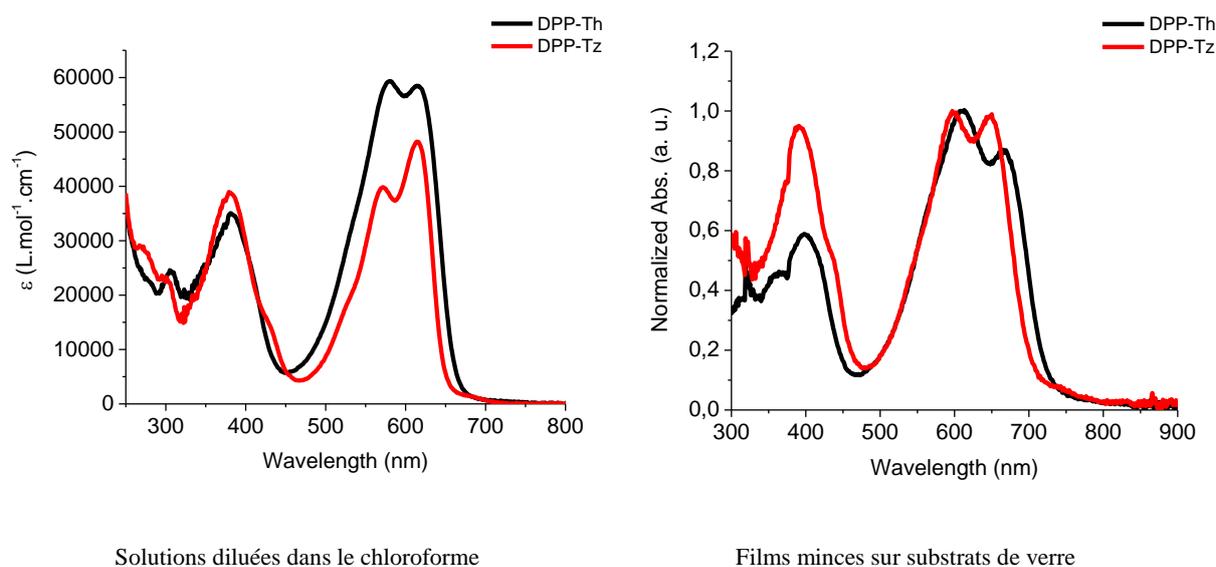


Figure 2.14. Spectres d'absorption UV-visible des dérivés **DPP-Th** et **DPP-Tz**

Il est toutefois intéressant de noter que le **DPP-Tz** absorbe significativement moins que son homologue **DPP-Th**, laissant présager des valeurs de J_{SC} moindres (Tableau 2.3).

Tableau 2.3. Données optiques pour les composés **DPP-Th** et **DPP-Tz**

Composé	λ_{max} (nm) solution	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{max} (nm) films minces	λ_{onset} (nm) films minces	E_g^{opt} (eV)
DPP-Th	381	35000	396	735	1,68
	580	59000	612		
	616	58000	668		
DPP-Tz	379	39000	392	710	1,74
	572	40000	596		
	614	48000	650		

À l'état solide, les deux bandes d'absorption majoritaires montrent un élargissement de leur largeur à mi-hauteur (de 103 nm à 126 nm pour **DPP-Tz** et de 117 nm à 143 nm pour **DPP-Th**) ainsi qu'un déplacement bathochrome. Il ressort toutefois que le composé **DPP-Th** absorbe dans les plus faibles énergies que **DPP-Tz** engendrant une réduction du gap optique (E_g^{opt}) de 0,06 eV.

3.3 Voltampérométrie cyclique

L'impact de l'espaceur sur les niveaux énergétiques a ensuite été étudié par voltampérométrie cyclique dans les mêmes conditions que précédemment.

Deux processus d'oxydation réversibles sont observés pour le **DPP-Th** (Figure 2.15) tandis que son homologue thiazole (**DPP-Tz**) présente, quant à lui, deux vagues d'oxydation quasi-réversibles et

décalées vers des potentiels plus positifs. En réduction, ce dernier se caractérise également par deux processus quasi-réversibles contre une seule vague irréversible pour le **DPP-Th**. La présence de deux vagues de réduction quasi-réversibles dont la première est décalée vers les potentiels positifs est en accord avec le caractère plus électro-déficient de l'unité thiazole.

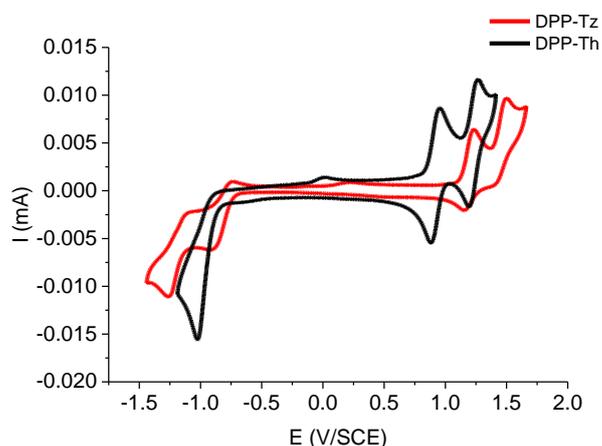


Figure 2.15. Voltampérogrammes des deux dérivés **DPP-Th** et **DPP-Tz**

Les niveaux HOMO et LUMO ont pu être déterminés à partir des seuils (onsets) d'oxydation et de réduction respectivement (Tableau 2.4).

Tableau 2.4. Données électrochimiques. ^a $HOMO = -(E_{ox(onset)} + 4.99)$. ^b $LUMO = -(E_{red(onset)} + 4.99)$

Composé	E_{pa}^1 (V)	E_{pa}^2 (V)	E_{pc}^1 (V)	E_{pc}^2 (V)	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)	ΔE^{elec} (eV)
DPP-Th	0,93	1,24	-1,02	---	-5,85	-4,10	1,75
DPP-Tz	1,24	1,50	-0,87	-1,24	-6,11	-4,25	1,86

Les énergies de gaps électrochimiques sont en accord avec ce qui est observé par spectroscopie d'absorption UV-visible et une différence de 0,11 eV a été calculée entre les deux molécules. Il apparaît clairement que l'introduction d'un motif thiazole permet de stabiliser les niveaux énergétiques de façon non négligeable d'environ 0,2-0,3 eV, démontrant sa plus grande affinité électronique.

3.4 Calculs théoriques

En parallèle, des calculs ont été réalisés avec le programme Gaussian 09 en utilisant la fonctionnelle PBE1PBE et la base 6-311++G(2df, 2pd). Les résultats obtenus sont en accord avec ce qui est observé expérimentalement, à savoir une énergie de gap plus importante et des niveaux plus stabilisés pour la molécule **DPP-tz** (Figure 2.16).

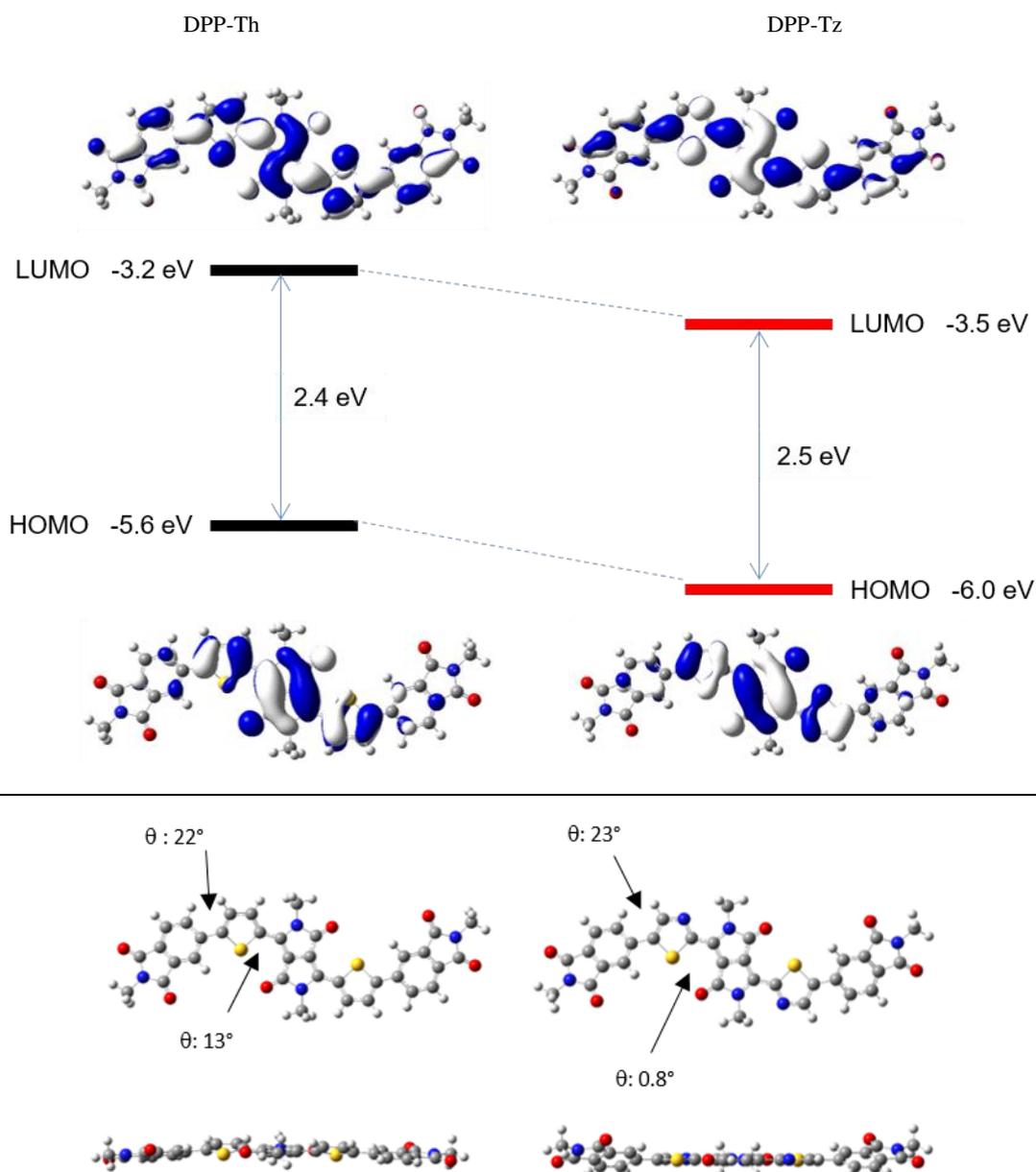


Figure 2.16. Distribution électronique des orbitales frontières (en haut) et géométries optimisées (en bas) pour DPP-Th (à gauche) et DPP-Tz (à droite)

Dans les deux cas, les orbitales hautes occupées (HOMOs) sont principalement localisées sur le cœur DPP central et les hétérocycles thiophènes et thiazole. *A contrario*, les orbitales basses vacantes (LUMOs) sont, quant à elles, délocalisées sur l'ensemble du système π (Figure 2.16). Les géométries optimisées révèlent des angles de torsion comparables entre les unités phthalimides et les hétérocycles. Cependant, l'atome d'azote du groupement thiazole induit une réduction significative de l'angle de torsion entre le cœur DPP et le groupement aryle voisin, passant alors de 13° pour DPP-Th à $0,8^\circ$ pour

DPP-tz. Cette rigidification du cœur central peut donner lieu à des propriétés de transport de charges améliorées.¹⁸⁰

3.5 Propriétés photovoltaïques

Des cellules solaires d'architecture inverse ITO/ZnO/Accepteur:P3HT/MoO₃/Ag et préparées à l'air ont été réalisées afin d'évaluer le potentiel de ces deux molécules comme accepteur. Le meilleur ratio donneur:accepteur s'est avéré être de 1:2 dans les deux cas. Les courbes J-V des meilleures cellules ainsi que les spectres EQE associés sont représentés sur la figure 2.17. Les paramètres des dispositifs sont rassemblés dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5. Paramètres photovoltaïques de **DPP-Th** et **DPP-Tz** (moyenne de 12 cellules)

Accepteur	Additif	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE _{max/moy} (%)
DPP-Th	---	0,65	2,44	28	0,55 / 0,52
	2% DIO	0,86	3,25	37	1,30 / 1,26
DPP-Tz	---	0,63	1,17	43	0,40 / 0,37
	2% DIO	0,62	1,32	42	0,43 / 0,41

Sans ajout d'additif, les deux composés présentent des rendements proches. Les V_{oc} sont similaires. Comme on pouvait s'y attendre d'après le plus fort coefficient d'extinction moléculaire de **DPP-Th**, les dispositifs basés sur ce dernier délivrent des J_{sc} deux fois plus importantes que pour **DPP-Tz**. En contrepartie, ce dernier compense par des FF plus élevés, équilibrant ainsi les efficacités photovoltaïques.

¹⁸⁰ Lin Y., Fan H., Li Y. and Zhan X., *Adv. Mater.*, **2012**, 24, 3087-3106

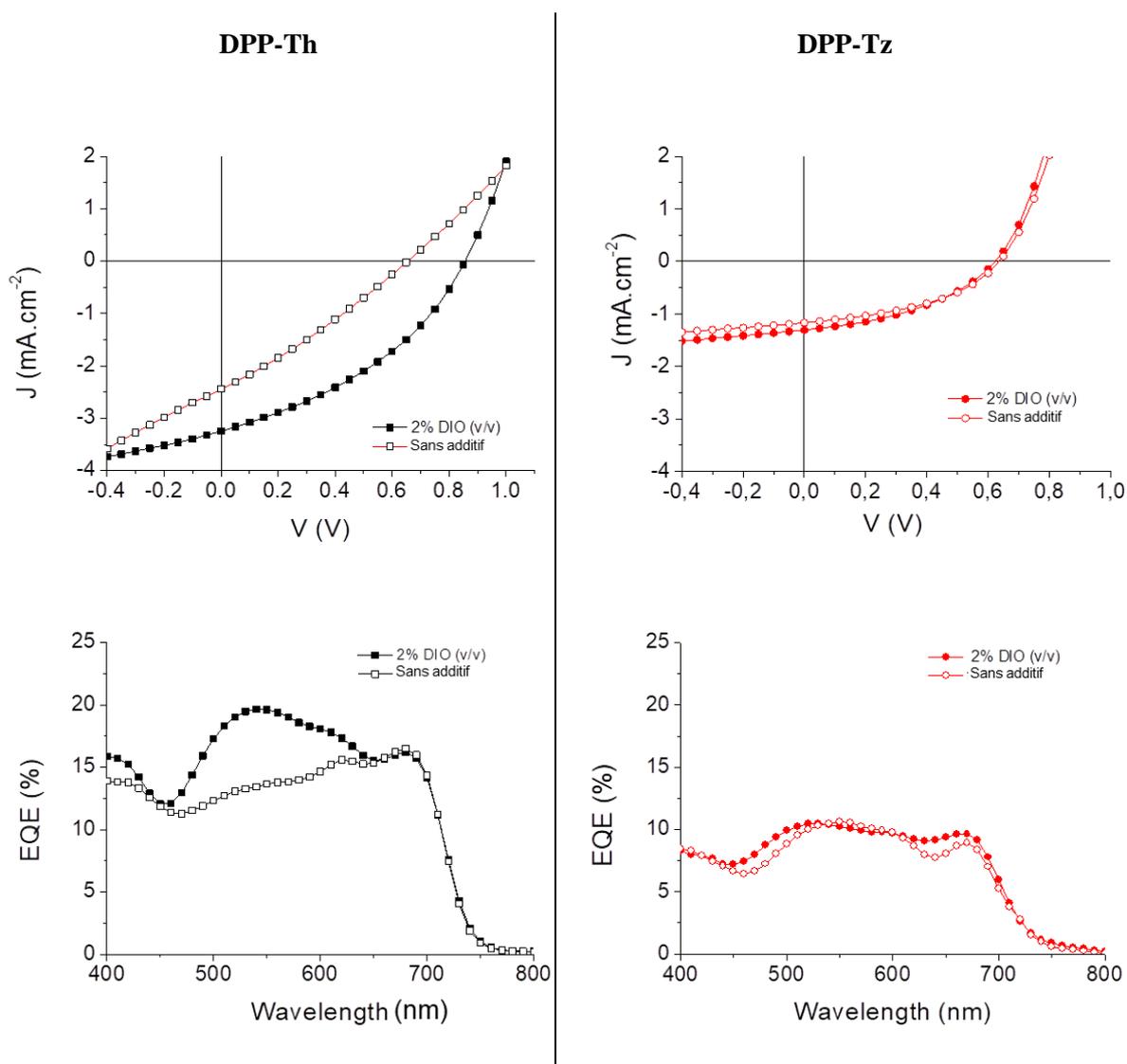


Figure 2.17. Courbes J-V et spectres EQE obtenus pour les cellules contenant DPP-Th ou DPP-Tz avec et sans additif

L'effet du DIO comme additif au solvant de dépôt a, comme précédemment, été étudié. Son impact sur les cellules à base de **DPP-Tz** peut être considéré comme négligeable puisque seule une légère augmentation de la J_{SC} et donc du rendement final est observée. En revanche, pour **DPP-Th**, les trois paramètres se voient améliorés, en résulte alors un rendement de 1,3 % contre 0,55 % sans DIO.

Les spectres EQE témoignent de l'effet du DIO puisque la contribution du P3HT (entre 500 nm et 650 nm) est clairement améliorée dans le cas de **DPP-Th**. Cette contribution passe de 13 % à 540 nm dans le cas des cellules sans additif contre 20 % pour celles réalisées avec 2 % de DIO.

De plus, en accord avec les spectres d'absorption UV-visible sur films minces et les valeurs de J_{SC} , la contribution de **DPP-Th** est plus intense et légèrement décalée dans les grandes longueurs d'onde par rapport à **DPP-Tz** (16 % à 680 nm contre 10 % à 666 nm).

3.6 Caractérisations de surface

Des images AFM des couches actives avec et sans additif ont été réalisées afin de rationaliser les différences de performances observées (Figure 2.18).

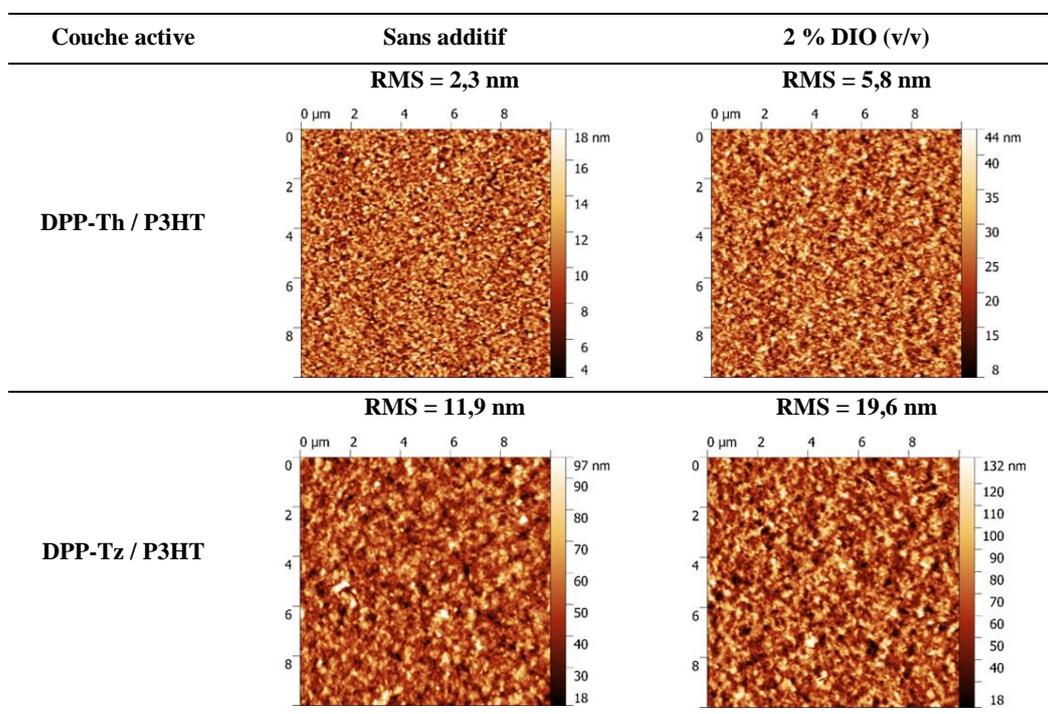


Figure 2.18. Images AFM (phase) des couches actives contenant DPP-Th ou DPP-Tz avec et sans DIO

Dans le cas des couches actives sans additif, les films de **DPP-Th/P3HT** sont caractérisés par une rugosité moindre et des domaines de tailles inférieures par rapport aux couches actives incorporant le **DPP-Tz**. Il est à noter que la rugosité des deux mélanges augmente significativement avec l'utilisation de DIO (de 2,3 nm à 5,8 nm pour **DPP-Th** et de 11,9 nm à 19,6 nm pour **DPP-Tz**). Cependant, seule la taille des domaines de **DPP-Th/P3HT** semble être affectée par l'additif puisqu'aucun changement n'est observé pour la couche **DPP-Tz/P3HT**, en accord avec les résultats photovoltaïques.

3.7 Evaluation et exploitation des mobilités électroniques

Afin de comprendre d'avantage les différences entre les deux composés, les mobilités électroniques ont été une nouvelle fois mesurées dans des dispositifs de type « *electron only* » de structure ITO/**DPP-Th** ou **DPP-Tz**/LiF/Al (Figure 2.19) par la méthode SCLC. Des valeurs μ_e de $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et de $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ont respectivement été obtenues pour **DPP-Th** et **DPP-Tz** (Tableau 2.6). Cette différence peut s'expliquer par la plus grande planéité du cœur central de **DPP-Tz** par rapport

à **DPP-Th**. Un meilleur recouvrement orbitalaire lors des interactions intermoléculaires de type π -stacking pourrait donc, dans ce cas, favoriser le transport de charges.

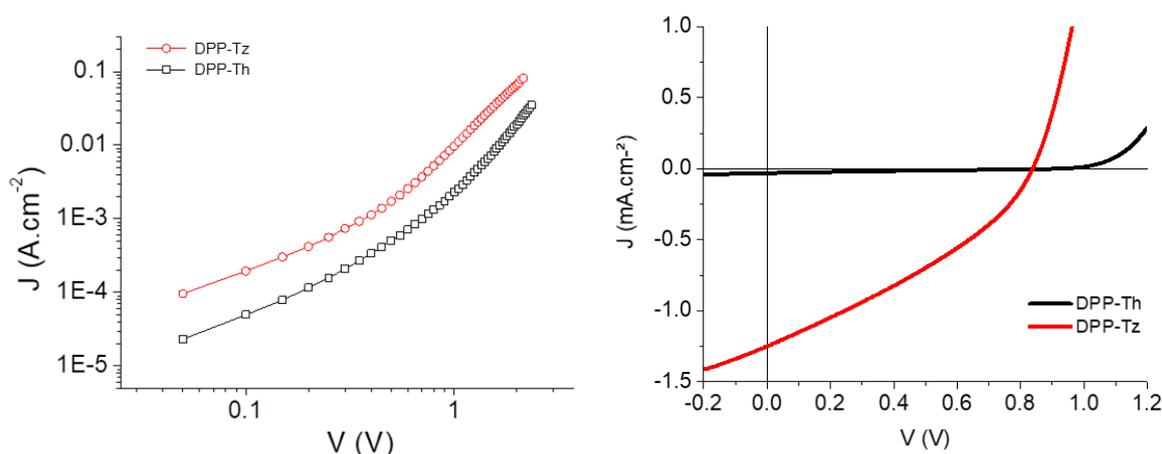


Figure 2.19. Courbes J-V obtenues pour les mesures de mobilités électroniques (gauche) et la caractérisation de cellules à pérovskite inverses (droite)

Afin d'exploiter et confirmer cette différence de mobilité, les deux molécules ont été évaluées en tant que matériaux transporteurs d'électrons (ETM pour *Electron Transporting Material* en anglais) dans des cellules à pérovskite d'architecture inverse ITO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃/**DPP-Th** ou **DPP-Tz**/LiF/Al (Figure 2.19). La pérovskite est déposée par voie liquide, tout comme la couche transporteuse d'électrons (voir Partie Expérimentale). Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe de Denis Tondelier au LPCIM à Palaiseau. Bien que « modeste » compte tenu de l'état de l'art dans ce domaine, un rendement de photo conversion de 0,35 % a été obtenu avec le **DPP-Tz** (Tableau 2.6).

Tableau 2.6. Mobilités électroniques et paramètres photovoltaïques des cellules à pérovskite utilisant **DPP-Th** ou **DPP-Tz** comme transporteur électronique

Composé	μ_e (cm ² .v ⁻¹ .s ⁻¹)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
DPP-Th	1.10 ⁻⁶	0,90	0,03	22	< 0,01
DPP-Tz	5.10 ⁻⁶	0,84	1,25	33	0,35

Les propriétés optiques n'intervenant pas dans ce cas, ce sont alors les mobilités électroniques supérieures ainsi que le niveau LUMO plus stabilisé de **DPP-Tz**, autorisant un meilleur transfert d'électron de la pérovskite à l'ETM, qui peuvent expliquer ces différences d'efficacité.

4 Polymère de dicétopyrrolopyrrole et spirobifluorène

4.1 Introduction

Une stratégie courante dans la conception de nouveaux NFAs consiste à employer des structures tridimensionnelles afin de limiter l'agrégation (de l'accepteur mais également celle du donneur). Dans cette optique fut développée la petite molécule **SF-DPPEH** par Russel *et al* (Figure 2.20), tétramère de DPP en forme de X grâce à son cœur spirobifluorène (SBF). Une fois mélangée avec le polymère donneur P3HT, une efficacité de conversion photovoltaïque de 3,6 % a été démontrée.¹⁸¹

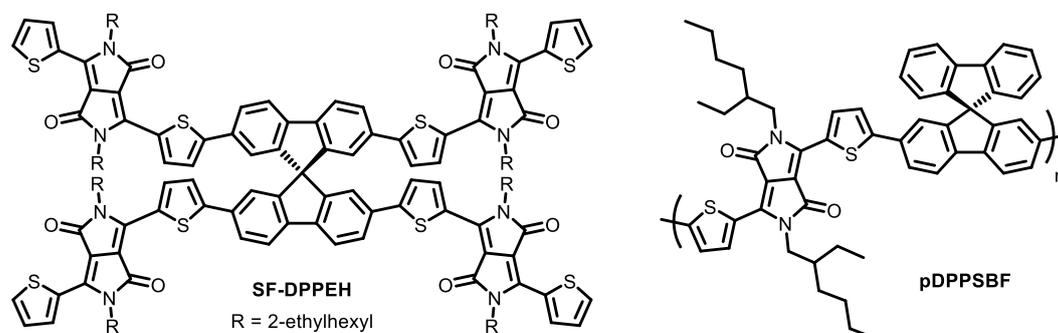


Figure 2.20. Structure de SF-DPPEH et du polymère développé dans cette étude

Ces performances très prometteuses sont toutefois contrebalancées par une synthèse coûteuse liée à la difficulté d'accès aux intermédiaires, parfois de type organométallique, et de leur purification. Le DPP doit, en effet, être monobromé, impliquant une purification minutieuse sur colonne de chromatographie (pour le séparer du produit de départ et de l'analogue dibromé) impactant donc le rendement puisque seulement de 52 % contre 83 % pour une double bromation.¹⁷² Le cœur SBF tétrabromé, certes commercial, subit, quant à lui, une tétraborylation avec un rendement de 50 %. La molécule finale est ensuite obtenue après un tétracouplage de Suzuki-Miyaura avec un rendement de 50 %. Au final, la molécule **SF-DPPEH** a été isolée avec un rendement de synthèse global plus que modeste de 13 %.

¹⁸¹ Wu X. F., Fu W. F., Xu Z., Shi M., Liu F., Chen H. Z., Wan J. H. and Russell T. P., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25, 5954-5966

Dans ce contexte, la conception d'un polymère de DPP et de SBF a été envisagée (**pDPPSBF**, figure 2.20) afin d'exploiter les propriétés d'encombrement stérique de **SF-DPPEH** tout en essayant de réduire le coût synthétique. Le DPP-thiophène présente, en effet, l'avantage d'être compatible avec la réaction d'hétéroarylation directe (DHA) face à un partenaire halogéné. La DHA apparaît alors comme une méthode de choix, du point de vue du chimiste, pour synthétiser de nouveaux matériaux pour l'électronique organique.¹⁸² Cette réaction permet en effet de s'affranchir de la préparation préalable d'un partenaire organométallique (et par conséquent de la double bromation du DPP-thiophène), conduisant ainsi à une meilleure stabilité des monomères ainsi qu'à une production moindre de déchets. Il suffit alors de mettre en réaction le DPP-thiophène simplement alkylé (deux étapes de synthèse) avec un dérivé dibromé commercial du spirobifluorène.

Par ailleurs, passer de la molécule au polymère permettrait la réalisation de cellules dites « all polymer ». Ce type de cellules présente des avantages communs avec les cellules contenant des NFAs moléculaires, à savoir une absorption plus importante du spectre visible et un réglage fin des niveaux électroniques entre les deux polymères intégrés. Ces cellules jouissent également d'une bonne stabilité thermique et photochimique. De plus, les propriétés mécaniques des polymères permettent un contrôle plus fin de la viscosité des solutions à déposer, autorisant une meilleure compatibilité avec des procédés d'impression grandes surfaces.^{183,184}

4.2 Synthèse

Les polymères ont été préparés par réaction d'hétéroarylation directe entre le **DPP** et le 2,7-dibromo-9,9'-spirobifluorène (**SBF-Br₂**, schéma 2.3).

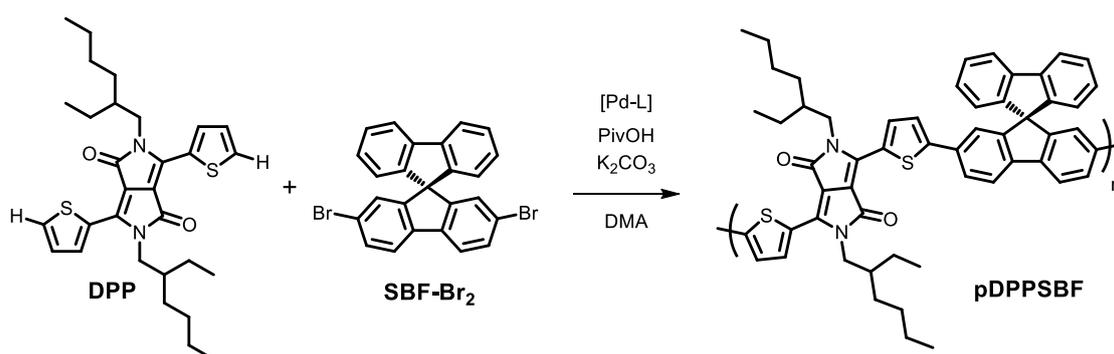


Schéma 2.3. Synthèse des polymères

¹⁸² Bura T., Blaskovits J. T. and Leclerc M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10056-10071

¹⁸³ Kim T., Kim J.-H., Kang T. E., Lee C., Kang H., Shin M., Wang C., Ma B., Jeong U., Kim T.-S. and Kim B. J., *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 8547

¹⁸⁴ Gao L., Zhang Z. G., Xue L., Min J., Zhang J., Wei Z. and Li Y., *Adv. Mater.*, **2015**, 28, 1884-1890

La synthèse du **DPP** requiert seulement deux étapes et **SBF-Br₂** est, quant à lui, commercial et relativement peu onéreux (environ 80€/g, source : Sigma-Aldrich).

Différents systèmes catalytiques déjà impliqués dans la synthèse de dérivés de DPP par DHA ont été testés (Tableau 2.7) tels que l'acétate de palladium¹⁸⁵ et le catalyseur d'Herrmann.¹⁸⁶ Afin de pouvoir les comparer entre eux, les réactions ont toutes été conduites à 80 °C dans la diméthylacétamide en présence de carbonate de potassium et d'acide pivalique pendant 24 h.

Tableau 2.7. Paramètres catalytiques, masses molaires moyennes en nombre et dispersités des différents lots de *pDPPSBF*

Polymère	Catalyseur (mol %)	Ligand (mol %)	Rendement (%)	<i>M_n</i> (g.mol ⁻¹)	<i>Đ_m</i>
pDPPSBF1	Pd(OAc) ₂ (5)	PCy ₃ ·HBF ₄ (10)	88	11800	2,9
pDPPSBF2	Herrmann-Beller (5)	P(<i>o</i> -OMePh) ₃ (10)	49	2800	1,5
pDPPSBF3	SiliaCat® DPP-Pd (5)	---	---	---	---
pDPPSBF4	SiliaCat® DPP-Pd (10)	---	88	10900	2,3

Les milieux réactionnels lors de la synthèse de **pDPPSBF1** et **pDPPSBF2** changent rapidement de couleur, passant du rose-orange caractéristique du DPP à un bleu profond, témoignage visuel de la réactivité des monomères dans des conditions de catalyse homogène. Les polymères ainsi générés ont, par la suite, été purifiés après précipitation dans le méthanol par lavages successives dans le méthanol, l'acétone et l'hexane puis extraits au chloroforme grâce à un appareil de Soxhlet. La chromatographie par perméation de gel effectuée sur ces deux polymères montre des différences notables de masse molaire moyenne en nombre (*M_n*) et de polydispersité (*Đ_m*). Il en ressort que des chaînes plus longues ont été obtenues avec l'acétate de palladium tandis que des oligomères beaucoup plus courts sont observés avec le catalyseur d'Herrmann-Beller.

En parallèle, et toujours dans un souci de simplification, l'utilisation du SiliaCat® DPP-Pd, un système catalytique hétérogène et commercial, a été évaluée (DPP signifiant ici « DiPhenylPhosphine »). Le premier essai dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir 5 mol % de palladium, n'a malheureusement conduit à aucune réaction. Seules des traces d'oligomères très courts sont détectées par spectrométrie de masse. Cependant, une fois la charge catalytique doublée, le polymère **pDPPSBF4** dont les *M_n* et *Đ_m* sont comparables à **pDPPSBF1** a pu être isolé.

¹⁸⁵ Guo Q., Dong J., Wan D., Wu D. and You J., *Macromol. Rapid Commun.*, **2013**, 34, 522-527

¹⁸⁶ Pouliot J.-R., Mercier L. G., Caron S. and Leclerc M., *Macromol. Chem. Phys.*, **2013**, 214, 453-457

4.3 Spectroscopie UV-visible et voltampérométrie cyclique

Les trois polymères ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible, tout d'abord en solution dans le chloroforme. Deux profils différents sont observés et corrélés aux différences de masses molaires. Tous présentent en revanche une large bande entre 500 nm et 700 nm (Figure 2.21). Deux maxima sont observés pour le polymère le plus court (**pDPPSBF2**) à 599 nm et 638 nm. Pour les polymères les plus longs (**pDPPSB1** et **pDPPSBF4**), le maximum à plus haute énergie décroît au profit de la bande dans les plus grandes longueurs d'onde, témoignant d'un phénomène d'agrégation des polymères. De plus, **pDPPSBF4** présente un autre épaulement, entre 700 nm et 800 nm, pouvant être attribué à des défauts d'homocouplage DPP-DPP dans la chaîne polymère.^{187,188} La formation de tels défauts peut être due à une cinétique de réaction plus lente de *SiliaCat*® DPP-Pd et à une plus grande difficulté d'accès aux sites catalytiques par les oligomères en croissance.

À l'état solide, un léger déplacement bathochrome de la bande principale est observé pour les trois polymères, indiquant une organisation mineure de l'état solide probablement due à la gêne stérique des blocs spirobifluorènes.

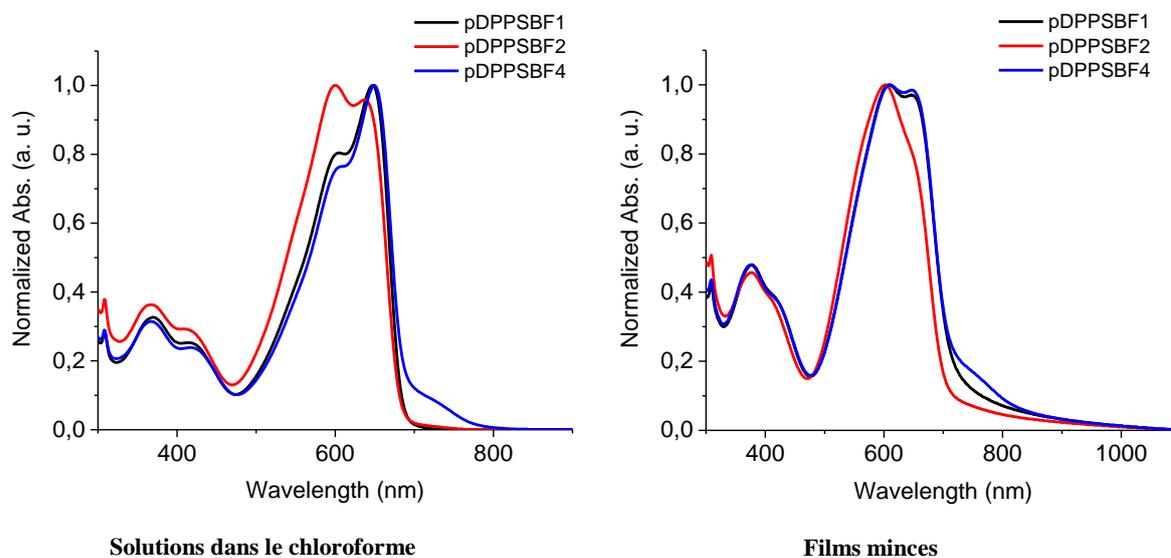


Figure 2.21. Spectres d'absorption UV-visible en solution et sur films minces des trois polymères

¹⁸⁷ Bura T., Beaupre S., Legare M.-A., Quinn J., Rochette E., Blaskovits J. T., Fontaine F.-G., Pron A., Li Y. and Leclerc M., *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 3913-3925

¹⁸⁸ Hendriks K. H., Li W., Heintges G. H. L., van Pruissen G. W. P., Wienk M. M. and Janssen R. A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 11128-11133

Les voltampérogrammes cycliques ont pu être enregistrés sur des films minces de polymères déposés par « *drop casting* » sur l'électrode de travail en platine ($\varnothing = 2$ mm) (Figure 2.22).

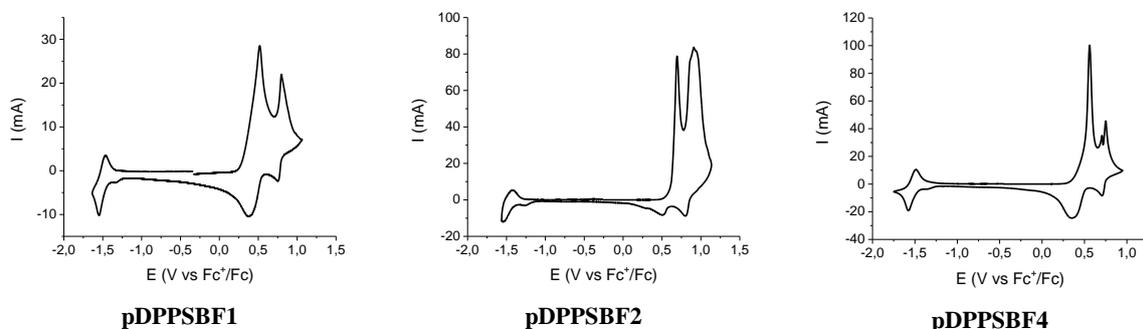


Figure 2.22. Voltampérogrammes cycliques de films des trois polymères sur surface de platine

Les films ont par la suite été étudiés dans l'acétonitrile contenant 0,1 M de NBu_4PF_6 à l'aide d'une contre électrode en platine et d'une pseudo référence en argent calibrée grâce au potentiel d'oxydation du ferrocène. La vitesse de balayage est maintenue à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'augmentation de la longueur des chaînes et les interactions intermoléculaires permettent de réduire l'écart HOMO-LUMO. En effet le polymère pDPPSBF2 présente une valeur de gap optique de 1,77 eV tandis que celui des polymères plus étendus pDPPSBF1 et pDPPSBF4, est de 1,72 et 1,49 respectivement (Tableau 2.8).

Tableau 2.8. Données optiques et électrochimiques

Polymère	λ_{max} (nm) Solution	λ_{max} (nm) Film mince	λ_{onset} (nm) Film mince	E_g^{opt} (eV)	$E_{\text{red onset}}$ (V)	$E_{\text{ox onset}}$ (V)	E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)
pDPPSBF1	648 ; 601 ; 416 ; 370	649 ; 608 ; 422 ; 376	720	1,72	-1,45	0,33	-3,35	-5,13
pDPPSBF2	638 ; 599 ; 412 ; 366	652 ; 601 ; 412 ; 377	700	1,77	-1,36	0,63	-3,44	-5,43
pDPPSBF4	649 ; 605 ; 418 ; 367	650 ; 608 ; 422 ; 375	813	1,49	-1,44	0,28	-3,36	-5,08

De plus, il est à noter que les défauts de chaînes de pDPPSBF4 donnent lieu à une réduction du gap électrochimique en stabilisant la LUMO et en déstabilisant la HOMO par rapport à son homologue pDPPSBF1.

4.4 Propriétés photovoltaïques

Un travail d'optimisation des dispositifs a permis d'obtenir un modeste rendement d'environ 1% dans des cellules d'architecture inverse de type ITO/ZnO/**pDPPSBF4**:P3HT/MoO₃/Ag (Figure 2.23).

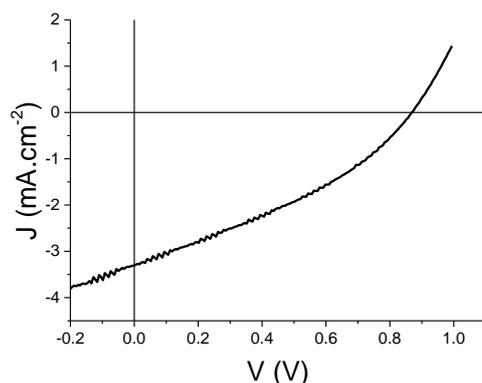


Figure 2.23. Courbe J-V obtenue pour des cellules « all polymer » incorporant **pDPPSBF4** sous une illumination AM 1.5 de 80 mW.cm^{-2}

Les difficultés rencontrées pour obtenir un effet photovoltaïque avec des cellules « all polymer » nous ont conduits à reconsidérer le rôle de **pDPPSBF**. Le diagramme énergétique, illustré à la figure 2.24, révèle une bonne compatibilité entre **SF-DPPEH** et P3HT, ce qui contribuait aux bons résultats des cellules solaires incorporant ces composés. En outre, les niveaux plus déstabilisés de **pDPPSBF4**, et notamment son orbitale HOMO très proche de celle du P3HT, le rendent moins approprié pour un rôle d'accepteur d'électrons. En revanche, ce même niveau HOMO ainsi que sa largeur de bande interdite plus faible peuvent faire de ce polymère un donneur d'électrons efficace une fois mélangé au PC₇₁BM.

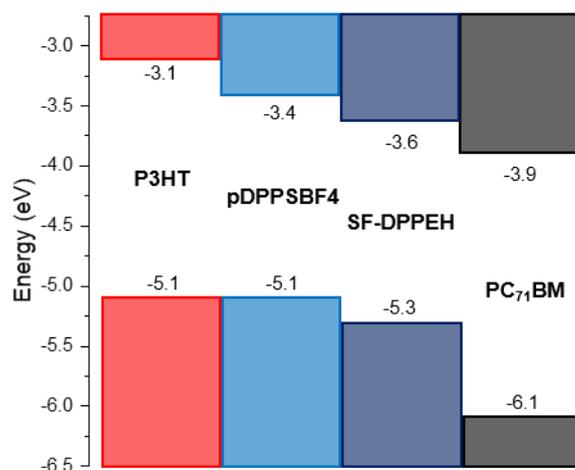


Figure 2.24. Diagramme énergétique des composés impliqués dans cette étude

De plus, la gêne stérique induite par le spirobifluorène comme bloc électron-riche, peut permettre une meilleure interaction entre les blocs DPP et les fullerènes, autorisant ainsi un meilleur transfert électronique.¹⁸⁹

Le potentiel de ces polymères en tant que donneur pour le photovoltaïque organique a été évalué *via* la réalisation de cellules solaires à hétérojonction volumique d'architecture directe ITO/PEDOT PSS/Polymère:PC₇₁BM/LiF/Al. Le ratio massique polymère:PC₇₁BM est de 1:3. Les cellules sont, une fois de plus, préparées à l'air mais caractérisées en boîte à gants.

¹⁸⁹ Graham K. R., Cabanetos C., Jahnke J. P., Idso M. N., El Labban A., Ngongang Ndjawa G. O., Heumueller T., Vandewal K., Salleo A., Chmelka B. F., Amassian A., Beaujuge P. M. and McGehee M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 9608-9618

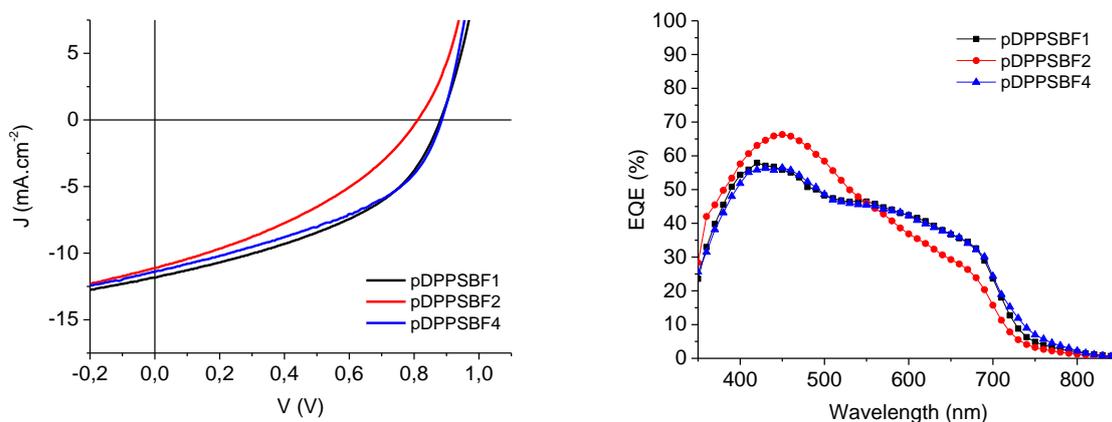


Figure 2.25. Courbes J-V et spectres EQE obtenus pour les trois polymères sous une illumination AM 1.5 de 80 mW.cm^{-2}

Le polymère le plus court (**pDPPSBF2**) conduit aux efficacités les plus faibles (Figure 2.25, Tableau 2.9) en raison d'une V_{OC} et d'un FF moins important. Les deux polymères plus longs (**pDPPSBF1** et **pDPPSBF4**) sont, quant à eux, caractérisés par des paramètres photovoltaïques prometteurs et surtout similaires malgré la différence de système catalytique employé lors de leur préparation (homogène vs hétérogène).

Tableau 2.9. Paramètres photovoltaïques des cellules solaires (moyenne de 14 cellules)

Polymère	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm^{-2})	FF (%)	$PCE_{\text{max/moy}}$ (%)
pDPPSBF1	0,88	11,84	43	4,47 / 4,10
pDPPSBF2	0,81	11,14	36	3,27 / 2,87
pDPPSBF4	0,89	11,42	43	4,31 / 4,13

Ce résultat est particulièrement marqué sur les spectres EQE quasiment superposables pour ces deux macromolécules (Figure 2.25). D'autre part, il apparaît que les défauts de chaînes de **pDPPSBF4** aient un impact négligeable sur les performances de ce dernier, témoignant d'une certaine robustesse de ces polymères quant aux variations des lots. Le profil du spectre EQE de **pDPPSBF2** est différent de ceux obtenus pour ses homologues. Les trois polymères présentent, en revanche, des J_{SC} d'un peu plus de 11 mA.cm^{-2} . En effet, dans le cas de **pDPPSBF2**, sa plus faible contribution est directement compensée par celle du PC_{71}BM (région 400-500 nm) alors plus importante que pour les deux autres couches actives.

4.5 Caractérisations de surface

Les morphologies des couches actives ont été, par la suite, étudiées par AFM. Les cellules incorporant les longs polymères (**pDPPSBF1** et **pDPPSBF4**) présentent des morphologies comparables.

Des domaines bien organisés et bien définis, d'une taille de l'ordre du micromètre, sont observés (Figure 2.26).

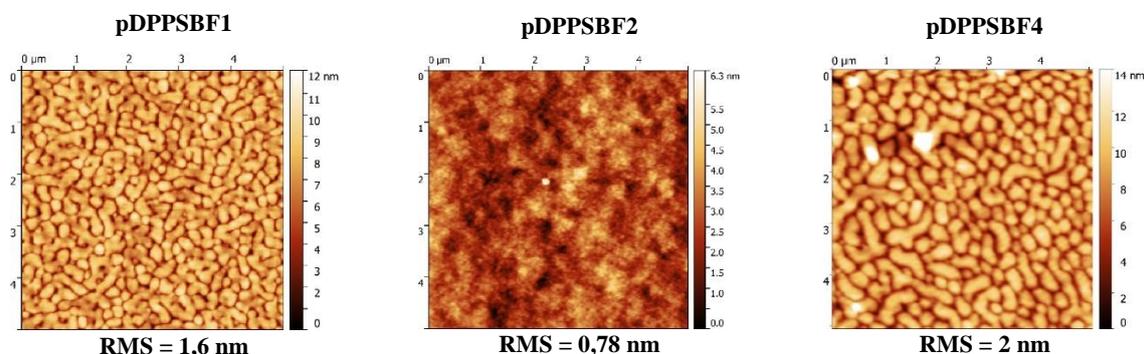


Figure 2.26. Images AFM (phase) des couches actives pDPPSBFX – PC₇₁BM (X = 1, 2, 4)

Le polymère plus court montre, quant à lui, une morphologie beaucoup plus homogène, caractérisée par une rugosité plus faible et des domaines nanométriques. La longueur des chaînes dirige ici la ségrégation de phase donneur/accepteur par interaction intermoléculaire entre les chaînes et prouve le rôle clé de la morphologie des couches actives sur les performances photovoltaïques.

5 Conclusion

Le DPP représente incontestablement un bloc phare dans le domaine de l'électronique organique en raison de ses propriétés optoélectroniques et de sa stabilité. Sa synthèse aisée à partir de produits simples et peu onéreux ainsi que le nombre important de modifications structurales qu'il peut subir en font un colorant de choix facilement utilisable aussi bien par les académiques que par les industriels.

Son affinité électronique a naturellement été exploitée dans la conception de nouveaux NFAs et en 2015 nous reportons un nouvel accepteur (**DPP-Pht**, cf Introduction, figure 2.5) dont les rendements de photoconversion figuraient, à l'époque, parmi les plus élevés pour des molécules à base de DPP. Ce NFA simple a par la suite constitué la référence autour de laquelle les études complémentaires ont été menées.

L'étude systématique de l'impact des chaînes solubilisantes et de l'espaceur π -conjugué a permis de mettre en évidence l'importance de ceux-ci sur les propriétés d'agrégation, de transport de charge et par conséquent, photovoltaïques des matériaux.

Par ailleurs, non développée dans ce manuscrit, la modification des groupements attracteurs d'électrons terminaux (phtalimides) a également fait l'objet de travaux, menés en collaboration avec

l'équipe de G. C. Welch (Calgary, Canada).^{190,191} La substitution des groupements transporteurs d'électrons phthalimides par deux pérylènes diimides par arylation directe sur un DPP a conduit à la molécule **S9** (Schéma 2.4). Bien que nécessitant cinq étapes, la synthèse de **PDI-NHex** a été optimisée et ne requiert aucune purification sur colonne de chromatographie.¹⁹² Une fois mélangé au polymère donneur PTB7-Th, des cellules fabriquées et testées à l'air ont permis d'obtenir des rendements élevés de 5,6 % pour ce type de dispositifs. Ces cellules ont, de plus, montré une très bonne stabilité à l'air, sans encapsulation pendant plus de 35 jours.

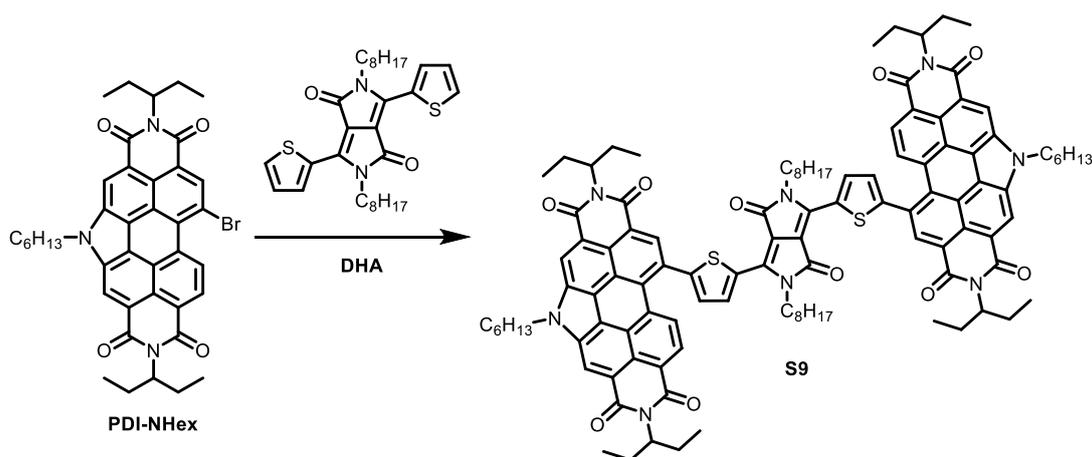


Schéma 2.4. Structure du composé **S9**

Puis, dans un second temps, des polymères simples à base de DPP ont été obtenus par hétéroarylation directe. Il en ressort que la nature du catalyseur employé (homogène vs hétérogène) ne semble pas avoir grande influence sur les efficacités puisque même si observés, les défauts de chaînes (homocouplage) ne parviennent pas à faire chuter les rendements de façon significative. Cette étude a notamment permis de démontrer pour la première fois qu'il était possible de synthétiser un polymère π -conjugué pour le photovoltaïque organique, présentant des efficacités prometteuses, par arylation directe dans des conditions de catalyse hétérogènes.

¹⁹⁰ McAfee S. M., Dayneko S. V., Hendsbee A. D., Josse P., Blanchard P., Cabanetos C. and Welch G. C., *J. Mater. Chem. A*, **2017**,

¹⁹¹ McAfee S. M., Dayneko S. V., Josse P., Blanchard P., Cabanetos C. and Welch G. C., *Chem. Mater.*, **2017**, 29, 1309-1314

¹⁹² Hendsbee A. D., Sun J.-P., Law W. K., Yan H., Hill I. G., Spasyuk D. M. and Welch G. C., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 7098-7109

Chapitre 3

Le benzothioxanthène : nouveau bloc pour l'électronique organique

1 Introduction

Les rylènes (di)imides constituent une classe de molécules importante dans le domaine de l'électronique organique. Parmi ceux-ci, les **NDIs** et **PDI**s (Figure 3.1) ont connu un essor considérable compte tenu de leur affinité électronique et de leurs propriétés de transport de charge en plus de leur excellente stabilité chimique, thermique et photochimique. Ils ont alors été largement employés comme blocs électro-déficients dans des polymères conjugués ou comme petites molécules pour des applications variées telles que des transistors à effet de champs,^{193,194} des cellules solaires organiques,^{195,196} des diodes électroluminescentes¹⁹⁷ ou encore des photodétecteurs.¹⁹⁸

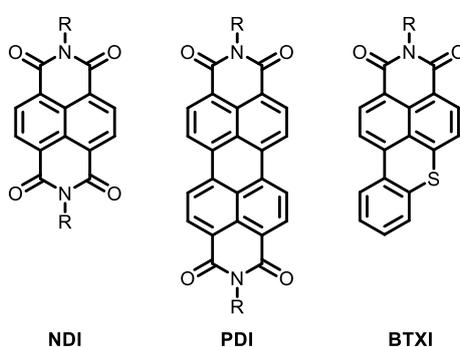


Figure 3.1. Structures du **NDI**, du **PDI** et du **BTXI**

Le benzothioxanthène imide (**BTXI**, figure 3.1) fait clairement figure d'oublié dans cette famille puisqu'il n'a pas attiré l'attention des chercheurs du domaine de l'électronique organique. Sa première synthèse a pourtant été publiée en 1974 par Peters *et al*¹⁹⁹ en vue d'obtenir de nouveaux pigments pour des applications industrielles. Compte tenu de ses propriétés d'émission intéressantes, le **BTXI** a été

¹⁹³ Tilley A. J., Guo C., Miltenburg M. B., Schon T. B., Yan H., Li Y. and Seferos D. S., *Adv. Funct. Mater.*, **2015**, 25, 3321-3329

¹⁹⁴ Hu B.-L., Zhang K., An C., Pisula W. and Baumgarten M., *Org. Lett.*, **2017**, 19, 6300-6303

¹⁹⁵ Hendsbee A. D., Sun J.-P., Law W. K., Yan H., Hill I. G., Spasyuk D. M. and Welch G. C., *Chem. Mater.*, **2016**, 28, 7098-7109

¹⁹⁶ Gautam P., Sharma R., Misra R., Keshtov M. L., Kuklin S. A. and Sharma G. D., *Chem. Sci.*, **2017**, 8, 2017-2024

¹⁹⁷ Ego C., Marsitzky D., Becker S., Zhang J., Grimsdale A. C., Müllen K., MacKenzie J. D., Silva C. and Friend R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 437-443

¹⁹⁸ Tozlu C., Kus M., Can M. and Ersöz M., *Thin Solid Films*, **2014**, 569, 22-27

¹⁹⁹ Grayshan P. H., Kadhim A. M. and Perters A. T., *J. Heterocycl. Chem.*, **1974**, 11, 33-38

employé comme sonde fluorescente dans des applications de bio-imagerie^{200,201,202} ou comme agent anti-tumoral.²⁰³ Toutefois, seule la fonctionnalisation de son atome d'azote a été exploitée afin d'augmenter sa solubilité et/ou d'insérer une fonction d'accroche permettant son utilisation pour l'application visée comme en témoignent les exemples de molécules (**S1**,²⁰³ **4**²⁰⁴ et **B4**²⁰⁵) illustrées en figure 3.2.

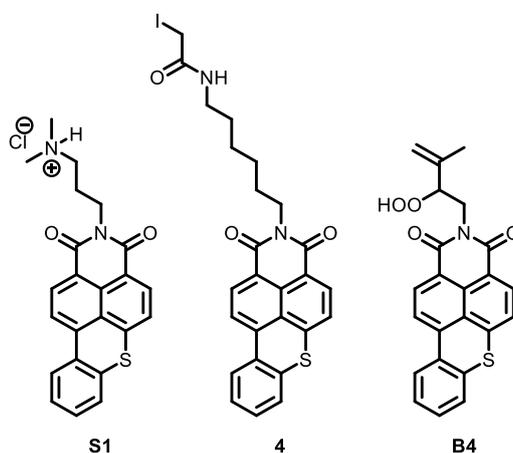


Figure 3.2. Exemples d'utilisation du **BTXI** comme sonde fluorescente

La recherche de nouveaux blocs potentiellement électron-déficients et facilement accessibles nous a ainsi conduits à nous intéresser au **BTXI**. Afin de pouvoir l'intégrer dans un système π -conjugué *via* les couplages pallado-catalysés usuels, un travail de synthèse visant à halogéner le cœur a, dans un premier temps, été entrepris.

2 Synthèse et caractérisations de BTXI

2.1 Synthèse

Le benzothioxanthène anhydride carboxylique (**BTXA**, schéma 3.1) a initialement été synthétisé en suivant la procédure décrite dans la littérature.¹⁹⁹ Cette dernière implique une première

²⁰⁰ Li Z.-Z., Niu C.-G., Zeng G.-M., Liu Y.-G., Gao P.-F., Huang G.-H. and Mao Y.-A., *Sens. Actuator B-Chem.*, **2006**, *114*, 308-315

²⁰¹ Danko M., Chmela Š. and Hrdlovič P., *Polym. Degrad. Stab.*, **2006**, *91*, 1045-1051

²⁰² Ilčíková M., Danko M., Doroshenko M., Best A., Mrlik M., Csomorová K., Šlouf M., Chorvát D., Koynov K. and Mosnáček J., *Eur. Polym. J.*, **2016**, *79*, 187-197

²⁰³ Zhang W., Chen M., Ling Wu Y., Tanaka Y., Juan Ji Y., Lin Zhang S., He Wei C. and Xu Y., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 13693

²⁰⁴ Mao P., Qian X., Zhang H. and Yao W., *Dyes Pigm.*, **2004**, *60*, 9-16

²⁰⁵ Qian X., Mao P., Yao W. and Guo X., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 2995-2998

étape de substitution nucléophile aromatique entre l'anhydride 4-chloronaphtalique et le 2-aminothiophénol en milieu basique, conduisant au composé **8**. Ce dernier subit, par la suite, une cyclisation intramoléculaire de Pischorr dont la première étape consiste en la formation d'un sel de diazonium par réaction avec le nitrite de sodium en milieu acide. Le radical, nécessaire à la cyclisation, est ensuite généré *in situ* grâce à une catalyse au cuivre menant à la précipitation du **BTXA** sous la forme d'une poudre orange. Par ailleurs, il est à noter qu'il est tout à fait possible de se procurer le **BTXA** auprès de quelques fournisseurs de produits chimiques moyennant plusieurs centaines d'euros le gramme (Source : Combi-Blocks, 260 USD/g).

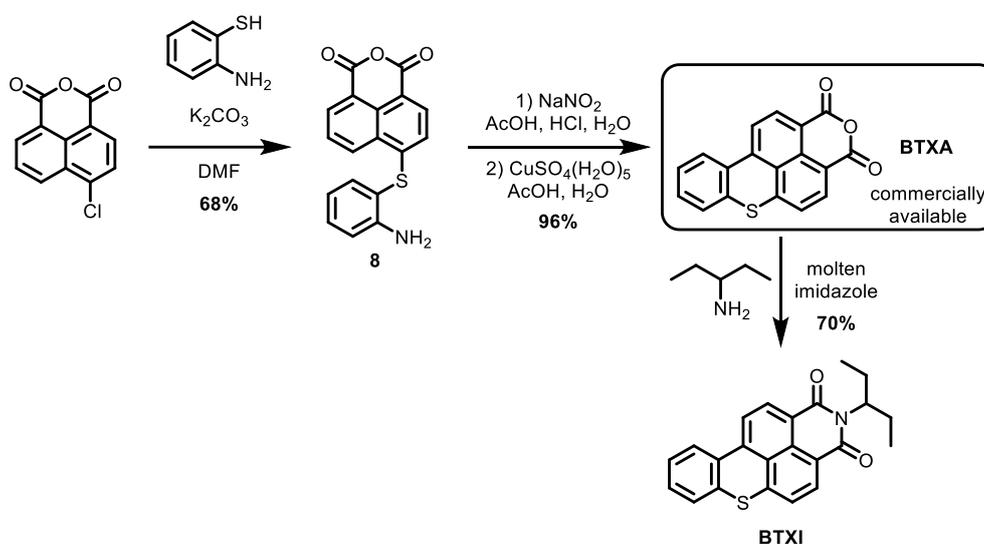


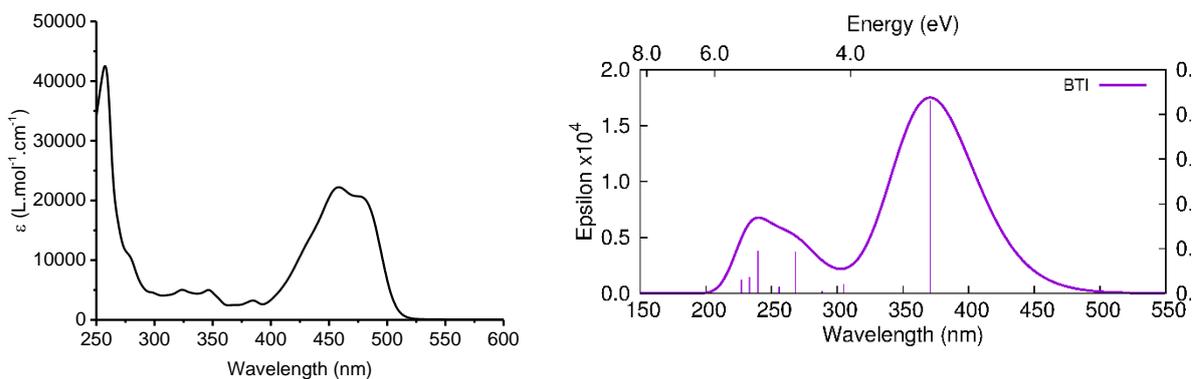
Schéma 3.1. Synthèse du dérivé soluble **BTXI**

Afin de solubiliser le **BTXA**, une voie de synthèse commune à la chimie des PDIa a été employée.²⁰⁶ Le **BTXA** est mis en réaction avec le 3-aminopentane dans l'imidazole fondu servant à la fois de base et de solvant conduisant au **BTXI** avec un rendement correct de 70% (Schéma 3.1).

Avant d'entreprendre toute tentative de fonctionnalisation, les propriétés optiques et électrochimiques du **BTXI** ont été étudiées puisqu'étonnamment non publiées.

Le spectre UV-visible du **BTXI**, réalisé en solution (Figure 3.3), révèle la présence d'une première bande intense, observée avec un maximum à 257 nm et attribuée à la contribution de multiples transitions π - π^* selon les simulations (Figure S1, partie expérimentale).

²⁰⁶ Wang H., Chen L., Zhao Z. and Xiao Y., *Dyes Pigm.*, **2017**, *144*, 184-189



Solution diluée dans le chloroforme

Spectre simulé (ωB97xD/6-31G(d, p))

Figure 3.3. Spectres d'absorption UV-visible de **BTXI** en solution (gauche) et simulé (droite)

Responsable de la couleur orange du composé, une seconde bande, plus large située entre 400 nm et 500 nm est également observée et attribuée à un transfert de charge interne (transition HOMO-LUMO, figure S1, partie expérimentale).

À l'état solide, la bande située aux faibles énergies subit un déplacement bathochrome d'environ 25 nm ainsi qu'un élargissement de sa largeur à mi-hauteur (Figure 3.4), passant alors de 65 nm pour la solution à 96 nm pour le film, caractéristique d'interactions π - π intermoléculaires à l'état solide.

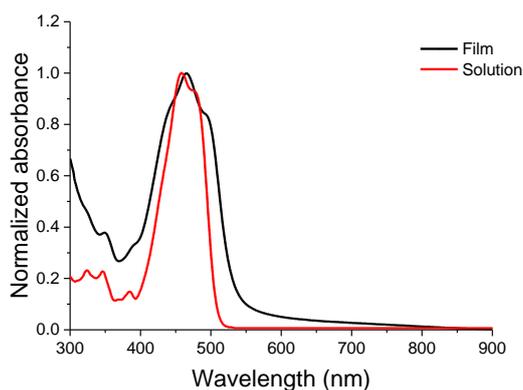


Figure 3.4. Spectres d'absorption UV-visible du **BTXI** (film et solution)

Les propriétés d'émission de **BTXI** ont par la suite été évaluées en solution et à l'état solide (Figure 3.5).

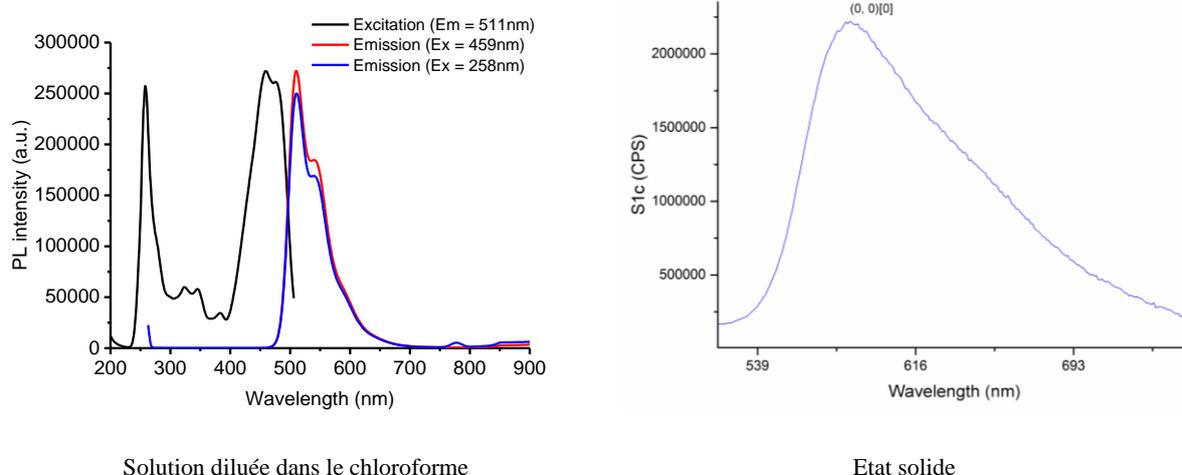


Figure 3.5. Spectres d'émission et d'excitation du **BTXI** en solution (gauche) et spectre d'émission à l'état solide (droite)

Le spectre d'excitation de **BTXI** est superposable à son spectre d'absorption UV-visible. Le spectre d'émission se compose, quant à lui, d'une bande entre 480 nm et 600 nm présentant deux maxima à 510 nm et 541 nm (Tableau 3.1).

Tableau 3.1. Données optiques et électrochimiques de **BTXI**

λ_{\max} sol (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} film (nm)	λ_{em} solution (nm)	Φ_f solution (%)	Φ_f solide (%)	E_{pa} (V/SCE)	E_{pc} (V/SCE)
477	20000	493	510				
458	22000	465	541	86	46	1,44	-1,34
257	42500						

Un rendement quantique de fluorescence (Φ_f) de 86 % a été estimé en utilisant la fluorescéine comme référence dans une solution aqueuse contenant 0,1 M de soude. Le spectre d'émission à l'état solide (poudre), réalisé en collaboration avec L. Favereau de l'Université de Rennes, révèle une bande centrée sur 579 nm associé à un rendement quantique de fluorescence de 46 %.

En parallèle, la voltampérométrie cyclique du **BTXI** a été réalisée dans une solution contenant 0,1 M de NBu_4PF_6 dans le dichlorométhane. L'électrode de travail utilisée est une électrode de platine ($\varnothing = 2$ mm), la contre électrode est un fil de platine et la référence un fil d'argent calibré grâce au potentiel d'oxydation du ferrocène (Figure 3.6).

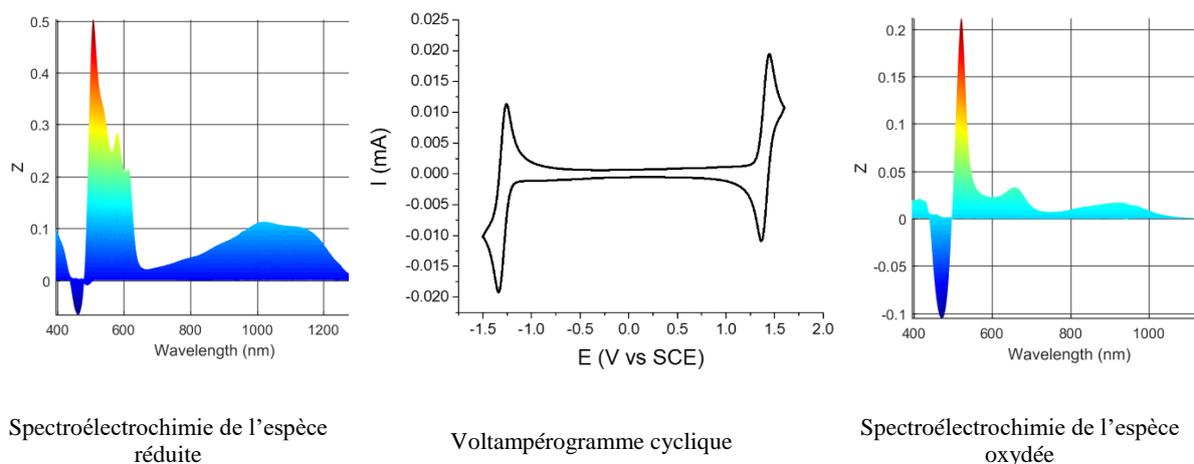


Figure 3.6. Voltampérométrie cyclique du **BTXI** (au centre) et spectroélectrochimie des espèces réduites et oxydées (à gauche et à droite respectivement)

Le voltampérogramme se compose d'un processus d'oxydation réversible à un potentiel anodique de 1,44 V/SCE. Une vague de réduction, elle aussi réversible, est observée à un potentiel de -1,34 V/SCE résultant en un écart pic à pic de 2,78 V et témoignant d'un caractère ambipolaire stable. La spectroélectrochimie, réalisée en collaboration avec E. Levillain du laboratoire MOLTECH-Anjou, a permis d'obtenir les spectres d'absorption des espèces chargées (Figure 3.6). D'autres analyses, notamment théoriques, sont nécessaires et actuellement en cours afin de déterminer la nature des bandes observées, comme celle située entre 800 nm et 1200 nm possiblement attribuable à la formation de π -dimères.

Toutefois, afin de pouvoir l'intégrer dans un système conjugué, un travail sur la bromation du cœur aromatique du **BTXI** a été mené. Le N-bromosuccinimide (NBS) a été, dans un premier temps, employé mais aucune réaction n'a été constatée et ce, quel que soit le solvant utilisé (Schéma 3.2).

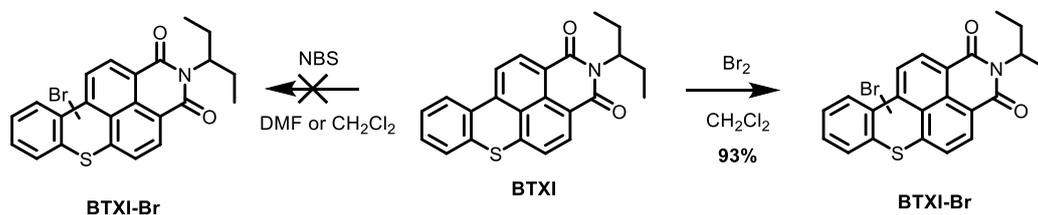


Schéma 3.2. Bromation du **BTXI**

Une grande réactivité du **BTXI** vis-à-vis du dibrome dans le dichlorométhane a néanmoins été observée. En effet, seul un équivalent est nécessaire à l'obtention de **BTXI-Br** avec un rendement de 93 %. Afin de réaliser une étude cinétique et de réactivité, le **BTXI** a aussi été, en parallèle, mis en présence

de deux, puis cinq équivalents de dibrome mais, de façon intéressante, seul un produit monobromé, **BTXI-Br**, a été obtenu, toujours avec un excellent rendement. Il est à noter que ces réactions de bromation ont été menées à température ambiante pendant 12 h, contrastant grandement avec la chimie des PDIs, pour lesquels la bromation requiert un très large excès de dibrome (plusieurs dizaines d'équivalents) souvent à reflux du dichlorométhane ou du chloroforme pendant plusieurs heures.^{207,208} Cette différence de réactivité peut être expliquée par la présence de l'atome de soufre dans le **BTXI** qui augmente la densité électronique du polycycle ainsi que par l'effet moins électro-attracteur d'une seule fonction bis-imide contre deux présentes dans un PDI. La réactivité vis-à-vis des substitutions électrophiles aromatiques est alors plus importante. Toutefois, à ce stade, la position de l'atome de brome dans **BTXI-Br** reste à déterminer.

2.2 Résolution de la structure de BTXI-Br

Les premières analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton montrent bien la présence d'un seul produit monobromé, résultat confirmé par spectrométrie de masse.

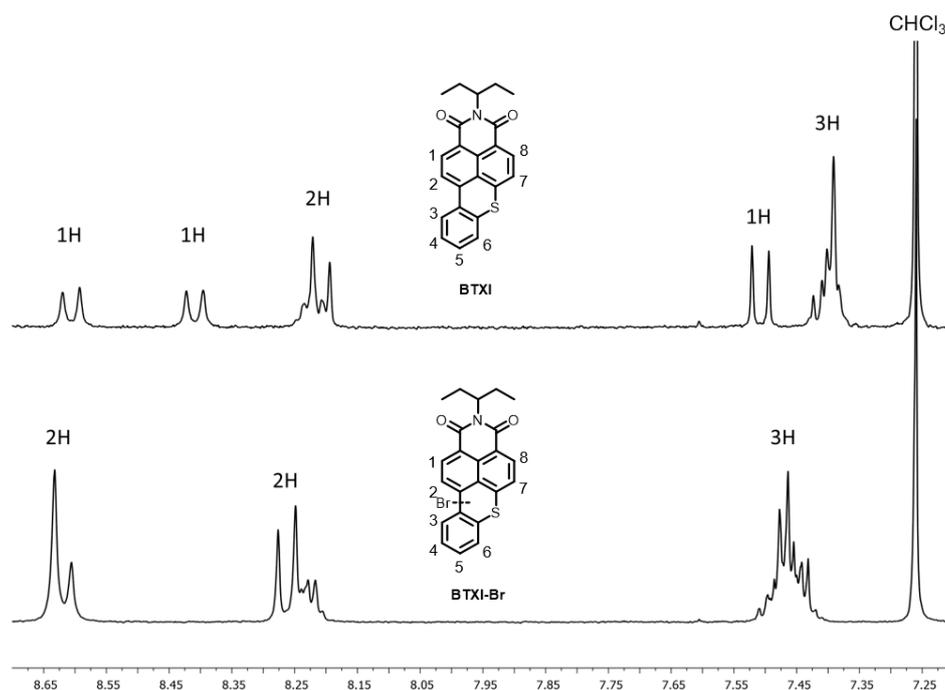


Figure 3.7. Spectres RMN ¹H (CDCl₃) des dérivés **BTXI** et **BTXI-Br**

²⁰⁷ Mishra R., Regar R., Singh V., Panini P., Singhal R., Keshtov M. L., Sharma G. D. and Sankar J., *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 574-582

²⁰⁸ Zhao Y., Li X., Wang Z., Yang W., Chen K., Zhao J. and Gurzadyan G. G., *J. Phys. Chem. C*, **2018**, 122, 3756-3772

Quatre doublets sont clairement visibles sur le spectre de **BTXI** (Figure 3.7), correspondants aux protons 1, 2, 7 et 8. Les protons 3, 4, 5 et 6 sont formés un massif à 7,40 ppm pour trois d'entre eux et un autre massif à 8,20 ppm, partiellement caché par un doublet, pour le dernier. Après bromation, un des doublets a disparu, éliminant par conséquent les positions 3, 4, 5 et 6. Cependant, les expériences RMN 2D (HSQC et HMBC) n'ont pas permis d'attester avec certitude laquelle des positions 1, 2, 7 ou 8 était substituée par l'atome de brome.

Par conséquent, des calculs théoriques ont été réalisés en collaboration avec le Pr. C. Risko (Lexington, Kentucky). Il en ressort que les positions 5 et 7 sont les plus favorables, d'un point de vue énergétique, à l'insertion d'un atome de brome avec un léger avantage pour la position 7 (Figure 3.8).

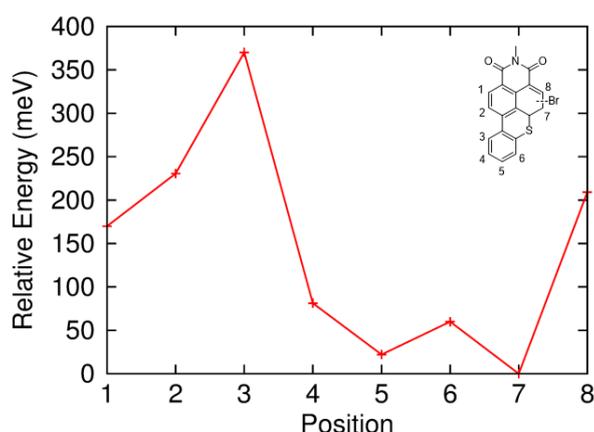


Figure 3.8. Energies relatives des différents régioisomères de **BTXI-Br**

En parallèle, des cristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs d'hexane dans une solution de **BTXI-Br** dans le chloroforme. Ces cristaux ont pu être analysés par diffraction des rayons X et révèlent une cristallisation dans le groupe d'espace $P2/n$ du système monoclinique.

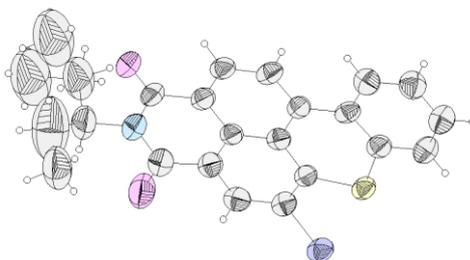


Figure 3.9. Représentation ORTEP de **BTXI-Br** déterminée par diffraction des rayons X

Mais avant tout, la résolution de la structure a permis de situer l'atome de brome précisément et sans équivoque sur la position 7, en accord et les calculs théoriques (Figure 3.9).

Par ailleurs, d'autres calculs ont été ensuite réalisés pour comprendre pourquoi la double bromation du **BTXI** n'est pas observée expérimentalement. Il a alors été considéré que la position 7 avait subi la première bromation. La position 5 est, dans ce cas, la plus propice à l'ajout d'un second atome de brome et l'énergie libre associée à cette réaction est de $-32,17 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (Figure 3.10). Les conditions thermodynamiques étant favorables, il est possible qu'une barrière cinétique empêche la formation du produit dibromé.

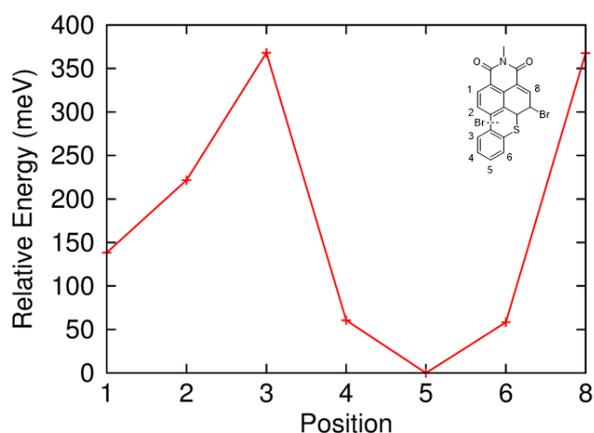


Figure 3.10. Energies relatives des différents produits dibromés en considérant la position 7 préalablement substituée

3 Optimisation de la synthèse de BTXI-Br et réactivité chimique

3.1 Optimisation de sa voie de synthèse

BTXI-Br étant accessible en deux étapes à partir du **BTXA** commercial avec de bons rendements, le prix élevé de ce dernier (260 USD/g, schéma 3.4) contraste avec notre volonté de limiter les coûts liés à la synthèse des molécules actives. La voie de synthèse originelle a, par conséquent, été optimisée (schéma 3.3).

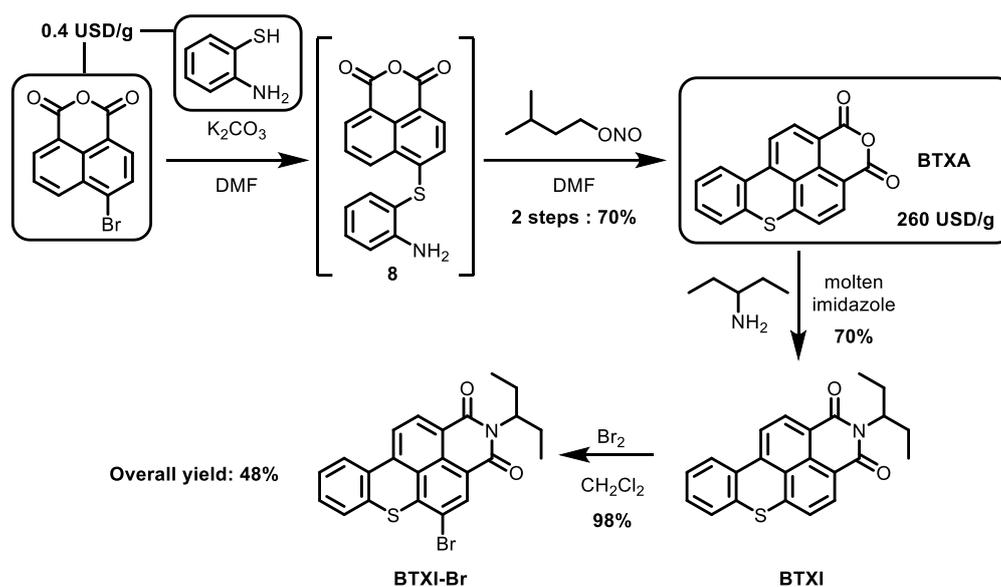


Schéma 3.3. Voie de synthèse optimisée de **BTXI-Br** et aspect commercial des réactifs de départ (Source : Combi-Blocks, prix pour 100 g)

La première étape est identique à celle déjà décrite, exception faite de l'utilisation de l'anhydride 4-bromo naphthalique à la place de l'anhydride 4-chloro naphthalique, beaucoup moins onéreux. Il a déjà été montré que le produit **8**, une fois isolé, pouvait être cyclisé grâce au nitrite d'amyle en lieu et place des conditions classiques de la cyclisation de Pschorr.²⁰⁹ En revanche, dans notre cas, le produit **8** n'est plus isolé et le nitrite d'amyle directement ajouté après disparition des produits de départ et formation de **8**. Le **BTXA** précipite alors quelques heures plus tard dans le milieu réactionnel. Après filtration et lavages du brut réactionnel à l'eau et au méthanol, **BTXA** est obtenu avec un rendement correct de 70 % et à une échelle de la dizaine de grammes. Les étapes d'alkylation et de bromation sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment et les produits sont obtenus avec des rendements similaires. La principale différence réside dans les méthodes de purification employées. **BTXI** et **BTXI-Br** ont tous deux été isolés purs par simples triturations et filtrations dans le pentane, c'est à dire sans l'aide de colonnes de chromatographie.

Il est donc possible de synthétiser **BTXI-Br**, bloc « prêt à l'emploi », en seulement trois étapes, sans colonne sur gel de silice, à partir de réactifs courants et peu onéreux avec un rendement global de près de 50 % et à une échelle de plusieurs grammes au laboratoire.

²⁰⁹ Kadhim A. M. and Peters A. T., *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 2245-2249

Par ailleurs, pour des raisons évidentes de sécurité, il a également été montré que le dibrome a aussi pu être remplacé par le perbromure de pyridinium (Schéma 3.4).

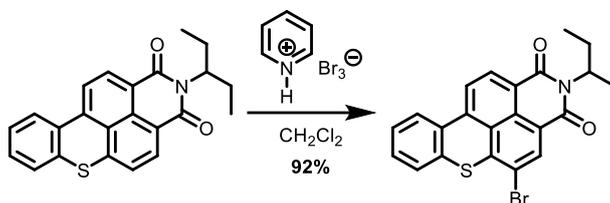


Schéma 3.4. Bromation alternative de **BTXI**

Ce réactif étant un solide, il est moins dangereux à manipuler que le dibrome liquide, volatil et extrêmement oxydant. Cependant, afin d'obtenir une conversion totale et un rendement supérieur à 90 %, il a fallu ajouter 2,5 équivalents d'agent bromant, ce qui en fait une voie moins économe en atomes.

3.2 Réactivité chimique

Une fois la synthèse optimisée et de bonnes quantités obtenues, le **BTXI-Br** a par la suite été engagé dans différents essais de couplages pallado-catalysés (schéma 3.5).

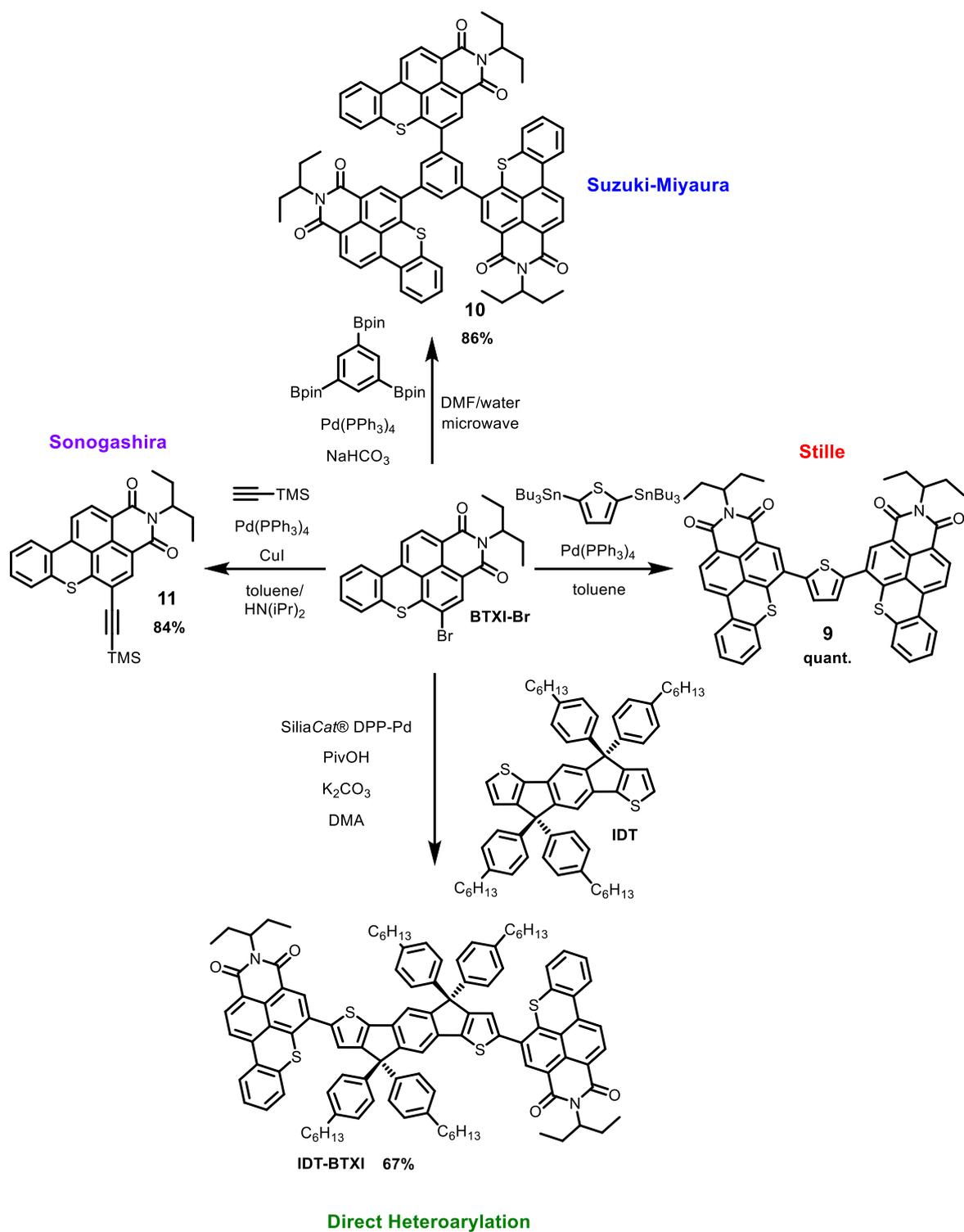


Schéma 3.5. Dérivés de **BTXI** obtenus après divers couplages pallado-catalysés

Il s'avère que ce dernier est particulièrement réactif puisque la molécule **9** a été obtenue par double couplage de Stille avec le 2,5-bis(tributylstanny)thiophène, le tout avec un rendement

quantitatif. Par ailleurs, un tris couplage de Suzuki-Miyaura activé par les micro-ondes avec le phényle-1,3,5-tris(ester boronique) a permis d'isoler la molécule **10** avec un très bon rendement.

Le couplage de Sonogashira entre le triméthylsilylacétylène et **BTXI-Br** a également été réalisé avec succès, menant au bloc **11** avec un bon rendement de 84 % et ouvrant des perspectives intéressantes de conception de systèmes originaux (bloc central dihalogéné, ne pouvant entre autre être métallé).

Enfin, la compatibilité du **BTXI-Br** avec les conditions d'hétéroarylation directe a été démontrée à travers la préparation du dérivé **IDT-BTXI**, réalisée en collaboration avec le Dr. R. Demadrille (laboratoire SyMMES, CEA Grenoble), obtenu par réaction avec le cœur indancénodithiophène (**IDT**), motif électron-riche fréquemment rencontré dans la synthèse d'accepteurs non-fullerène. Outre la preuve de concept, ce dernier composé a bien évidemment été conçu afin d'être intégré comme molécule active dans des cellules solaires.

4 Evaluation des propriétés photovoltaïques et de transport de charges

4.1 Propriétés photovoltaïques d'**IDT-BTXI**

Avant d'intégrer **IDT-BTXI** dans des cellules solaires, ses propriétés optiques et électroniques ont été évaluées par spectroscopie d'absorption UV-visible et par voltampérométrie cyclique.

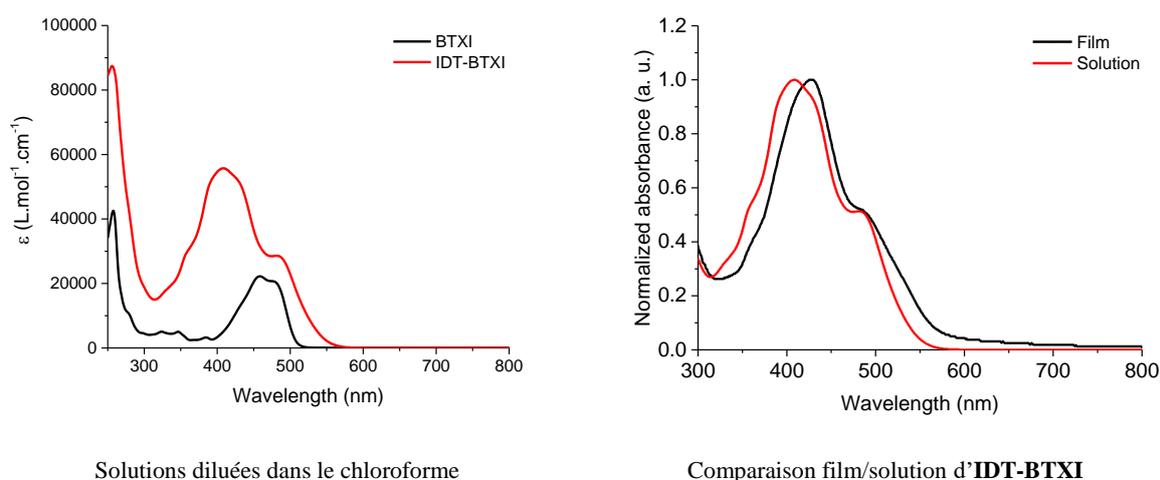


Figure 3.11. Spectres d'absorption UV-visible d'**IDT-BTXI** en solution (gauche) et à l'état de film mince (droite)

Le spectre d'absorption UV-visible en solution comporte une bande à 257 nm attribuée aux contributions des deux unités **BTXI** (Figure 3.11). Une autre bande plus large, entre 350 nm et 550 nm, se divisant en deux maxima à 409 nm et 482 nm est aussi observée, le deuxième maximum étant associé aux unités **BTXI**. Compte tenu du faible décalage vers les grandes longueurs d'onde, le **BTXI** ne semble pas être une unité présentant un fort caractère électro-attracteur.²¹⁰

Le profil du spectre enregistré pour un film mince est similaire à celui obtenu pour une solution diluée (Figure 3.11). Un léger décalage bathochrome d'environ 20 nm est observé. Par ailleurs, aucun élargissement de la largeur à mi-hauteur de cette bande n'est constaté, témoignant de faibles interactions entre les molécules à l'état solide. Le seuil d'absorption du film (570 nm, Tableau 3.2) a permis de calculer une largeur de bande interdite de 2,17 eV.

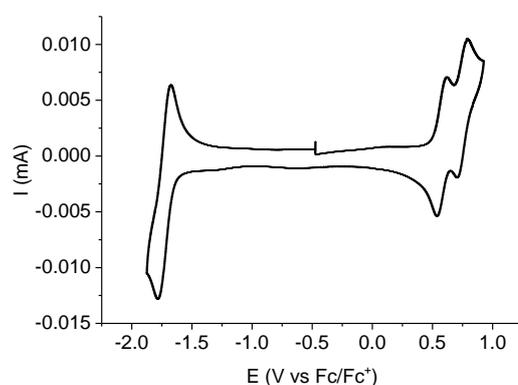


Figure 3.12. Voltampérogramme cyclique obtenu pour **IDT-BTXI** à une vitesse de balayage de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Le voltampérogramme cyclique a été enregistré dans les mêmes conditions que précédemment. Deux processus d'oxydation réversibles attribués au radical cation et au dication formés sur le cœur **IDT** sont observés à des potentiels de 0,62 et 0,79 V par rapport au potentiel du couple ferrocène/ferrocénium (Figure 3.12). En réduction, une vague quasi-réversible à deux électrons attribuée aux deux radicaux anions formés sur les unités **BTXI** est enregistrée à un potentiel de -1,78 V. Les niveaux HOMO et LUMO ont pu être déterminés grâce aux seuils d'oxydation et de réduction et sont indiqués dans le tableau 3.2.)

²¹⁰ Hou J., Inganäs O., Friend R. H. and Gao F., *Nat. Mater.*, **2018**, *17*, 119

Tableau 3.2. Données optiques et électrochimiques d'**IDT-BTXI**. ^a HOMO = - (E_{ox(onset)} + 4.80). ^b LUMO = - (E_{red(onset)} + 4.80

λ_{\max} sol (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} film (nm)	λ_{onset} film (nm)	E_g^{opt} (eV)	E_{pa} (V/Fc ^{0/+})	E_{pc} (V/Fc ^{0/+})	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)
482	30000							
409	59000	428	570	2,17	0,62	-1,78	-5,19	-3,15
257	92000				0,79			

Les niveaux des orbitales frontières d'**IDT-BTXI** sont très proches de ceux du P3HT, ce qui prouve le faible caractère électro-attracteur du motif **BTXI**. Initialement synthétisé dans le but d'en faire un accepteur non fullerène, il a donc été décidé d'évaluer le potentiel d'**IDT-BTXI** en tant que donneur d'électrons dans des cellules à hétérojonction volumique couplé au PC₆₁BM. Les cellules sont d'architecture directe ITO/PEDOT:PSS/**IDT-BTXI**:PC₆₁BM/Al. Le ratio massique donneur:accepteur optimal est de 1:3.

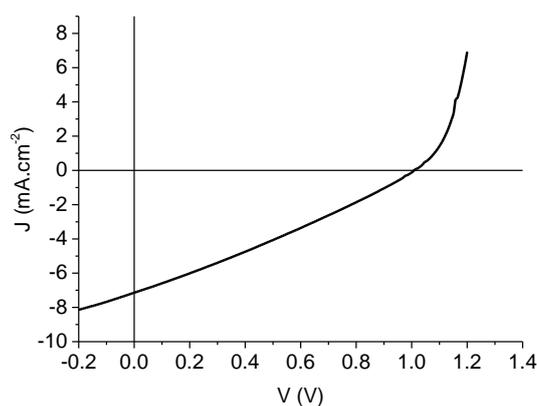


Figure 3.13. Courbe J-V obtenue pour une cellule incorporant **IDT-BTXI** comme matériau donneur sous une illumination de 80 mW.cm⁻²

Ces caractérisations préliminaires ont permis d'obtenir des rendements de photoconversion d'environ 2 % (Figure 3.13, Tableau 3.3). Les FF très modestes indiquent clairement qu'une optimisation fine des dispositifs est nécessaire afin d'améliorer les performances. En revanche, des Voc très intéressantes constamment supérieures au volt ont été mesurées.

Tableau 3.3. Paramètres photovoltaïques de la meilleure cellule **IDT-BTXI**:PC₆₁BM (moyenne de 12 cellules).

Molécule	Voc (V)	Jsc (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE _{max/moy} (%)
IDT-BTXI	1,01	7,12	28	2,05 / 1.91

Dans le cadre de notre collaboration avec l'équipe de G. C. Welch (Calgary, Canada), des cellules ternaires en utilisant **IDT-BTXI** dans un système PBDB-T:PC₆₁BM ont été réalisées. Les niveaux plus déstabilisés d'**IDT-BTXI** semblent être compatibles avec ceux des deux autres composants (Figure 3.14) et pourraient favoriser une meilleure injection des trous. De plus, son absorption de la

lumière visible dans les courtes longueurs d'onde pourrait permettre de compenser celle du PC₆₁BM et donc d'augmenter la J_{SC}.

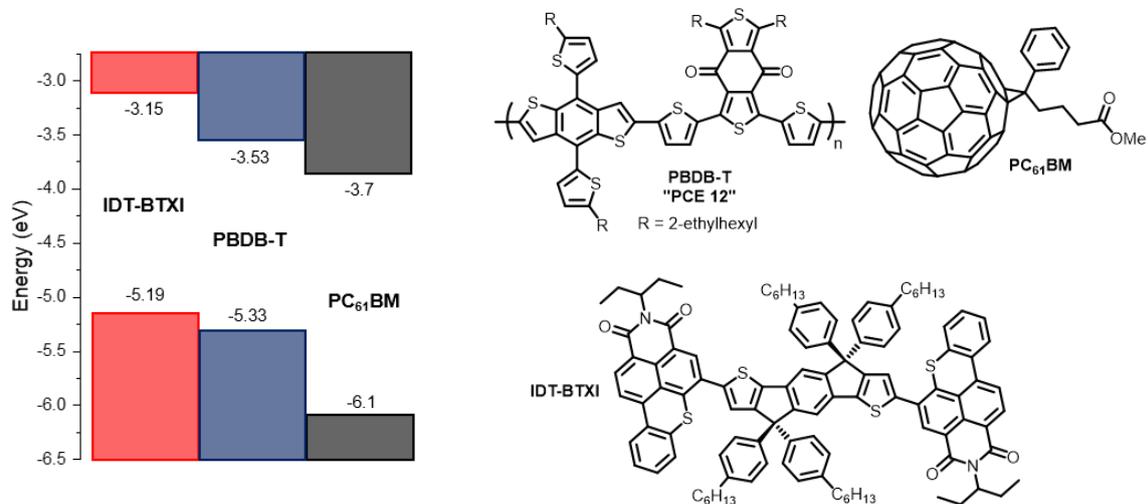


Figure 3.14 Diagramme énergétique (à gauche) et structures des constituants de la couche active des cellules ternaires (à droite)

Les cellules sont, cette fois-ci, d'architecture inverse de type ITO/ZnO/couche active/MoO₃/Ag. À titre comparatif, des cellules de référence ne comportant pas d'IDT-BTXI ont été réalisées afin d'évaluer son influence sur les propriétés photovoltaïques du mélange ternaire. Toutes les cellules solaires ont été préparées en ajoutant 3 % en volume de DIO au solvant de dépôt des couches actives (chlorobenzène).

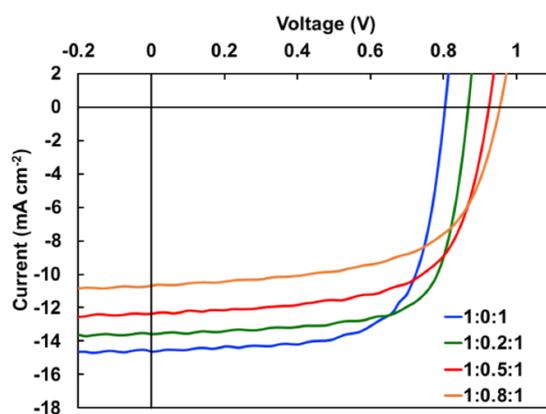


Figure 3.15. Courbes J-V obtenues pour les cellules ternaires en fonction du ratio de chaque constituant (PBDB-T:IDT-BTXI:PC₆₁BM)

Les rendements des cellules de référence (courbe bleue) conduisent à des efficacités avoisinant 8 %. L'augmentation de la proportion d'**IDT-BTXI** conduit systématiquement à une chute de la J_{SC} et du FF mais à l'augmentation de la de V_{OC} (Figure 3.15, Tableau 3.4). Ainsi, dans le cas du ratio polymère:fullerène constant (1:1), l'ajout de 10 % en masse d'**IDT-BTXI** conduit à un rendement de 8,40 % (contre 8,07 % pour la référence) malgré la perte de J_{SC} (Tableau 3.4) ainsi compensée par une meilleure V_{oc} et dans ce cas, un meilleur FF .

Tableau 3.4. Paramètres photovoltaïques des cellules ternaires en fonction du ratio de chaque constituant de la couche active. ^a*PBDB-T:IDT-BTXI:PC₆₁BM*

Ratio ^a	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
1:0:1	0,80	14,53	69,1	8,07
1:0,2:1	0,86	13,53	71,8	8,40
1:0,5:1	0,92	12,32	65,3	7,42
1:0,8:1	0,95	10,65	61,4	6,23

Ces résultats très encourageants ouvrent des perspectives très intéressantes quant à la conception de cellules ternaires et valident également le potentiel de molécules à base de **BTXI** pour la conception de matériaux actifs. Toutefois, compte tenu de l'absorption limitée de l'**IDT-BTXI**, le cœur central IDT a été remplacé par le DPP, dont les propriétés ont été largement discutées au chapitre 2.

4.2 DPP-BTXI, cellules solaires et transistors

4.2.1 Synthèse et caractérisations

Les composés cibles, **DPPEH-BTXI** et **DPPC8-BTXI**, ont été synthétisés par hétéroarylation directe entre **BTXI-Br** et un DPP fonctionnalisé soit par une chaîne 2-éthylhexyle, soit par une chaîne n-octyle (Schéma 3.6). Les produits ont été isolés avec des rendements corrects.

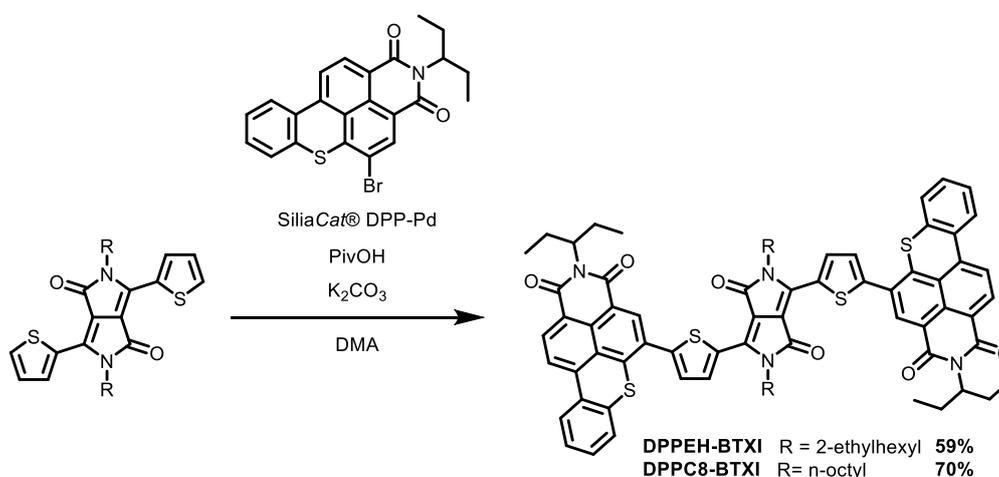


Schéma 3.6. Synthèse de **DPPEH-BTXI** et **DPPC8-BTXI**

Les deux isomères ont d'abord été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible et par voltampérométrie cyclique avant d'être intégrés dans des cellules solaires.

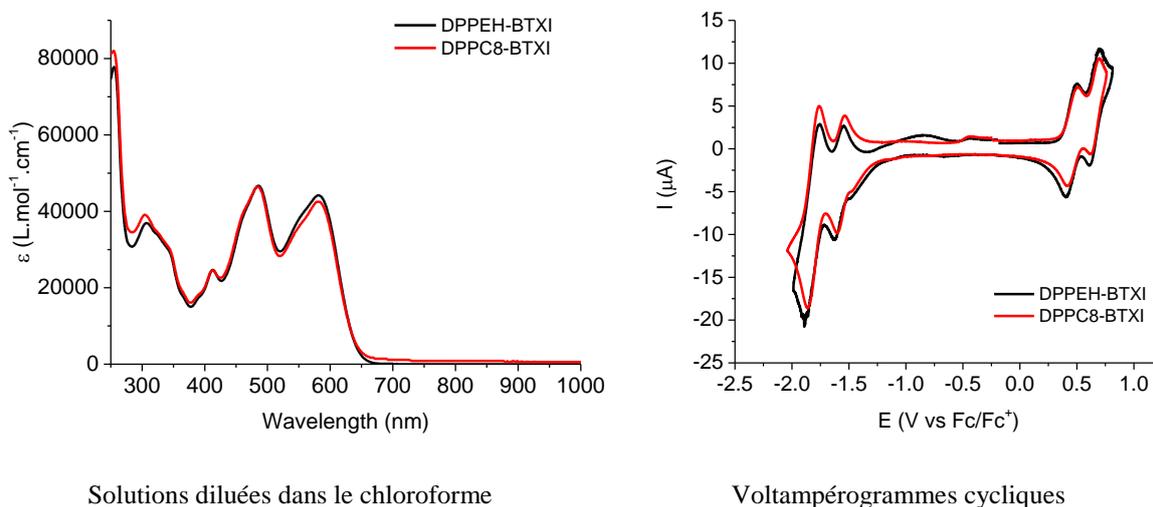


Figure 3.16. Spectres d'absorption UV-visible en solution (gauche) et voltampérogrammes cycliques (droite)

Comme il est attendu, les spectres d'absorption UV-visible en solution sont superposables pour les deux composés (Figure 3.16). Ils se composent alors d'une bande à 255 nm, caractéristique du bloc **BTXI** (Figure 3.15). Deux autres bandes sont observées avec des maxima à 486 nm et 581 nm. La première est attribuée aux deux unités **BTXI** et la seconde au cœur DPP.

Les voltampérogrammes cycliques ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment et sont, là encore, superposables. Le voltampérogramme présente deux processus d'oxydation réversibles ($E_{pa} = 0,50$ et $0,70$ V vs Fc/Fc⁺) attribués au radical cation et au dication formés sur le cœur DPP (Figure 3.16).

Deux vagues de réduction sont observables à des potentiels de -1,61 et -1,87 V vs Fc/Fc⁺ (Figure 3.16). La première, à un électron et réversible, est imputée au radical anion formé sur le DPP. Le deuxième processus à deux électrons est dû à la double réduction des **BTXI** latéraux.

Tableau 3.5. Données optiques et électrochimiques de **DPPEH-BTXI**. ^a HOMO = - (E_{ox(onset)} + 4.80). ^b LUMO = - (E_{red(onset)} + 4.80)

λ_{\max} sol (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	λ_{\max} film (nm)	λ_{onset} film (nm)	E_g^{opt} (eV)	E_{pa} (V/Fc ^{0/+})	E_{pc} (V/Fc ^{0/+})	HOMO ^a (eV)	LUMO ^b (eV)
581	44000							
486	46500	599						
413	24500	489	700	1,77	0,50	-1,61	-5,21	-3,40
307	37000	422			0,70	-1,87		
255	78000							

Les pieds de bandes de la première oxydation et de la première réduction ont permis de calculer la position des niveaux des orbitales frontières (Tableau 3.5). Une HOMO à -5,21 eV et une LUMO à -3,40 eV placent les deux **DPP-BTXI** comme donneurs d'électrons potentiels compatibles avec le PC₇₁BM.

À l'état solide, les films des deux composés fraîchement préparés présentent un profil d'absorption similaire à ce qui est observé en solution. La bande associée aux **BTXIs** ($\lambda_{\max} = 489$ nm) présente un léger déplacement bathochrome de 3 nm (Figure 3.17, Tableau 3.5). La bande située aux faibles énergies subit, quant à elle, un déplacement bathochrome de 18 nm et un élargissement de sa largeur à mi-hauteur. Un pied de bande à 700 nm a permis d'estimer une largeur de bande interdite de 1,77 eV.

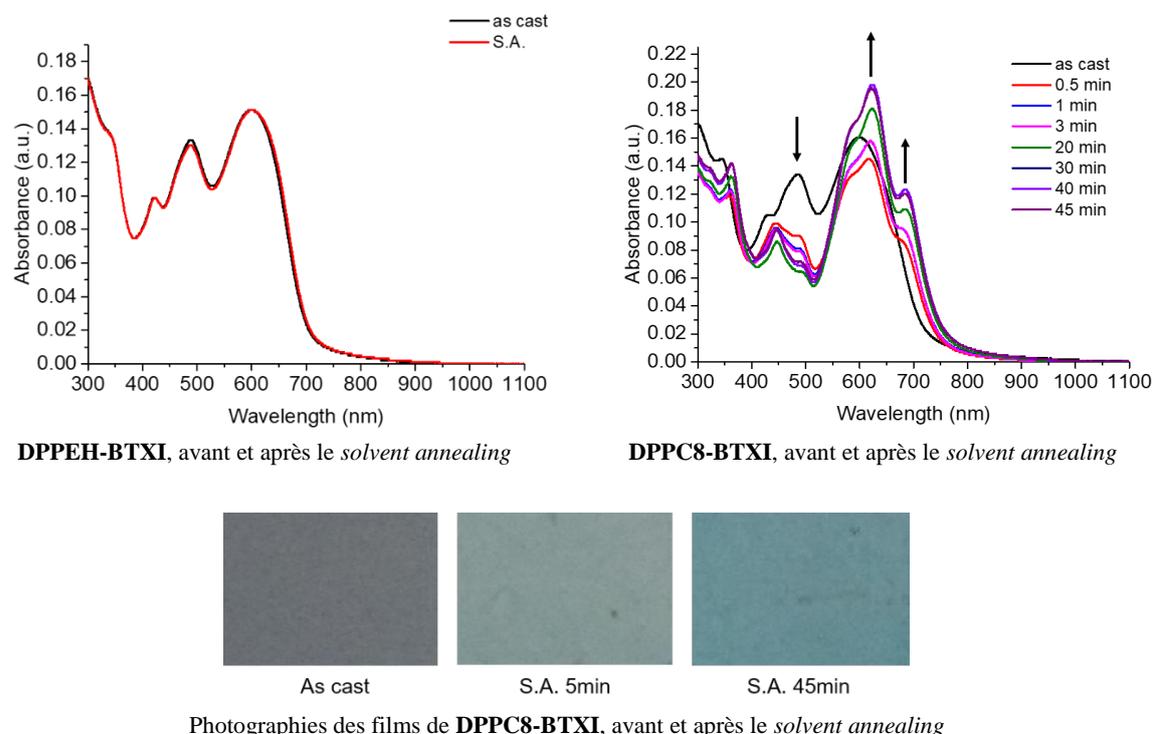


Figure 3.17. Spectres d'absorption UV-visible des **DPP-BTXI** et effet du *solvent annealing*

Cependant, l'exposition des films à des vapeurs de chloroforme, procédé appelé *solvent annealing* (S.A.) conduit à deux comportements très différents. Le spectre d'absorption de **DPPEH-BTXI** n'est pas du tout affecté par ce traitement et reste parfaitement identique au spectre avant exposition. En revanche, le spectre de **DPPC8-BTXI** évolue très rapidement et conduit à l'apparition de nouvelles bandes de plus basses énergies à 684 nm et 622 nm (Figure 3.17). La bande à 489 nm, associée au **BTXIs**, subit un effet hypochrome. L'apparition de cette structure vibronique est corrélée à de plus fortes interactions entre les unités DPP, permises par les chaînes linéaires moins encombrantes par rapport à leurs homologues ramifiés, comme vu au chapitre 2.

DPPEH-BTXI a, par la suite, été intégré dans des cellules solaires tandis que **DPPC8-BTXI** a, dans le cadre d'une étude commune avec les groupes de G. C. Welch (Calgary, Canada), B. Lessard (Ottawa, Canada) et C. Risko (Lexington, Kentucky), été envoyé à Ottawa pour être intégré dans des transistors à effet de champs.

4.2.2 Cellules solaires avec **DPPEH-BTXI**

L'évaluation préliminaire des propriétés photovoltaïques de **DPPEH-BTXI** en tant que matériau donneur a été réalisée par le biais de cellules solaires d'architecture directe ITO/PEDOT:PSS/**DPPEH-BTXI**:PC₇₁BM/LiF/Al. Le ratio optimal donneur:accepteur est de 1:3.

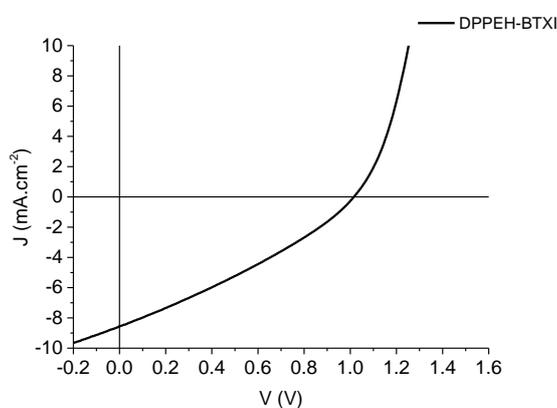


Figure 3.18. Courbe J-V obtenue pour une cellule contenant **DPPEH-BTXI** comme matériau donneur sous une illumination de 80 mW.cm^{-2}

Un rendement encourageant de plus de 2,6 % a été mesuré malgré un FF faible de 31 % (Figure 3.18, Tableau 3.6). Tout comme pour le dérivé **IDT-BTXI** dont la V_{OC} était de l'ordre du volt couplé au PC₆₁BM, il est intéressant de noter que la V_{OC} est ici aussi d'environ 1 V.

Tableau 3.6. Paramètres photovoltaïques de la meilleure cellule **DPPEH-BTXI:PC₇₁BM**

Molécule	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA.cm ⁻²)	FF (%)	PCE _{max/moy} (%)
DPPEH-BTXI	1,02	8,55	31	2,67

Ces résultats montrent qu'il est possible d'intégrer le **BTXI** dans des structures moléculaires à des fins de conversion photovoltaïque. Cependant, l'objectif de l'utiliser dans de nouveaux accepteurs non-fullerène s'avère difficile à atteindre en raison de sa trop faible affinité électronique.

4.2.3 Transistors à effet de champs avec **DPPC8-BTXI**

Dans le cadre d'une collaboration avec les équipes de G. C. Welch (Calgary, Canada), C. Risko (Lexington, Kentucky) et B. Lessard (Ottawa, Canada), les propriétés de transport de charges du **DPPC8-BTXI** (ici renommé **BTXI-DPP-BTXI**) ont été évaluées en incorporant ce dernier dans des transistors à effet de champs. Afin d'évaluer l'impact des motifs latéraux, et notamment du **BTXI**, sur ces propriétés, trois dérivés ont été synthétisés par arylation directe (Figure 3.19). Les deux composés symétriques (**PDI-DPP-DPI** et **BTXI-DPP-BTXI**) ont déjà été caractérisés dans des cellules solaires en tant qu'accepteur (**PDI-DPP-PDI**) et donneur (**BTXI-DPP-BTXI**). Un dernier composé hybride (**PDI-DPP-BTXI**) a aussi été préparé.

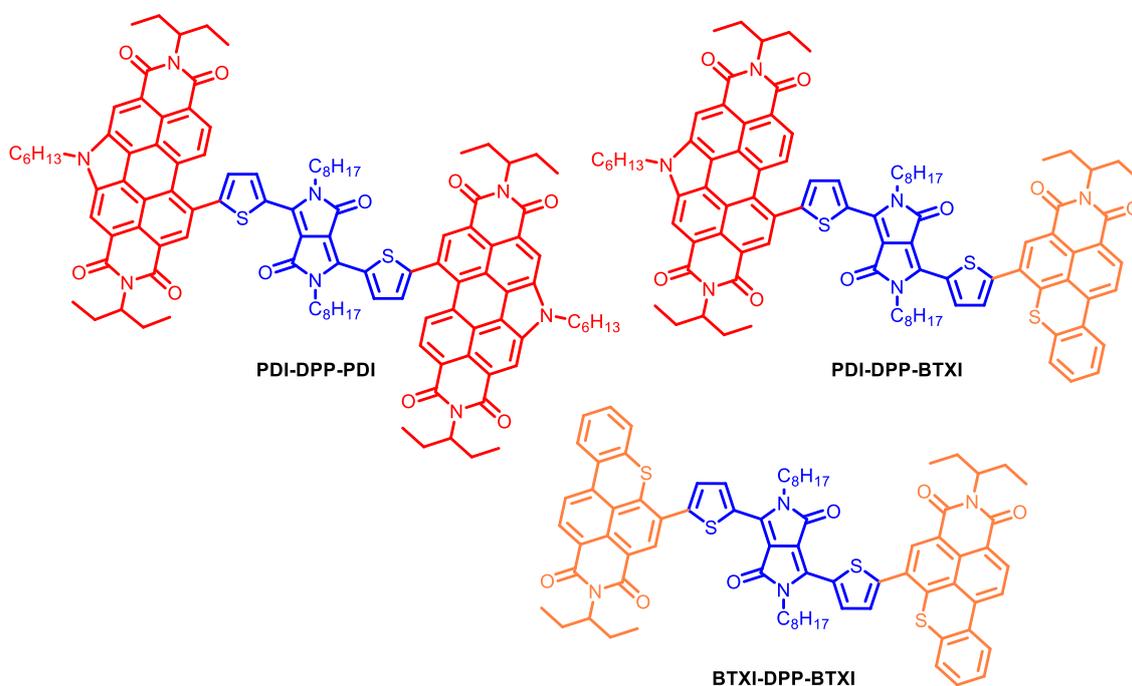


Figure 3.19. Structures des composés étudiés

Les transistors organiques en couche mince (OTFTs) réalisés sont d'architecture *bottom-gate bottom-contact* (BGBC) et préparés à l'air avant d'être caractérisés sous vide.

Tableau 3.7. Résultats obtenus pour des OTFTs préparés à partir d'une solution à 1 mg.L⁻¹ dans le 1,2-dichlorobenzène. Longueur de canal : 5 μm. *Dispositifs mesurés après un recuit à 150°C pendant une heure.

Composé	Couche active	Transport de charge	$\mu_{\text{max/moy}}$ (cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹) (x10 ⁻⁵)
PDI-DPP-PDI	Avant recuit	Electrons	2,82 / 2,40
PDI-DPP-BTXI	Avant recuit	Electrons	0,172 / 0,158
BTXI-DPP-BTXI	Avant recuit	Trous	0,439 / 0,332
PDI-DPP-PDI	Recuit*	Electrons	28,2 / 13,3
PDI-DPP-BTXI	Recuit	Electrons	0,194 / 0,172
		Trous	0,160 / 0,097
BTXI-DPP-BTXI	Recuit	Electrons	1,44 / 1,14
		Trous	1,40 / 1,12

Les dispositifs basés sur **PDI-DPP-PDI** montrent des propriétés de transport électronique, ce qui est attendu compte tenu de la présence de deux unités PDIs électro-déficientes. Le recuit est bénéfique pour ces transistors puisque des mobilités un ordre de grandeur plus élevées ont été mesurées (Tableau 3.7). Des mobilités des trous ont, en revanche, été mesurées pour l'autre composé symétrique, **BTXI-DPP-BTXI**. Après recuit, ce dernier présente un intéressant caractère ambipolaire et a alors aussi pu être caractérisé par des mobilités électroniques. Enfin, le composé hybride, **PDI-DPP-BTXI**, a un comportement intermédiaire aux deux précédents. Des mobilités électroniques moins importantes que celles obtenues pour **PDI-DPP-PDI** sont mesurées avant recuit. Un caractère ambipolaire est observé après recuit avec des valeurs de mobilités moindres que celles mesurées pour **BTXI-DPP-BTXI**.

5 Conclusion et perspectives

Les propriétés de photoluminescence du benzothioxanthène lui ont permis de trouver des applications dans le domaine de la bio-imagerie. Sa structure π -conjuguée, contenant un atome de soufre et une fonction imide a attiré notre attention pour en faire un bloc utilisable pour l'électronique organique.

Après un travail de synthèse et de caractérisation du bloc, une étude visant à halogéner le cœur aromatique a été entreprise. L'élucidation de la structure du dérivé monobromé ainsi obtenu puis l'optimisation de la préparation de ce dernier a conduit au développement d'une voie de synthèse efficace, rapide et peu onéreuse. Puis la compatibilité de ce bloc avec divers couplages croisés pallado-catalysés a par la suite été démontrée, illustrant la grande versatilité synthétique du **BTXI-Br**.

La stratégie de conception de nouveaux accepteurs non-fullerène consistant à substituer un cœur central par deux groupements transporteurs de charges a été réemployée en intégrant **BTXI** comme motif latéral. L'indacénodithiophène, motif récurrent dans la littérature sur les NFAs, et le dicétopyrrolopyrrole ont été utilisés comme blocs centraux pour accéder à des molécules électroniquement actives pour des applications en cellules solaires. Cependant, il apparaît très clairement que **BTXI** n'est pas assez électro-attracteur pour la conception de nouveaux NFAs. Les niveaux électroniques des molécules synthétisées (**IDT-BTXI** et **DPPEH-BTXI**) les rendent, en revanche, compatibles avec des dérivés du fullerène, des efficacités de plus de 2 % ayant été mesurées. En plus d'une électro-déficiance moindre, **BTXI** affecte considérablement les propriétés de transport de charges des molécules dans lesquelles il est intégré. Contrairement à son homologue pérylène (**PDI-DPP-PDI**), les transistors incorporant **BTXI-DPP-BTXI** permettent d'obtenir des mobilités des trous et même un caractère ambipolaire après recuit.

Toutes ces études préliminaires sont un premier pas vers l'utilisation de **BTXI** comme motif pour l'électronique organique. De nouvelles modifications chimiques peuvent être envisagées et les propriétés électroniques des matériaux dérivés du **BTXI** restent toujours à explorer.

Par exemple, le **BTXI** peut présenter un intérêt dans le domaine du stockage de l'énergie. En effet, le potentiel du **BTXI**, grâce à ses processus d'oxydation et de réduction réversibles et distants de près de 3 V, peut être exploité dans le cadre de la modification d'électrodes dans un dispositif de type supercondensateur. Ces dispositifs souffrent généralement d'une faible densité d'énergie délivrée en raison de la faible tension de travail qui sépare les réactions redox aux électrodes positives et négatives. Le recours à deux molécules modificatrices distinctes peut permettre de résoudre partiellement ce problème mais génère des difficultés en termes de mise en forme et d'équilibrage du dispositif. Dans ce contexte, l'utilisation du **BTXI** comme modificateur de carbone a été évaluée de façon préliminaire dans des dispositifs dits symétriques.

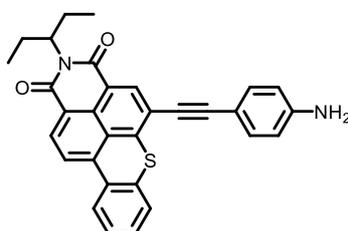


Figure 3.20. Structure de **BTXI-EA**

Par conséquent, afin de fonctionnaliser l'électrode de carbone, l'introduction d'une fonction amine a été sélectionnée permettant ensuite d'accéder au sel de diazonium correspondant. La molécule

BTXI-EA (Figure 3.20) a alors été synthétisée et intégrée dans un dispositif prototype en collaboration avec le Dr. C. Cougnon du laboratoire MOLTECH-Anjou.

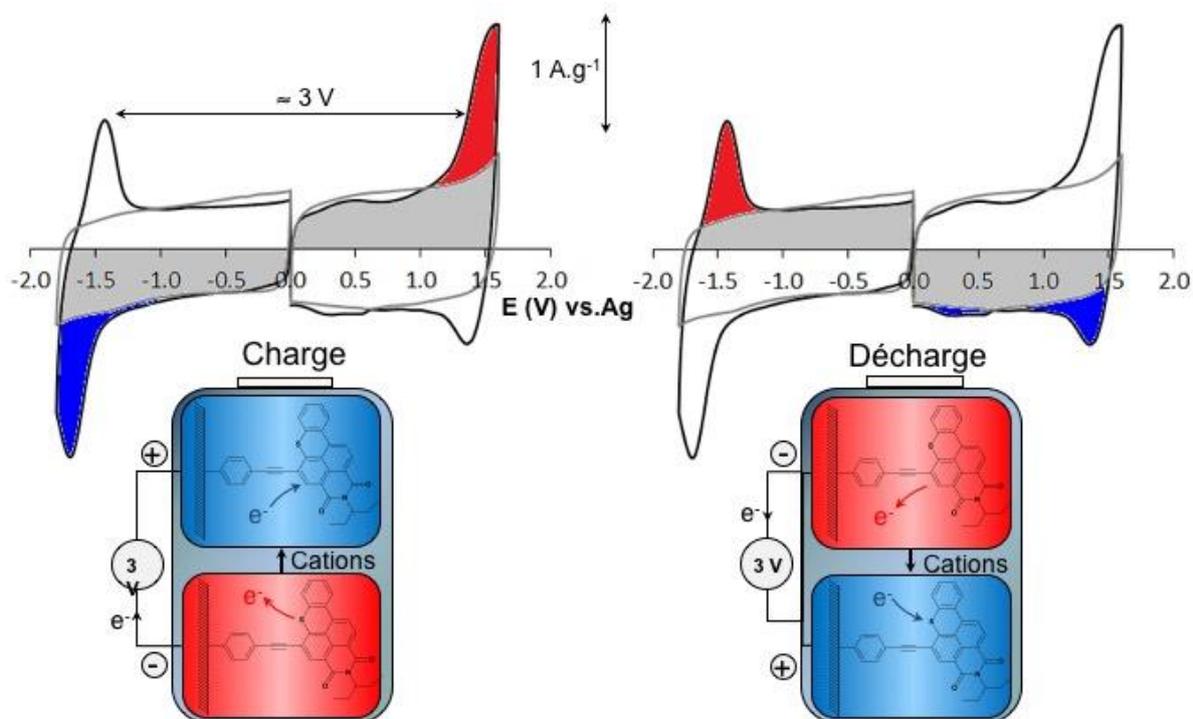


Figure 3.21. Caractéristiques électrochimiques d'un démonstrateur de type micro-supercondensateur constitué de carbone activé fonctionnalisé par la molécule **BTXI-EA** utilisée aux deux électrodes

Les contributions à la charge et à la décharge de **BTXI-EA** sont représentées par les aires colorées bleues et rouges sous les pics d'oxydation et de réduction sur la figure 3.21. La différence pic à pic d'environ 3 V constituant actuellement un record, a permis de mesurer une densité de puissance à la décharge deux fois plus importante, à charge égale, qu'un système de référence à base de carbone non modifié (aires grises, carbone activé CMK8, diamètre moyen des pores = 4,3 nm, surface totale spécifique = $1227,2 \pm 2,2$ m²/g). Un travail d'optimisation est toujours requis mais ce résultat permet d'envisager le **BTXI** à la fois dans le cadre de la conversion photovoltaïque mais aussi dans le stockage de l'énergie produite.

Conclusion générale

La couche active des cellules solaires organiques se compose, la plupart du temps, d'une combinaison de matériaux donneurs d'électrons (D) et accepteurs d'électrons (A). L'enthousiasme des académiques depuis près de trois décennies pour ces matériaux et les dispositifs associés a permis d'obtenir des cellules solaires performantes dont les efficacités avoisinent maintenant les 14 %. Au cours d'un premier chapitre introductif dressant une mini-revue des grandes avancées dans le domaine du photovoltaïque organique (OPV), il apparaît clairement que la hausse des rendements de photoconversion (PCEs) est corrélée à la complexification des matériaux D et A. L'OPV est alors dans une situation paradoxale où les efficacités ainsi que les coûts liés à la synthèse des matériaux sont en constante augmentation, confinant cette technologie aux laboratoires de recherches. La production à grande échelle et la commercialisation de modules OPV étant tout de même la finalité désirée, une prise de conscience globale de ce paradoxe commence à poindre dans la littérature. C'est dans ce contexte que se situe la contribution de cette thèse, de par la réalisation et la caractérisation de matériaux facilement accessibles.

Le dicétopyrrolopyrrole (DPP), colorant simple, robuste et connu pour ses propriétés électroniques, a fait l'objet d'un second chapitre. Sa fonctionnalisation par deux unités électro-déficientes *via* un espaceur acétylénique nous avait permis, en 2015, d'obtenir des PCEs d'environ 3,3 % en tant que matériau accepteur une fois couplé au polymère donneur P3HT, ce qui constituait une belle performance pour l'époque. Une première étude autour de cette structure moléculaire a consisté à faire varier la nature des chaînes solubilisantes et de l'espaceur π -conjugué. L'impact de ces modifications sur l'agrégation, les propriétés de transport de charges et sur les propriétés photovoltaïques a été discuté.

Une seconde partie de ce chapitre est centrée sur la préparation par hétéroarylation directe d'un polymère de DPP et de spirobifluorène (SBF). Initialement conçu pour être utilisé comme matériau accepteur d'électron, les positions des orbitales frontières de ce polymère révèlent en fait son caractère donneur et une bonne compatibilité avec le PC₇₁BM, matériau accepteur courant. Des rendements de photoconversion de 4,5 % ont été mesurés pour des cellules comportant ce nouveau polymère, synthétisable en seulement trois étapes, et le PC₇₁BM et ce, malgré des facteurs de forme plus que modestes.

Bien que le DPP soit aisément synthétisable et modifiable, la conception de matériaux efficaces et accessibles basés sur celui-ci s'avère délicate. Les cellules solaires les plus performantes contenant du DPP accusent des rendements plus faibles que l'état de l'art. De plus, les dérivés champions de DPP souffrent d'une grande complexité synthétique. Toutefois, grâce à ses propriétés de transport de charges, des polymères de DPP figurent parmi les plus efficaces lorsqu'intégrés dans des transistors à effet de champs.

Le troisième chapitre s'est focalisé sur le benzothioxanthène imide (BTXI), bloc peu répertorié dans la littérature et de la famille des célèbres pérylènes diimides (PDIs) et naphthalènes diimides (NDIs). Le BTXI a d'abord été caractérisé par spectroscopie d'absorption et d'émission UV-visible ainsi que par voltampérométrie cyclique et spectroélectrochimie afin d'évaluer ses propriétés optoélectroniques. Un travail de synthèse a ensuite été réalisé avec l'halogénéation du BTXI, pour obtenir le dérivé monobromé BTXI-Br, ainsi que par l'optimisation de la route synthétique de ce dernier. L'utilisation de BTXI-Br dans divers couplages pallado-catalysés a, par la suite, permis d'obtenir des matériaux qui ont pu faire l'objet de caractérisations une fois intégrés dans des cellules solaires ou des transistors à effet de champs. Des rendements de photoconversion encourageants de plus de 2 % ont été mesurés, encore une fois malgré des facteurs de forme très faibles. Les transistors incorporant un composé de BTXI ont, quant à eux, montré un intéressant caractère ambipolaire.

Hormis ce travail de thèse, la conception de matériaux actifs pour l'électronique organique basés sur le BTXI reste encore inexplorée et l'impact de ce dernier sur les propriétés des matériaux n'est pas totalement compris. D'autre part, des travaux récemment amorcés sur l'utilisation du BTXI comme modificateur d'électrode pour des supercondensateurs ont montré des résultats extrêmement prometteurs et permettent d'envisager ce dernier sous un angle différent de celui de la conversion photovoltaïque.

Experimental Section

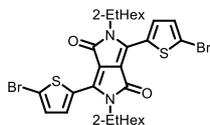
1 General methods

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and used without further purification unless otherwise stated. Reactions were carried out under an argon atmosphere unless otherwise stated. Flash chromatography was performed with analytical-grade solvents using Aldrich silica gel (technical grade, pore size 60 Å, 230–400 mesh particle size). Flexible plates ALUGRAM® XtraSIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific) or staining with I₂, unless stated otherwise. ¹H and ¹³C NMR were recorded on a Bruker AVANCE III 300 (¹H, 300 MHz ; ¹³C, 75 MHz) or a Bruker AVANCE DRX500 (¹H, 500 MHz ; ¹³C, 125 MHz). Chemical shifts are given in parts per million (ppm) relative to TMS and coupling constants *J* in Hertz (Hz). High resolution mass spectrometry (HRMS) was performed with a JEOL JMS-700 B/E. UV-visible absorption spectra were recorded with a Shimadzu UV-1800 spectrometer. Electrochemical measurements were performed with a Biologic SP-150 potentiostat with positive feedback compensation using a conventional single-compartment three-electrode cell. The working electrode was a platinum electrode. The auxiliary was a platinum wire and the pseudo-reference electrode was a silver wire calibrated with the ferrocene potential. The supporting electrolyte was 0.1 M Bu₄NPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) in dichloromethane (DCM) and solutions were purged with argon prior to each experiments. All potentials are quoted relative to Fc/Fc⁺. In all the experiments the scan rate was 100 mV/s.

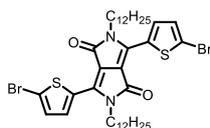
General procedure for purification with recycling preparative size exclusion HPLC:

Crude compounds were solubilized in HPLC grade chloroform (stabilized with ethanol, 5 mL). Prior to injection, the solution was filtered through a 0.45 μm PTFE filter (VWR 25 mm syringe filter w/ 0.45 μm membrane). Purification was performed on a LC-9160NEXT system from the Japan Analytical Industry Co., Ltd. (JAI) equipped with coupled UV-vis 4Ch NEXT and RI-700 II detectors at room temperature through a set of two JAIGEL-2H and 2.5H columns at an elution rate of 10 mL.min⁻¹.

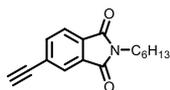
2 Synthetic procedures



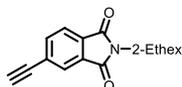
3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-bis(2-ethylhexyl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (1) was synthesized according to previously reported methods.²¹¹



3,6-bis(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-didodecyl-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (2) was synthesized according to previously reported methods.²¹²



5-ethynyl-2-hexylisoindoline-1,3-dione (3) was synthesized according to previously reported methods.²¹³



2-(2-ethylhexyl)-5-ethynylisoindoline-1,3-dione (4) was synthesized according to previously reported methods.²¹³

General procedure for the synthesis of LBL, LLL, BBB and BLB:

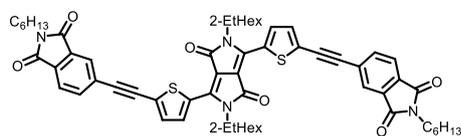
1 or **2** (100 mg; 1 eq), **3** or **4** (2 eq), copper (I) iodide (0.07 eq) and tetrakis-(triphenylphosphine) palladium (0) (0.06 eq) were combined into a dry Schlenk tube equipped with a stir bar and degassed under vacuum. A solution of toluene (20 mL, HPLC grade) and diisopropylamine (2 eq) was degassed separately by freeze-pump-thaw cycles (3 x 30 min). The later was then added to the powders and the reaction mixture was heated at 50°C overnight under argon. After cooling down to room temperature, the organic layer was washed with water (3 x 100 mL) and dried over magnesium sulfate. After removal

²¹¹ Woo C. H., Beaujuge P. M., Holcombe T. W., Lee O. P. and Fréchet J. M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 15547-15549

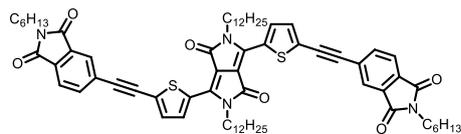
²¹² Kirkus M., Wang L., Mothy S., Beljonne D., Cornil J., Janssen R. A. J. and Meskers S. C. J., *J. Phys. Chem. A*, **2012**, *116*, 7927-7936

²¹³ Kono T., Sakaguchi T., Hu Y., Shiotsuki M., Sanda F. and Masuda T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2006**, *44*, 5943-5953

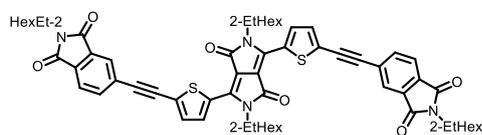
of the solvent, the crude was subjected to silica column chromatography using chloroform as eluent providing the desired and corresponding compound.



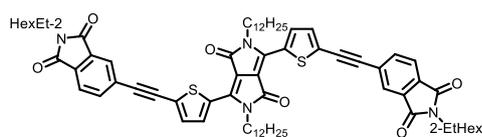
LBL: red/blue powder (128 mg, 84% yield). Mp 219°C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8.91 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.84 (s, 4H), 7.45 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 4.01 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 3.68 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.90 (m, 2H), 1.68 (m, 4H), 1.44-1.25 (m, 28H), 0.94-0.86 (m, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 167.80, 167.68, 161.61, 139.69, 136.70, 135.72, 134.22, 132.72, 131.82, 131.58, 129.18, 128.37, 127.28, 125.44, 123.44, 109.42, 95.96, 86.49, 46.31, 39.31, 38.47, 31.49, 30.27, 28.66, 28.44, 26.68, 23.70, 23.19, 22.65, 14.19, 14.14, 10.61. **HRMS (FAB+):** calculated for $\text{C}_{62}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ 1030.4737, found 1030.4754 ($\Delta = 1.6$ ppm). **FTIR** (cm^{-1}): 2192 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{C})}$); 1770 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{O})}$).



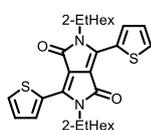
LLL: red/blue powder (134 mg, 78% yield). Mp >250°C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8.96 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.84 (s, 4H), 7.48 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 4.08 (bs, 4H), 3.69 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.88 – 1.60 (m, 8H), 1.41 – 1.13 (m, 48H), 0.93 – 0.82 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 167.78, 167.65, 161.22, 139.24, 136.68, 135.72, 134.37, 132.72, 131.73, 131.59, 128.37, 127.36, 125.97, 123.43, 109.24, 96.05, 86.46, 42.57, 38.47, 32.05, 31.49, 29.78, 29.74, 29.67, 29.49, 28.67, 26.68, 22.82, 26.66, 14.26, 14.15. **HRMS (FAB+):** calculated for $\text{C}_{70}\text{H}_{86}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ 1142.5989, found 1142.5982 ($\Delta = 0.6$ ppm). **FTIR** (cm^{-1}): 2192 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{C})}$); 1770 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{O})}$).



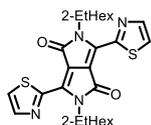
BBB: red/blue powder (84 mg, 52% yield). Mp 207°C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 8.92 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.85 (s, 4H), 7.47 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 4.03 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 3.59 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.93 – 1.80 (m, 4H), 1.44 – 1.26 (m, 32H), 0.94 – 0.84 (m, 24H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 168.06, 167.94, 161.59, 139.68, 136.70, 135.72, 134.21, 132.64, 131.82, 131.50, 128.41, 127.28, 125.97, 123.44, 109.41, 95.97, 86.48, 46.31, 42.29, 39.31, 38.44, 30.66, 30.28, 28.64, 28.44, 24.00, 23.69, 23.19, 23.13, 14.19, 10.61, 10.55. **HRMS (FAB+):** calculated for $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ 1086.5363, found 1086.5366 ($\Delta = 0.3$ ppm). **FTIR** (cm^{-1}): 2191 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{C})}$); 1770 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{O})}$).



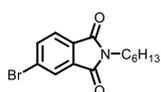
BLB: red/blue powder (120 mg, 80% yield). Mp 198°C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , ppm) : δ : 8.96 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 7.98 (s, 2H), 7.85 (s, 4H), 7.48 (d, $J = 4.2$ Hz, 2H), 4.26 – 3.93 (m, 4H), 3.59 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.90 – 1.69 (m, 6H), 1.49 – 1.18 (m, 52H), 0.98 – 0.81 (m, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , ppm) δ : 168.08, 167.95, 161.27, 139.29, 136.72, 135.71, 134.38, 132.66, 131.74, 131.54, 128.40, 127.39, 126.00, 123.46, 109.27, 96.05, 86.46, 42.59, 42.31, 38.46, 32.05, 30.67, 30.24, 29.79, 29.78, 29.73, 29.67, 29.49, 29.41, 28.64, 27.03, 24.01, 23.14, 22.83, 14.26, 14.20, 10.56. **HRMS (FAB+):** calculated for $\text{C}_{74}\text{H}_{94}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ 1198.6615, found 1198.6613 ($\Delta = 0.2$ ppm). **FTIR** (cm^{-1}): 2192 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{C})}$); 1771 ($\nu_{\text{st}(\text{C}=\text{O})}$).



2,5-bis(2-ethylhexyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (5) was synthesized according to previously reported methods.²¹¹



2,5-bis(2-ethylhexyl)-3,6-di(thiazol-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione (6) was synthesized according to previously reported methods.²¹⁴

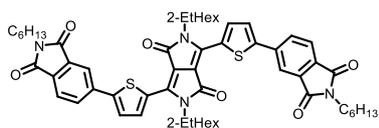


5-bromo-2-hexylisoindoline-1,3-dione was synthesized according to previously reported methods.²¹³

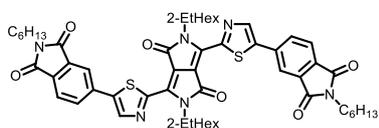
General procedure for the synthesis of DPP-Th and DPP-Tz:

A flame dried Schlenk was charged with the corresponding DPP derivative **5** or **6** (1.0 equiv), Pd-Herrmann (0.08 equiv), tris(*o*-methoxyphenyl)phosphine (0.16 equiv), Cs_2CO_3 (2.4 equiv) and PivAc (0.4 equiv). Dried and degassed toluene (0.1M) was added under inert gas followed by 5-bromo-2-hexylisoindoline-1,3-dione (2.2 equiv) and the mixture was stirred for 14 h at 110°C. After cooling to room temperature the reaction mixtures were evaporated under reduced pressure and purified by column chromatography (silica gel, CH_2Cl_2 /Petroleum Ether: 40/60).

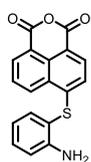
²¹⁴ Carsten B., Szarko J. M., Lu L., Son H. J., He F., Botros Y. Y., Chen L. X. and Yu L., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 6390-6395



DPP-Th: Yield 23%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.97 (d, $J_3 = 4.2$ Hz, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.99 (dd, $J_3 = 7.9$ Hz, $J_4 = 1.5$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J_3 = 7.9$ Hz, 2H), 7.64 (d, $J_3 = 4.2$ Hz, 2H), 4.10 (m, 4H), 3.72 (t, $J = 7.2$, 4H), 1.93 (m, 2H), 1.71 (m, 4H), 1.34 (m, 28H), 0.91 (m, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 167.8, 167.7, 161.5, 146.8, 139.8, 138.8, 136.7, 133.5, 131.3, 130.9, 130.8, 126.5, 124.0, 120.3, 109.1, 46.1, 39.3, 38.3, 31.3, 30.4, 29.7, 28.6, 28.5, 26.5, 23.8, 23.0, 22.5, 14.0, 13.9, 10.6. **HRMS (MALDI-TOF)** m/z (%) calculated for $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$ 982.4737; found 982.4729 ($\Delta = 0.8$ ppm).

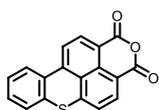


DPP-Tz: Yield 79%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 8.37 (s, 2H), 8.18 (d, $J_4 = 1.3$ Hz, 2H), 8.05 (dd, $J_3 = 7.8$ Hz, $J_4 = 1.3$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J_3 = 7.8$ Hz, 2H), 4.38 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H), 3.72 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 1.89 (m, 2H), 1.70 (m, 4H), 1.34 (m, 28H), 0.92 (m, 18H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 167.6, 161.1, 155.3, 141.8, 137.5, 136.3, 133.5, 132.4, 131.9, 130.8, 128.8, 124.1, 121.3, 111.4, 46.82, 39.5, 38.4, 31.3, 30.5, 29.7, 28.6, 28.5, 26.5, 26.4, 23.9, 23.1, 22.6, 22.5. **HRMS (MALDI-TOF)** m/z (%) calculated for $[\text{M}^+]$ $\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$ 984.4642; found 984.4652 ($\Delta = 1$ ppm).



6-((2-aminophenyl)thio)-1H,3H-benzo[de]isochromene-1,3-dione (8): Method a: **4** was synthesized according to previously reported methods.²¹⁵ $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.75 (dd, $J = 8.5, 1.0$ Hz, 1H), 8.68 (dd, $J = 7.3, 1.1$ Hz, 1H), 8.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.87 (dd, $J = 8.5, 7.4$ Hz, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 1H), 7.40 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.05 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.95 – 6.84 (m, 2H), 4.30 (s, 2H).

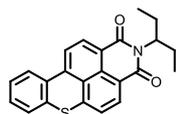
Method b: Commercially available 4-bromo-1,8-naphthalic anhydride (10 g, 36.09 mmol), 2-aminothiophenol (4.25 mL, 39.70 mmol) and potassium carbonate (2.49 g, 18.05 mmol) were poured into a 500 mL round bottom flask with dimethylformamide (250 mL). The solution mixture was stirred at room temperature overnight. No purification was undertaken and the product was not isolated.



1H,3H-thioxantheno[2,1,9-def]isochromene-1,3-dione (BTXA): Method a: **BTXA** was synthesized according to previously reported methods.²¹⁵

²¹⁵ Grayshan P. H., Kadhim A. M. and Perters A. T., *J. Heterocycl. Chem.*, **1974**, *11*, 33-38

Method b: Isopentyl nitrite (14.55 mL, 108.29 mmol) was added to the previous mixture (compound **8**, method b). Solution mixture was stirred at 60°C overnight. An orange precipitate appeared. Filtration, followed by washings with water and methanol led to an orange powder. Yield: 7.70 g (70%). ¹H NMR (300 MHz, Tetrachloroethane-*d*₂) δ = 8.59 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.24 (m, 2H), 7.57 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.51 – 7.41 (m, 3H).

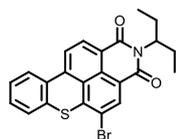


2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione

(BTXI) : **Method a:** 1H,3H-thioxantheno[2,1,9-def]isochromene-1,3-dione (**BTXA**, 500 mg, 1.64 mmol), 3-aminopentane (157 mg, 1.81 mmol) and imidazole (5 g) were

placed into a 100 mL round bottom flask equipped with a condenser and heated at 100°C for five hours. After cooling down to room temperature, a 1 M aqueous solution of HCl was added and the mixture was extracted with dichloromethane. The organic layers were washed with water and brine, then dried over MgSO₄. The solvent was removed by evaporation under vacuum and the crude was purified by silica gel column chromatography with petroleum ether:dichloromethane (3:7 v/v) as eluent. The product was obtained in 70% yield (434 mg). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 8.61 (d, *J*=8.2, 1H), 8.41 (d, *J*=8.0, 1H), 8.26 – 8.16 (m, 2H), 7.51 (d, *J*=8.0, 1H), 7.42 – 7.39 (m, 3H), 5.07 (td, *J*=9.6, 4.8, 1H), 2.33 – 2.14 (m, 2H), 1.99 – 1.81 (m, 2H), 0.89 (t, *J*=7.5, 7H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ = 140.25, 136.64, 131.86, 130.77, 130.05, 128.29, 127.73, 126.63, 126.28, 125.72, 120.54, 119.40, 57.50, 25.08, 11.47. **HRMS (CI)** calculated for C₂₃H₁₉NO₂S 373.1136, found 373.1133 (Δ = 0.9 ppm).

Method b: 1H,3H-thioxantheno[2,1,9-def]isochromene-1,3-dione (**BTXA**, 2.g, 6.57 mmol), 3-aminopentane (687 mg, 7.89 mmol) and imidazole (20 g) were placed into a 250 mL round bottom flask equipped with a condenser and heated at 100°C for five hours. After cooling down to room temperature, a 1 M aqueous solution of HCl was added and the mixture was extracted with chloroform. Organic layers were combined and concentrated *in vacuo*. The resulting crude was then washed three times with pentane affording pure **BTXI** in 70 % yield (1.72 g). Spectral data matched those previously obtained.

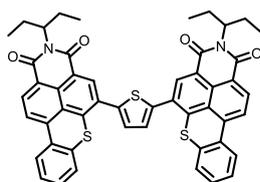


5-bromo-2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (BTXI-Br) : **Method a:** To a solution of 2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI**) (500 mg, 1.34 mmol) in dichloromethane (100

mL) was added dropwise a 1 M solution of bromine in dichloromethane (214 mg, 1.34 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h before being washed with a saturated aqueous solution of Na₂S₂O₃, water and brine. After drying over MgSO₄, the solvent was removed by evaporation under vacuum and the crude was subjected to silica gel column chromatography using dichloromethane

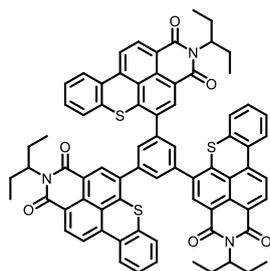
as eluent. The product was obtained in 93% yield (568 mg). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.62 (d, $J=8.0$, 2H), 8.32 – 8.09 (m, 2H), 7.47 (m, 3H), 5.15 – 4.95 (m, 1H), 2.37 – 2.09 (m, 2H), 2.05 – 1.73 (m, 2H), 0.89 (t, $J=7.5$, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ = 140.31, 136.34, 131.86, 130.25, 129.31, 128.19, 127.72, 127.00, 126.06, 120.09, 114.62, 57.74, 25.03, 11.45. **HRMS (EI)** calculated for $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{BrNO}_2\text{S}$ 451.0242, found 451.0240 (Δ = 0.4 ppm).

Method b: To a solution of 2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI**) (1.72 g, 4.61 mmol) in dichloromethane (250 mL) was added dropwise a 1 M solution of bromine in dichloromethane (736 mg, 4.61 mmol). The reaction mixture was stirred at room temperature for 12 h before being washed with saturated $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, water and brine. After drying over MgSO_4 , the solvent was removed by evaporation under vacuum and the crude was washed three times with pentane affording 2.04 g (98%) of the desired compound. Spectral data matched those previously obtained.



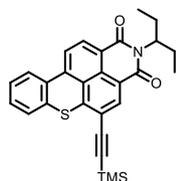
5,5'-(thiophene-2,5-diyl)bis(2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione) (9) :

2,5-bis(tributylstannyl)thiophene (120 mg, 181.20 μmol), 5-bromo-2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI-Br**) (163.9 mg, 362.41 μmol) and tetrakis-(triphenylphosphine) palladium(0) (20.9 mg, 18.12 μmol) were degassed under vacuum in a dry Schlenk tube equipped with a stir bar. HPLC grade toluene (5 mL, degassed by argon bubbling for 30 min) was added and the reaction mixture was heated overnight at 120°C under an argon atmosphere. After cooling down to room temperature, the reaction mixture was extracted with chloroform. The organic layers were washed with water, brine and dried over MgSO_4 . The solvent was removed by evaporation under vacuum and the crude was subjected to silica gel column chromatography using chloroform as eluent. The product was obtained in a quantitative yield (149 mg). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.65 (d, $J=8.2$, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.28 (d, $J=8.3$, 1H), 8.26 – 8.20 (m, 1H), 7.50 – 7.37 (m, 4H), 5.15 – 5.01 (m, 1H), 2.37 – 2.19 (m, 2H), 2.00 – 1.85 (m, 2H), 0.92 (t, $J=7.4$, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 140.86, 140.39, 137.08, 131.87, 130.12, 128.91, 127.95, 127.73, 127.05, 126.31, 126.15, 126.03, 122.95, 119.97, 57.63, 25.09, 11.49. **HRMS (FAB+)** calculated for $\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$ 826.1994, found 826.2008 (Δ = 1.7 ppm).



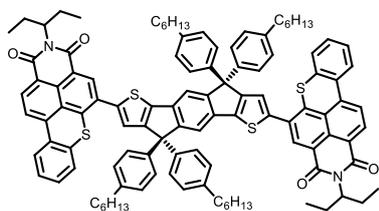
5,5',5''-(benzene-1,3,5-triyl)tris(2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione) (10) : 1,3,5-tris(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzene (50 mg, 109.65 μmol), 5-bromo-2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI-Br**) (148.8 mg, 328.95 μmol), tetrakis-(triphenylphosphine) palladium(0) (19 mg, 16.45 μmol) and sodium hydrogenocarbonate (82.9 mg,

986.84 μmol) were suspended in a mixture of DMF (8 mL) and H_2O (5 mL) in a 50 mL long single neck flask equipped with a condenser. The mixture was irradiated under microwaves in the cavity of a CEM®-Discover machine for 45 min at a pre-selected temperature of 150°C, using a maximum irradiation power of 150 W. The flask was then cooled to room temperature and chloroform was added. The organic phase was washed with water and brine, dried over MgSO_4 and concentrated *in vacuum*. The crude was purified by column chromatography on silica gel using chloroform as eluent to afford the desired compound in 86% yield (112 mg). **^1H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.65 (d, J =8.1, 1H), 8.57 (s, 1H), 8.28 (d, J =8.4, 1H), 8.26 – 8.19 (m, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.72 – 7.62 (m, 2H), 7.54 (dd, J =7.2, 1.5, 1H), 7.45 (m, 5H), 5.15 – 5.00 (m, 1H), 2.26 (m, 2H), 1.89 (m, 2H), 0.90 (t, J =7.4, 6H). **^{13}C NMR** Due to solubility issues, we were unable to obtain a complete ^{13}C NMR spectrum. **HRMS (MALDI-TOF)** calculated for $\text{C}_{75}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_3$ 1191.3409, found 1191.3393 (Δ = 1.3 ppm).



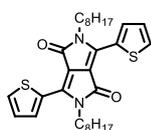
2-(pentan-3-yl)-5-((trimethylsilyl)ethynyl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (11) : 5-bromo-2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI-Br**) (50 mg, 110.53 μmol), tetrakis-(triphenylphosphine) palladium(0) (6.4 mg, 5.53 μmol) and copper(I) iodide

(1.5 mg, 7.74 μmol) were degassed under vacuum in a dry Schlenk tube equipped with a stir bar. A mixture of HPLC grade toluene and diisopropylamine (1:1 ratio v/v, 5 mL, degassed by argon bubbling for 30 min) was added to the powders. Ethynyltrimethylsilane (21.7 mg, 221.06 μmol) was added and the reaction mixture was heated overnight at 50°C under an argon atmosphere. After cooling down to room temperature, the solvent was removed by evaporation under vacuum and the crude was purified by silica gel column chromatography using dichloromethane as eluent. The product was obtained in 84% yield (44 mg). **^1H NMR** (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.43 (d, J =8.2, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.00 (d, J =8.3, 2H), 7.37 – 7.22 (m, 3H), 5.04 (m, 1H), 2.39 – 2.10 (m, 2H), 2.03 – 1.85 (m, 2H), 0.93 (t, J =7.5, 6H), 0.39 (s, 9H). **^{13}C NMR** (75 MHz, CDCl_3) δ = 143.06, 136.03, 131.80, 129.84, 129.49, 127.67, 127.35, 126.77, 125.66, 125.11, 119.44, 114.38, 106.08, 100.42, 57.48, 24.98, 11.51, 0.05. **HRMS (FAB+)** calculated for $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{SSi}$ 469.1532, found 469.1532 (Δ = 0 ppm).



5,5'-(4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,7-diyl)bis(2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione) (IDT-BTXI) : 4,4,9,9-tetrakis(4-hexylphenyl)-4,9-dihydro-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene (IDT) (100 mg, 110.20 μmol), 5-bromo-2-

(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI-Br**) (99.7 mg, 220.41 μmol), SiliaCat® DPP-Pd (43 mg, 11.02 μmol , 0.25 mmol/g), potassium carbonate (38 mg, 275.51 μmol) and pivalic acid (3.4 mg, 33.06 μmol) were degassed under vacuum in a dry Schlenk tube equipped with a stir bar. Dry and degassed dimethylacetamide (10 mL, argon bubbling for 30 min) was added to the powders and the reaction mixture was heated overnight at 80°C under an argon atmosphere. After cooling down to room temperature, the reaction mixture was concentrated under vacuum before being solubilized in a minimum amount of CHCl_3 and flashed through a short plug of silica to remove the catalyst and baseline impurities. Then, to reach a high degree of purity, the resulting product was injected in a recycling preparative HPLC following the procedure described above. The product was obtained in a 67% yield (121 mg). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ = 8.62 (d, $J=8.1$, 1H), 8.51 (s, 1H), 8.29 – 8.18 (m, 2H), 7.55 (s, 1H), 7.45 – 7.35 (m, 2H), 7.31 (m, 4H), 7.12 (d, $J=8.2$, 4H), 5.06 (m, 1H), 2.68 – 2.51 (m, 4H), 2.35 – 2.13 (m, 2H), 1.98 – 1.82 (m, 2H), 1.62 (m, 4H), 1.40 – 1.23 (m, 12H), 0.88 (m, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ = 156.33, 153.48, 142.86, 141.79, 141.13, 140.17, 137.02, 135.50, 131.92, 130.01, 129.96, 128.60, 128.06, 127.89, 127.76, 127.23, 126.94, 126.33, 126.03, 124.90, 119.91, 117.96, 63.33, 57.55, 35.75, 31.89, 31.56, 29.32, 25.05, 22.76, 14.27, 11.45. **HRMS (FAB+)** calculated for $\text{C}_{110}\text{H}_{108}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$ 1648.7192, found 1648.7168 (Δ = 1.5 ppm).



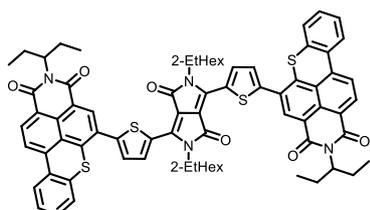
2,5-dioctyl-3,6-di(thiophen-2-yl)-2,5-dihydropyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4-dione was synthesized according to previously reported methods.²¹⁶

General procedure for the synthesis of **DPPEH-BTXI** and **DPPC8-BTXI**:

A flame dried Schlenk was charged with the corresponding DPP derivative (1.0 equiv), SiliaCat® DPP-Pd (10 mol% Pd), 5-bromo-2-(pentan-3-yl)-1H-thioxantheno[2,1,9-def]isoquinoline-1,3(2H)-dione (**BTXI-Br**) (2 equiv) pivalic acid (0.3 equiv), and K_2CO_3 (2.5 equiv). Dried and degassed

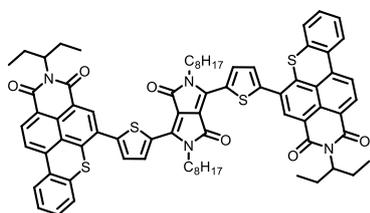
²¹⁶ Hendsbee A. D., Sun J.-P., Rutledge L. R., Hill I. G. and Welch G. C., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 4198-4207

DMA (0.1M) was added under inert gas and the mixture was stirred for 14 h at 80°C. After cooling down to room temperature, the crude was dried by evaporation under vacuum before being solubilized in a minimum amount of CHCl₃ and flashed through a short plug of silica to remove the catalyst and baseline impurities. Then, to reach a high degree of purity, the resulting product was injected in a recycling preparative HPLC following the procedure described above.



DPPEH-BTXI: Yield 59%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.15 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 8.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.18 (m, 1H), 7.60 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 7.43 – 7.30 (m, 3H), 5.07 (m, 6.0 Hz, 1H), 4.08 (m, 2H), 2.26 (m, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.50 – 1.22 (m, 8H), 0.90 (m, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃)

δ = 161.81, 144.61, 140.24, 140.14, 136.93, 136.42, 131.39, 131.12, 130.19, 130.14, 129.83, 128.05, 127.61, 126.87, 126.25, 126.03, 125.17, 120.13, 108.79, 57.70, 46.35, 39.47, 30.44, 28.58, 25.06, 23.77, 23.27, 14.17, 11.48, 10.72. **HRMS (FAB+)** calculated for C₇₆H₇₄N₄O₆S₄ 1266.4491, found 1266.4486 (Δ = 0.4 ppm).



DPPC8-BTXI: Yield 70%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 9.21 (d, *J* = 4.1 Hz, 1H), 8.61 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.12 – 8.04 (m, 1H), 7.59 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.36 – 7.20 (m, 3H), 5.06 (m, 1H), 4.13 (m, 2H), 2.36 – 2.16 (m, 2H), 2.02 – 1.78 (m, 4H), 1.52 – 1.15 (m, 10H), 0.93 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H), 0.85 –

0.75 (m, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 161.37, 144.62, 140.32, 139.62, 136.80, 136.37, 131.18, 131.09, 130.08, 129.94, 127.86, 127.35, 126.74, 126.03, 125.85, 125.07, 120.06, 108.58, 57.71, 42.74, 31.90, 30.34, 29.43, 27.22, 25.05, 22.75, 14.17, 11.51. **HRMS (FAB+)** calculated for C₇₆H₇₄N₄O₆S₄ 1266.4491, found 1266.4479 (Δ = 1 ppm).

3 Devices fabrication and testing

3.1 General methods

Substrate cleaning: Indium-tin oxide coated glass slides of 24×25×1.1 mm with a sheet resistance of RS = 7 Ω/sq were purchased from Praezisions Glas & Optik GmbH. The ITO layer was patterned *via* a 37% hydrochloric acid solution and zinc powder etching. The substrates were then

washed with a diluted Deconex® 12 PA-x solution (2% in water) and scrubbed using dishwashing soap before being cleaned by a series of ultrasonic treatments for 15 min in acetone, ethanol and isopropanol. Once dried under a steam of nitrogen, a UV-ozone plasma treatment (UV/Ozone ProCleaner Plus, Bioforce Nanosciences) was performed for 15 min.

Inverted structure: Zinc acetate dihydrate (196 mg ; 1eq) and ethanol amine (54 μL ; 1eq) were added into 6 mL of absolute ethanol. The solution was stirred at 45°C for 2 hours and was used without any further purification.²¹⁷ This ZnO solution was then spun-cast onto the patterned ITO surface described above at 700 rpm for 60 s before being baked at 180°C for 15 min.

Direct structure: A filtered aqueous solution of poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS; Ossila AI 4083) through a 0.45 μm RC membrane (Minisart® RC 15) was spun-cast onto the ITO surface at 5000 rpm for 40 s before being baked at 120 °C for 30 min.

Device characterization: *J-V* curves were recorded in the dark and under illumination using a Keithley 236 source-measure unit and a home-made acquisition program. The light source is an AM1.5 Solar Constant 575 PV simulator (Steuernagel Lichttechnik, equipped with a metal halogen lamp, 80mW.cm⁻²). The light intensity was measured by a broad-band power meter (13PEM001, Melles Griot). EQE were measured under ambient atmosphere using a halogen lamp (Osram) with an Action Spectra Pro 150 monochromator, a lock-in amplifier (Perkin-Elmer 7225) and a S2281 photodiode (Hamamatsu).

Space Charge Limited Current: A solution of neat molecular acceptor (20 mg/mL) in chloroform was spun cast at different spin-rates on the above described ITO substrates to provide organic layers of various thicknesses which have been measured using a Dektak 3M profilometer. Lithium fluoride (1 nm) and aluminum anodes (100 nm) were thermally and successively evaporated under a vacuum of 1.5×10^{-5} Torr, through a shadow mask defining actives area of 12.60 mm², 3.10 mm² and 0.78 mm² per substrates. Electrons mobilities μ_e were evaluated using the Mott-Gurney law, *ie*, $J_{\text{SCLC}} = (9/8)\epsilon_0\epsilon_r\mu_e(V^2/d^3)$ where ϵ_r is the static dielectric constant of the medium ($\epsilon_r = 3$; commonly accepted value for organic materials) and *d*, the thickness of the active layer.²¹⁸

3.2 LBL, LLL, BLB and BBB

Inverted structure: Molecular acceptors (*ie*, **LBL**, **LLL**, **BBB** or **BLB**, solubilized in chloroform (13 mmol/mL) were blended with **P3HT** and spun-cast onto the ZnO layer at 1000 rpm for 30 seconds

²¹⁷ Vongsaysy U., Pavageau B., Wantz G., Bassani D. M., Servant L. and Aziz H., *Adv. Energy Mater.*, **2014**, *4*, 1300752

²¹⁸ Blom P. W. M., Jong M. J. M. d. and Vleggaar J. J. M., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, *68*, 3308-3310

before being stored in a Petri dish under Argon for 10 h. Note that the ZnO and photoactive layers were air-processed. Finally, devices were completed by the successive deposition of molybdenum trioxide (7 nm) and silver (70 nm) at a pressure of 1.5×10^{-6} Torr through a shadow mask defining six cells of 27 mm² each (13.5 mm x 2 mm).

3.3 DPP-Th and DPP-Tz

Inverted Structure: Molecular acceptors (*ie*, **DPP-Th** or **DPP-Tz**) were blended with **P3HT** and solubilized in chloroform (20 mg of powders/mL) before being spun-cast onto the ZnO layer at 1000 rpm for 30 seconds. Optimal weight to weight **P3HT**/acceptor ratio was found to be 1/2 in both cases. Moreover, note that the ZnO and photoactive layers were air-processed. Finally, devices were completed by the successive deposition of molybdenum trioxide (7 nm) and silver (70 nm) at a pressure of 1.5×10^{-6} Torr through a shadow mask defining six cells of 27 mm² each (13.5 mm x 2 mm).

Inverted Perovskite based solar cells:

Indium-tin oxide coated glass slides of 17×25×1.1 mm with a sheet resistance of $RS = 10 \Omega/\text{sq}$ were purchased from Xin Yan Technology (Hong Kong). The ITO layer was patterned *via* a 40% hydrochloric acid solution and zinc powder etching. The substrates were then washed with a diluted TFD4 solution (2% in water) before being cleaned by a series of ultrasonic treatments for 15 min in deionized water (3 times), acetone and isopropanol. Then, a UV-ozone plasma treatment (PSD from NOVASCAN) was performed for 15 min. A solution of PEDOT:PSS (purchased from Ossila) filtered through a 0.45 μm PVDF filter was spun-cast at 4500 rpm for 40 seconds. The substrates were then baked at 120°C for at least 5 min. The MAI and PbI₂ precursors (respectively purchased from Solaronix and from Alfa aesar) in an equimolar ratio (at a concentration of 1.23 mol/L) were solubilized in a mix of GBL-DMSO (8-2) and the solution was stirred for 1 h at 70°C before being filtered through a 0.45 μm PVDF filter. The resulting solution was spun-cast at 2500 rpm for 30 sec and a toluene drop-casting was done during the spinning process. The substrates were then baked for few seconds at 85°C leading to the formation of the MAPbI₃ perovskite layer. The molecular acceptors (*ie*, **DPP-Th** or **DPP-Tz**) were solubilized in chloroform (10 mg/mL). After 20 min of stirring, the different ETM were spun-cast onto the perovskite layer at 4000 rpm for 30 sec before being baked at 110°C for 5 min. Finally, devices were completed by the successive deposition of LiF (2 nm) and aluminium (100 nm) at a pressure of about 10^{-7} bar through a shadow mask defining one cell of 28 mm². *J-V* curves were recorded under illumination using a Keithley 2635 source-measure unit and a home-made acquisition program. The light source is an AM1.5 SolarCellTest 575 from ATLAS MTT, equipped with a metal halogen lamp, 100mW.cm⁻²).

3.4 pDPPSBF

Direct structure: Blends of **P1**, **P2** or **P4** and PC₇₁BM (1:3 w/w) were dissolved in chloroform (10 mg/mL), stirred at 35 °C for 2 h and spun-cast onto the PEDOT:PSS layer at 1000 rpm for 30 s. Finally, devices were completed by the thermal deposition of lithium fluoride (0.5 nm) and aluminum (100 nm) at a pressure of 1.5×10^{-5} Torr through a shadow mask defining six cells of 27 mm² each (13.5 mm × 2 mm).

3.5 IDT-BTXI and DPPEH-BTXI

Direct structure: Blends of **IDT-BTXI** or **DPPEH-BTXI** and PC₆₁BM at different weight to weight ratios were dissolved in chloroform (10 mg/mL), stirred at 35 °C for 10 minutes and spun-cast at different spin-speeds onto the PEDOT:PSS layer. Finally, devices were completed by the successive thermal deposition of lithium fluoride (1 nm) and aluminum (120 nm) at a pressure of 1.5×10^{-5} Torr through a shadow mask defining six cells of 27 mm² each (13.5 mm × 2 mm).

Inverted bulkheterojunction organic solar cells with ternary blend:

Solar cells were fabricated on ITO-coated glass substrates, which were first cleaned by sequentially ultra-sonicating detergent and de-ionized water, acetone and isopropanol before use. ITO substrates were first pretreated under UV-ozone for 30 minutes, then ZnO precursor solution was spin-cast onto the ITO substrate at a speed of 4000 rpm and then annealed at 200 °C in air for 15 min. Active layer solutions (PBDB-T:**IDT-BTXI**:PC₆₁BM) were prepared in chlorobenzene (CB) with 3% wt. 1,8-diiodooctane (DIO) additive. The total concentration of mixed PBDB-T:**IDT-BTXI**:PC₆₁BM was 10 mg ml⁻¹ for all solvents. The substrates were then kept in an N₂ atmosphere glovebox overnight before evaporating MoO₃ and Ag. The evaporation of 10 nm of MoO₃ followed by 100 nm of Ag were thermally deposited under vacuum (2×10^{-6} Torr). Current density-voltage (J-V) characteristics were measured using a Keithley 2420 Source Measure Unit. Solar cell performance used an Air Mass 1.5 Global (AM 1.5G) Solar Simulator (Newport, Model 92251A-1000) with an irradiation intensity of 100 mW cm⁻², which was measured by a calibrated silicon solar cell and a readout meter (Newport, Model 91150V).

3.6 DPPC8-BTXI

Organic thin-film transistors:

Bottom-gate bottom-contact (BGBC) devices were constructed using pre-fabricated OTFT chips (Generation 5) purchased from Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems (IPMS). The gate

was n-doped Si, with a 230 nm SiO₂ dielectric; the drain and source electrodes were Au (30 nm), with a 10 nm ITO adhesion layer. Each chip contained 16 transistors, four each of the four different channel lengths: 2.5, 5, 10 and 20 μm. The width of all the devices was 2000 μm. All device preparation was performed in air. The Fraunhofer chips were rinsed well with acetone (to remove the resist), plasma treated (Harrick Plasma Cleaner - PDC-32G) for 15 min. and rinsed with water and isopropanol before being dried with N₂. The chips were either used as is (no surface treatment) or submerged in a 1 % solution of octyltrichlorosilane (OTS) in toluene for 1 h at 70 °C (surface-treated). The chips were rinsed well with toluene and dried in a vacuum oven at 70 °C for 1 h. Solutions of each of the three molecules were prepared in both CHCl₃ and o-dichlorobenzene (oDCB) at 0.5 or 1 mg/mL. The solutions were heated to 60 °C for 20 min to ensure that all the material was well dissolved, then cooled to room temperature and filtered through PTFE membranes (0.2 μm pore size). Next, 0.5 μL of solution was drop-cast into each of the channels and allowed to dry under ambient conditions followed by further drying in a vacuum oven at 70 °C for 1 h.

Electrical measurements were performed on a custom electrical probe station with an environmental chamber with controlled atmosphere, oesProbe A10000-P290 (Element Instrumentation Inc. & Kreuz Design Inc.) using a Keithley 2614B to set V_{DS} and V_{GS} and to measure I_{DS} . Voltages were increased in a step-wise manner, rather than pulsed, with a delay of 100 ms between measurements. Each device was tested four times and values averaged. Transfer curves were measured in the saturation regime and were modelled using the following equation:

$$I_{DS} = \frac{\mu C_i W}{2L} (V_{GS} - V_T)^2$$

where L and W are the channel length and width, respectively; C_i is the capacitance density of the gate dielectric, calculated using $C_i = (\epsilon_0 \epsilon_r)/t$, where t is the thickness of the dielectric (230 nm) and ϵ_r is the relative dielectric constant of SiO₂ (3.9). μ is the field-effect mobility and is calculated from the slope of best fit through the most linear region of $\sqrt{I_{DS}}$ plotted against V_{GS} . The threshold voltage V_T is calculated as the x-intercept of the same line fitting.

Electrical characterization was initially performed in vacuum ($p = >0.1$ Pa) before the chamber was exposed to air and subsequently re-tested in air. The chips were then annealed under vacuum at 150 °C for 2 h, before additional testing in both vacuum and air. The devices were acclimatized to the different environments for 30 min before beginning characterization.

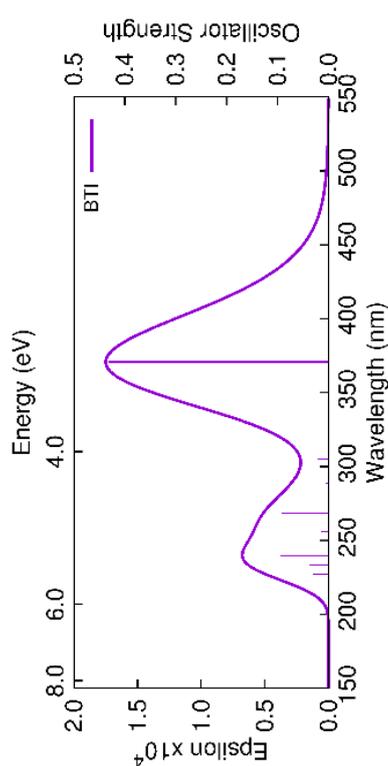
Optimization:

Treating the BGBC devices with OTS before depositing the compounds resulted in an increase in the mobility by an order of magnitude for all three compounds. A further enhancement in mobility

could be obtained by annealing the devices at 150 °C before characterization, particularly for compounds **PDI-DPP-PDI** and **BTXI-DPP-BTXI**. Of the two solvents and concentrations investigated, optimal device performance was achieved using oDCB with a concentration of 1 mg/mL. Visually, it appeared that the oDCB films dried more evenly, promoting better film formation in the channels; however, the same trends in terms of device performance were observed in both solvents. Minor differences were noted when comparing results from different channel lengths, however the mobilities were within the same order of magnitude for each of the different compounds.

4 DFT calculations

Density functional theory (DFT) calculations were carried out at the OT-oB97X-D/6-31g(d,p) level of theory, where the range-separation parameter was optimally tuned (OT) via a gap fitting procedure.



Excited State	Molecular Orbital		Electronic configuration
1 (370.77 nm)	HOMO	->	LUMO 96.67%
	HOMO -1	->	LUMO 73.60%
5 (268.12 nm)	HOMO -1	->	LUMO +1 5.10%
	HOMO	->	LUMO +1 2.24%
	HOMO	->	LUMO +3 8.69%
8 (239.58 nm)	HOMO -7	->	LUMO 2.29%
	HOMO -5	->	LUMO 21.06%
	HOMO -2	->	LUMO 13.27%
	HOMO -1	->	LUMO 7.18%
	HOMO -1	->	LUMO +1 11.19%
	HOMO	->	LUMO +1 3.37%
	HOMO	->	LUMO +2 2.07%
	HOMO	->	LUMO +3 21.76%
HOMO	->	LUMO +4 3.77%	

Figure S1. Simulated absorption spectra and associated transitions of **BTXI**

5 Crystallographic data

X-ray single-crystal diffraction data for **BTXI-Br** were collected at 150K on an Agilent Technologies SuperNova diffractometer equipped with Atlas CCD detector and mirror monochromated micro-focus Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). The structure was solved by direct methods and refined on F^2 by full matrix least-squares techniques using SHELX programs (G.M. Sheldrick, 2013-2016). All non-H atoms were refined anisotropically and the H atoms were included in the calculation without refinement. Multiscan empirical absorption was corrected using CrysAlisPro program (CrysAlisPro, Agilent Technologies, V1.171.38.41r, 2015). One terminal chain of the molecule is statistically disordered and refined on two positions with a final occupation rate of 0.78/0.22. The structure refinement showed disordered electron density which could not be reliably modeled and the program PLATON/SQUEEZE were used to remove the scattering contribution corresponding to chloroform molecules. The assumed solvent composition (1/2 chloroform molecule per asymmetric unit) was used in the calculation of the empirical formula, formula weight, density, linear absorption coefficient and $F(000)$.

Crystallographic data for **(BTXI-Br) $_2$, CHCl $_3$** : C $_{47}$ H $_{37}$ Br $_2$ Cl $_3$ N $_2$ O $_4$ S $_2$, M = 1024.07, orange needle, 0.205 x 0.027 x 0.023 mm 3 , monoclinic, space group $P2/n$, a = 7.5479(8) \AA , b = 16.635(3) \AA , c = 16.809(2) \AA , $\beta = 94.16(1)^\circ$, V = 2105.0(5) \AA^3 , Z = 2, $\rho_{\text{calc}} = 1.616 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{CuK}\alpha) = 5.517 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1036$, $\theta_{\text{min}} = 2.656^\circ$, $\theta_{\text{max}} = 72.637^\circ$, 6506 reflections collected, 3937 unique ($R_{\text{int}} = 0.0357$), parameters / restraints = 258 / 11, R1 = 0.0899 and wR2 = 0.2408 using 2945 reflections with $I > 2\sigma(I)$, R1 = 0.1064 and wR2 = 0.2581 using all data, GOF = 1.016, $-1.062 < \Delta\rho < 1.850 \text{ e.\AA}^{-3}$. CCDC-1582576 contains the supplementary crystallographic data for this paper.

Liste des articles publiés

P. Josse, C. Dalinot, Y. Jiang, S. Dabos-Seignon, J. Roncali, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, *4*, 250-256.

P. Josse, A. Labrunie, C. Dalinot, S. M. McAfee, S. Dabos-Seignon, J. Roncali, G. C. Welch, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Organic Electronics*, **2016**, *37*, 479-484.

S. M. McAfee, J. R. Cann, **P. Josse**, P. Blanchard, C. Cabanetos, G. C. Welch, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2016**, *4*, 3504-3517.

P. Josse, P. Chávez, C. Dindault, C. Dalinot, S. M. McAfee, S. Dabos-Seignon, D. Tondelier, G. Welch, P. Blanchard, N. Leclerc, C. Cabanetos, *Dyes and Pigments*, **2017**, *137*, 576-583.

P. Josse, S. Dabos-Seignon, S. M. McAfee, G. C. Welch, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Dyes and Pigments*, **2017**, *145*, 7-11.

P. Josse, L. Favereau, C. Shen, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, J. Crassous, *Chemistry – A European Journal*, **2017**, *23*, 6277-6281.

S. M. McAfee, S. V. Dayneko, **P. Josse**, P. Blanchard, C. Cabanetos, G. C. Welch, *Chemistry of Materials*, **2017**, *29*, 1309-1314.

S. M. McAfee, S. V. Dayneko, A. D. Hendsbee, **P. Josse**, P. Blanchard, C. Cabanetos, G. C. Welch, *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, *5*, 11623-11633.

A. Labrunie, **P. Josse**, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Sustainable Energy Fuels*, **2017**, *1*, 1921-1927.

P. Josse, S. Li, S. V. Dayneko, D. Joly, A. Labrunie, S. Dabos-Seignon, M. Allain, B. Siegler, R. Demadrille, G. C. Welch, C. Risko, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Journal of Materials Chemistry C*, **2018**, *6*, 761-766.

A-J. Payne, N. A. Rice, S. McAfee, S. Li, **P. Josse**, C. Cabanetos, C. Risko, B. H. Lessard, G. C. Welch, *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, *1*, 4906-4916

Matériaux dérivés de colorants pour le photovoltaïque organique

Mots clés : photovoltaïque organique, systèmes π -conjugués, accepteurs non-fullerène, polymères conjugués, dicétopyrrolopyrrole, benzothioxanthène imide

Résumé : Le développement du photovoltaïque organique (OPV) depuis une vingtaine d'années a permis une hausse significative des rendements de photoconversion qui atteignent aujourd'hui 14 %. Ces progrès résultent à la fois de l'optimisation de l'architecture des cellules solaires organiques (OSCs) ainsi que de la mise au point de matériaux donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons performants. Cependant, la complexification notable des voies de synthèse de ces matériaux limite la production à grande échelle de modules OPV en raison de coûts de production élevés et de génération de nombreux déchets.

Dans ce contexte et après un premier chapitre retraçant l'historique de l'OPV et les découvertes ayant contribué à son succès, un deuxième chapitre traite de l'utilisation d'un colorant simple, le dicétopyrrolopyrrole (DPP), dans des matériaux de type *p* ou *n*.

De nouveaux accepteurs moléculaires ont été synthétisés et l'impact de la nature des chaînes solubilisantes et de l'espacer π -conjugué sur leurs propriétés optoélectroniques est présenté. Un nouveau copolymère de DPP et de spirobifluorène, facilement accessible par des voies de synthèse plus respectueuses de l'environnement, a aussi été développé et caractérisé lors de ce travail et ses performances photovoltaïques sont détaillées.

Un troisième chapitre se focalise sur le benzothioxanthène imide (BTXI), bloc encore méconnu dans le domaine de l'électronique organique. Les propriétés électroniques de ce dernier ont été caractérisées et, après une optimisation de sa voie de synthèse, des dérivés de BTXI ont été intégrés avec succès dans des dispositifs de type OSCs et transistors organiques en couche mince (OTFTs).

Dye-based materials for organic photovoltaics

Keywords : organic photovoltaics, π -conjugated systems, non-fullerene acceptors, conjugated polymers, diketopyrrolopyrrole, benzothioxanthene imide

Abstract: Intense development of organic photovoltaics (OPVs) in the last twenty years led to increasing photoconversion efficiencies, which are now about 14 %. Electron donating (D) and electron accepting (A) materials used in such solar cells have received considerable attention from the academics around the world and are still continuously improved. However, those performing materials require numerous synthetic steps and the use of toxic chemicals to be produced, which jeopardize their future commercialization.

In this context, after a first chapter reviewing recent progresses in OPV, a second chapter will focus on a simple dye, namely the diketopyrrolopyrrole (DPP) and its use in *p* and *n* type materials.

New molecular DPP-based acceptors were synthesized and the impact of the solubilizing chains along with the π -conjugated spacer on their photovoltaic properties are discussed. Then, a new DPP and spirobifluorene (SBF) based copolymer was synthesized by a more environmentally friendly synthetic route and its photovoltaic properties are detailed.

A third chapter focuses on the benzothioxanthene imide (BTXI), a building block that has not yet triggered much interest in the organic electronics community. Electronic properties of the latter were characterized and, after its synthetic pathway was optimized, new BTXI based molecular materials were synthesized and used in organic solar cells and organic thin-film transistors (OTFTs).