



HAL
open science

Conception, synthèse et intégration de chromophores silylés à faible bande interdite pour une stabilisation des dispositifs de l'électronique organique

Thomas Tjoutis

► To cite this version:

Thomas Tjoutis. Conception, synthèse et intégration de chromophores silylés à faible bande interdite pour une stabilisation des dispositifs de l'électronique organique. Chimie organique. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2017. Français. NNT : 2017ENCM0020 . tel-03623582

HAL Id: tel-03623582

<https://theses.hal.science/tel-03623582>

Submitted on 29 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de
Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences Chimiques Balard
Et de l'unité de recherche UMR 5253

Spécialité : **Physico-chimie des matériaux**

Présentée par **Thomas TJOUTIS**

**Conception, synthèse et intégration de
chromophores silylés à faible bande
interdite pour une stabilisation des
dispositifs de l'électronique organique**

Soutenue le 30 novembre 2017 devant le jury composé de

M. Philippe GERBIER	Professeur Université de Montpellier	Président
Mme Christine DAGRON-LARTIGAU	Maître de Conférences - HDR Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
M. Pietrick HUDHOMME	Professeur Université d'Angers	Rapporteur
M. Mamatimin ABBAS	Chargé de Recherche CNRS ENSCBP	Examineur
M. Joël MOREAU	Professeur ENSCM	Co-Directeur de thèse
M. Olivier DAUTEL	Directeur de Recherche CNRS ENSCM	Directeur de thèse

Remerciements

J'aimerais remercier le Dr. Olivier DAUTEL, le directeur de cette thèse, qui m'a permis d'effectuer ce doctorat. Olivier, tu m'as donné, dès le début, ta confiance et m'a laissé une grande liberté, dans mes recherches, que j'ai particulièrement apprécié. Réaliser cette thèse, sous ta direction, m'a énormément apporté et m'a permis de m'épanouir scientifiquement, tout en éveillant continuellement ma curiosité.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury, pour avoir bien voulu juger mon travail et consacrer du temps à la lecture de mon manuscrit. Merci, également, à l'équipe ELORGA de Bordeaux pour les séjours enrichissants passés dans leurs locaux.

Je tiens à remercier spécialement toute ma famille, mon père, ma mère, ma soeur et mes grands-parents, pour tous les sacrifices qu'ils ont dû faire, afin que je puisse m'épanouir dans mes études et dans ma vie professionnelle.

J'aimerais aussi remercier tous mes amis, rencontrés en licence, qui ont obtenu leur doctorat ou vont bientôt l'obtenir : Quentin PALOMAR, Anaïs DEPAIX, Pierre RANQUE, Florian LAROUCH, Geoffrey BARRAL. Tous ces moments passés resteront gravés dans ma mémoire et j'espère que d'autres s'y ajouteront.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes avec qui j'ai passé des moments, plein de rires, autour d'une bière ou encore d'un babyfoot durant ces trois années : Doria VOISIN, Romain PERESUTTI, Simon CASSEGRAIN, Michel WONG CHI MAN, Nadège REY et Mathilde LAIRD.

Enfin je finirai sur un remerciement particulier pour ma blonde préférée, Albane Birault, je tiens à te remercier pour tous ces moments que nous avons passés ensemble, que ce soit pour refaire le monde, danser ou encore se disputer ! Je ne te remercierai jamais assez pour tout ce que tu m'as apporté. Tu as fait, de ce que j'étais, une personne meilleure. Ne change rien.

Tables des matières

CHAPITRE I – Introduction générale	1
A. Introduction	3
B. L'énergie photovoltaïque	5
C. Les cellules photovoltaïques organiques	7
1. Généralités	7
2. Stabilité d'une cellule solaire	10
a. Stabilité photochimique du donneur d'électrons	10
b. Stabilité thermique de la ségrégation de phase du P3HT:PC ₆₁ BM.....	11
c. Autres cas de diffusion du PCBM	13
3. Stabilisation de la ségrégation de phase par réticulation	13
a. Approche donneur-donneur	15
b. Approche donneur-accepteur	18
c. Approche accepteur-accepteur	20
D. Le procédé sol-gel	24
1. Introduction	24
2. Les silices mésoporeuses	24
3. Les organosilices	26
4. Les organosilices intégrées dans des dispositifs électroniques	27
CHAPITRE II – Les molécules et le photovoltaïque organique	33
A. Etat de l'art	35
1. Les molécules donneuses d'électrons	35
2. Les molécules acceptrices d'électrons	39
B. Synthèse des donneurs d'électrons silylés	45
1. Synthèse des dérivés p-DTS(FBTTh ₂) ₂	45
a. Synthèse du tributyl(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)stannane (3)	48
b. Synthèse du 4-bromo-5-fluoro-7-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (6).....	49
c. Synthèse des dérivés dithiénosiloles	50

d.	Synthèse du 4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene (10) ...	50
e.	Synthèse du dérivé DTS bis-allyle.....	51
2.	Synthèse des dérivés p-CPDT(FBTTh ₂) ₂	52
a.	Synthèse du 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene ou CPDT (15).....	52
b.	Synthèse du dérivé CPDT-bis-undécène (16) et du dérivé CPDT-bis-allyle (18). 52	
c.	Tests d'hydrosilylation sur les fragments CPDT bis-undécène (16) et bis-allyle (18) 53	
d.	Synthèse de p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé	55
3.	Caractérisations physico-chimique des dérivés p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ synthétisés.....	58
a.	Caractérisations optiques	58
b.	Spectres d'absorption IR et UV-visible du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé traité par des vapeurs d'acide trifluoroacétique	60
c.	Caractérisations électrochimiques par voltamétrie cyclique.....	62
4.	Synthèse d'un dérivé du DR3TDTC	67
a.	Synthèse du 5"-bromo-3,3"-dioctyl-[2,2':5',2"-terthiophene]-5-carbaldehyde (29)67	
b.	Synthèse du dérivé DR3TDTC silylé	68
c.	Synthèse du dérivé DR3TDTC carbamate silylé.....	69
5.	Caractérisation physico-chimique des dérivés DR3TDTC synthétisés.....	71
a.	Caractérisations optiques	71
b.	Caractérisations électrochimiques par voltamétrie cyclique.....	73
6.	Conclusion.....	73
C.	Synthèse des accepteurs d'électrons silylés.....	74
1.	Synthèse du NIDCS silylé	74
a.	Synthèse du 2-(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)acetonitrile (35)	76
b.	Synthèse du 2,5-diméthoxyterephthalaldehyde (37).....	76
c.	Synthèse du dianhydride naphthalique (39).....	77
2.	Synthèse du dérivé FBR silylé.....	81
a.	Synthèse du (9,9-di(undec-10-en-1-yl)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(tributylstannane) (48) 82	
b.	Synthèse du 7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (52).....	83
c.	Synthèse du dérivé FBR silylé.....	84
3.	Le C ₆₀ silylé.....	85
4.	Conclusion.....	85

D. Partie expérimentale	87
CHAPITRE III – Le photovoltaïque organique	127
A. Les cellules solaires organiques.....	129
1. Fonctionnement d'une cellule solaire organique.....	129
2. Mise en forme des cellules solaires	131
a. Préparation des substrats.....	131
b. Dépôts de la couche intermédiaire de PEDOT:PSS.....	132
c. Dépôt de la couche active	132
d. Dépôt de l'électrode métallique	134
3. Caractérisation d'une cellule solaire.....	134
B. Fabrication des cellules solaires organiques	136
1. Optimisation du procédé d'hydrolyse-condensation	137
2. Cellules solaires basées sur un mélange ternaire.....	139
3. Tests de stabilité thermiques des dispositifs.....	142
C. Conclusion.....	144
CHAPITRE IV – Les transistors	147
A. Généralités	149
B. Principe de fonctionnement d'un Transistor Organique à effet de Champ (OFET)	150
1. Les différentes structures d'OFET	151
2. Méthode de dépôt de la couche active.....	Erreur ! Signet non défini.
3. Mode de fonctionnement	154
a. Caractérisations électriques et régime de fonctionnement.....	154
b. La mobilité des porteurs des charges	155
C. Les transistors à effet de champs « contact haut ».....	158
1. Conception des différents dispositifs.....	158
2. Les accepteurs en transistors TC	159
3. Les donneurs en transistors TC	160
D. Etude des transistors à effet de champs « Contact Bas »	162
1. Traitement thermiques des transistors	164
2. Traitements par immersion dans des solvants sous ultrasons.....	167

3. Etude par Spectroscopie photo-électronique de rayonnement X de la couche active basé sur le p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé.	171
E. Conclusion.....	172
<i>Conclusion générale et perspectives</i>	<i>175</i>
<i>Tables des figures</i>	<i>181</i>
<i>Bibliographie</i>	<i>189</i>

CHAPITRE I – Introduction générale

A. Introduction

Le premier homme recensé jusqu'à nos jours est apparu sur Terre il y a environ 7 millions d'années. A cette période les hommes sont nomades : ils se déplacent, chassent, pêchent et cueillent afin de se nourrir. Ils construisent des huttes et des abris légers, adaptés aux différents changements climatiques mais ne changent de territoire que lorsque les denrées se font rares. Ils apprennent à maîtriser le feu qui peut alors être considéré comme la première énergie utilisée par l'Homme. Il y a 10000 ans le chasseur-cueilleur devient alors un agriculteur-éleveur. C'est une véritable mutation du système de vie, les hommes abandonnent peu à peu leur mode de vie nomade, et deviennent sédentaires. Ils construisent des maisons, s'organisent en villages et produisent sur place ce qui est nécessaire à leur vie quotidienne. On peut parler de « première révolution industrielle » mais la véritable révolution qui nous a permis d'avoir ce système de vie aujourd'hui est arrivée il y a environ 250 ans, en Angleterre. Avant cette période, le progrès technique existait, mais n'était ni continu, ni cumulatif. Des inventions importantes et révolutionnaires avaient bien été faites, mais peu d'entre elles s'étaient répandues, certaines avaient même été oubliées. Ce n'est que depuis la révolution industrielle que le progrès technique est continu et cumulatif et en accélération. C'est à partir de ce moment que l'Homme comprend que certaines ressources de la Terre permettent de produire une grande quantité d'énergie. Dans un premier temps, l'exploitation du charbon permettra de passer de l'agriculture et de l'artisanat à un monde de commercialisation et d'industrialisation grâce à la création de la machine à vapeur par James Watt en 1769. Ensuite seront découverts le gaz, le pétrole et la radioactivité par Henri Becquerel en 1896.

Toutes ces ressources nous permettent aujourd'hui d'avoir une énergie quasi illimitée. Cela a permis de faire de grandes découvertes dans la santé, telles que le vaccin contre la rage en 1885. L'avancée dans le domaine médical a permis l'augmentation de l'espérance de vie de l'être humain jusqu'à 79 ans. Cela a eu pour conséquence une augmentation de la démographie bien qu'aujourd'hui le taux de croissance ait tendance à diminuer. S'il y a une augmentation de la population, il y a bien entendu une augmentation de la demande en énergie et donc de la consommation des différentes ressources énergétiques. Celle-ci sera majeure d'après une étude faite par l'Energy Information Administration (EIA) américaine en 2017 (Figure 1). Les conséquences de l'utilisation importante des énergies fossiles telles que le charbon, le gaz, le pétrole et l'uranium sont l'amenuisement de ces ressources ainsi que le relargage de CO₂ et de gaz à effet de serre.

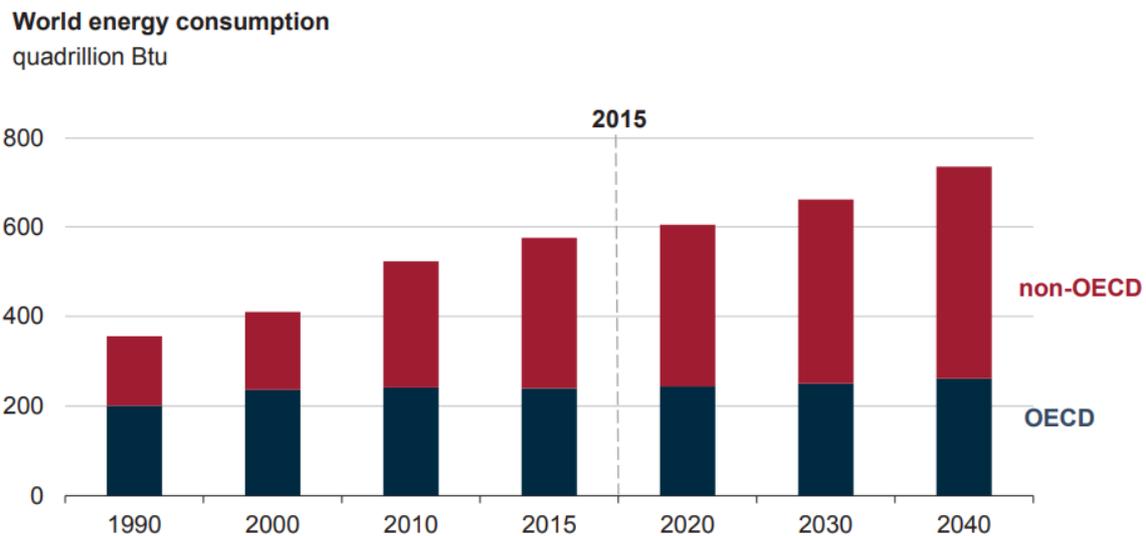


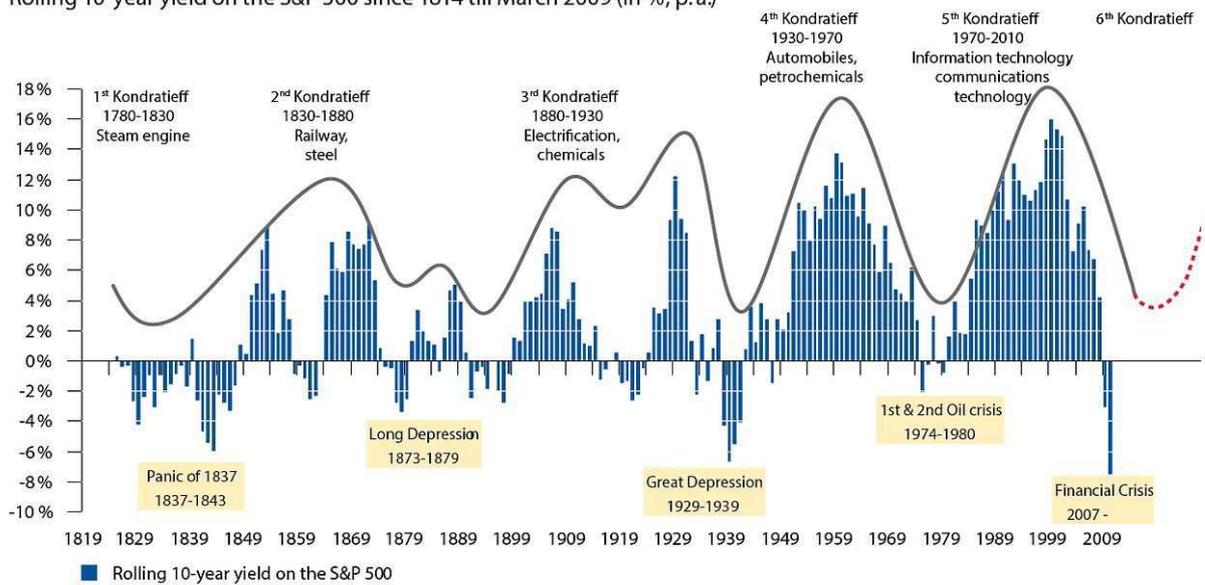
Figure 1 : Consommation de l'énergie mondiale en fonction des années d'après l'International Energy Outlook (IEO) réalisé par l'EIA.

Comme nous le savons tous, ces gaz nocifs provoquent le réchauffement climatique. De nombreux plans ont été mis en place afin de remédier à ce problème d'envergure mondiale. Le dernier en date est la COP22 qui s'est tenu à Marrakech du 7 au 18 novembre 2016. Les COP (Conferences of the Parties) ont pour but de réunir les 195 états signataires de la Convention Climat afin de mettre en place des changements pour diminuer la surconsommation de nos ressources fossiles et ainsi endiguer le réchauffement climatique à long terme. Les scientifiques estiment qu'il sera nécessaire de réduire de 80 % les émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050. Ceci nous permettrait de ne pas atteindre le stade critique d'une augmentation de la température moyenne de 2°C. Il faut redéfinir notre façon de faire en commençant par remplacer les énergies fossiles par les énergies renouvelables afin de fournir notre société en énergie tout en évitant d'étouffer notre Terre avec les gaz à effet de serre.

Nous avons parlé plus tôt de la révolution industrielle, depuis le début de cette période il y a eu plusieurs cycles économiques. D'après le cycle économique de Kondratiev, il s'est déjà passé 5 cycles et nous serions à l'aube du sixième (Figure 2). Chacun de ces cycles possède une phase descendante et une ascendante. Durant la majeure partie de la phase descendante, des inventions apparaissent à un rythme soutenu qui sont alors exploitées à la fin de cette phase et au début de la phase ascendante. Cette période correspond à un changement dans les techniques de productions et d'échanges.

Kondratieff cycles – long waves of prosperity.

Rolling 10-year yield on the S&P 500 since 1814 till March 2009 (in %, p. a.)



Source: Datastream; Illustration: Allianz Global Investors Capital Market Analysis

Figure 2 : Les cycles de Kondratiev, performance glissante sur 10 ans du S&P 500 depuis 1814.

Nous sommes à l'aube d'une nouvelle ère industrielle où les énergies renouvelables prennent une part de plus en plus importante. Le futur de notre planète se trouverait dans l'utilisation de ces nouvelles énergies et une des énergies ayant le plus grand potentiel est celle du photovoltaïque.

B. L'énergie photovoltaïque

D'après le rapport de 2015 du National Renewable Energy Laboratory (NREL)¹ publié en novembre 2016, 24 % de l'énergie mondiale serait produite à partir d'énergies renouvelables. La Chine, les Etats-Unis et l'Europe sont les principaux acteurs de production d'énergie à partir de ressources non fossiles. La plupart de l'électricité créée provient de l'énergie hydraulique et éolienne (Figure 3). Alors que la production d'énergies hydraulique, géothermique et biomasse augmente en moyenne de 5 % par an, la production liée à l'énergie éolienne et solaire a augmenté respectivement de 15 et 30 % entre 2014 et 2015.

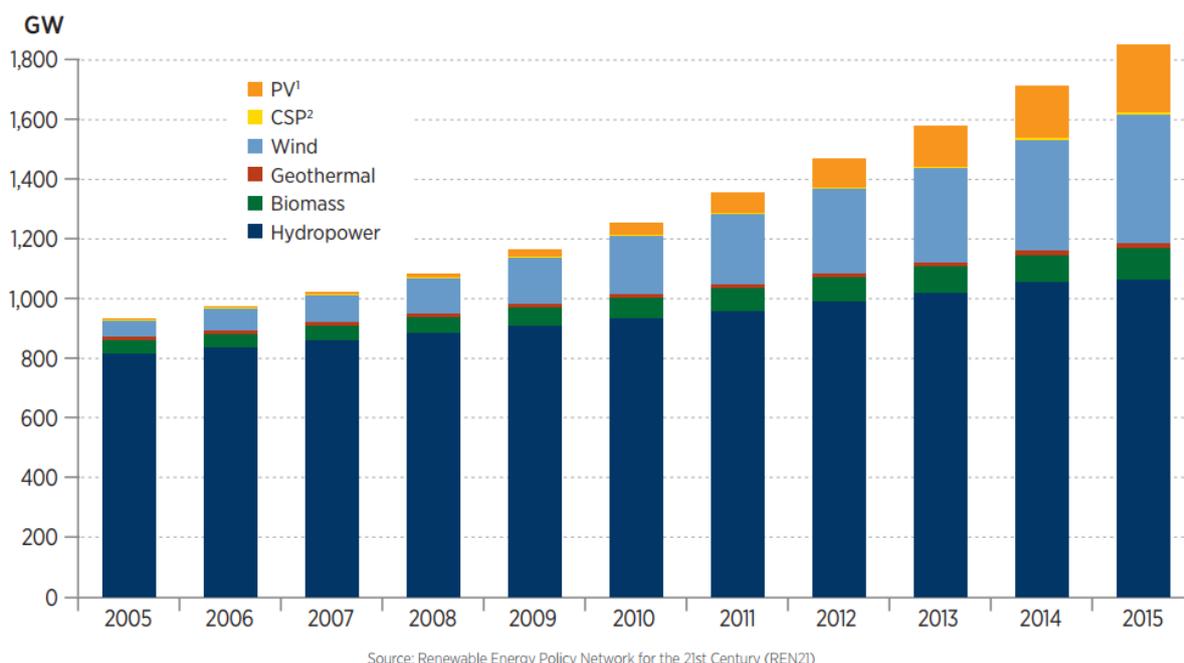


Figure 3 : Production mondiale d'électricité renouvelable par technologie.

L'union européenne a décidé, dans son nouveau Paquet Energie-Climat 2030, d'atteindre 27 % d'énergies renouvelables dans son bouquet énergétique. La France a quant à elle inscrit dans la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte l'objectif de porter la part des énergies renouvelables dans sa consommation brute à 32 % en 2030². En classant les 28 pays de l'Union européenne selon la part de leur consommation finale brute d'énergie produite à partir de sources renouvelables, la France occupe la seizième position en 2014. En niveau absolu de production, la France est leader pour l'hydroélectricité, deuxième pour la biomasse solide, les déchets et les biocarburants, et quatrième pour l'éolien et le solaire photovoltaïque. À l'échelle mondiale, la Chine reste en 2014 le premier producteur d'énergies renouvelables dans le monde.

La puissance photovoltaïque installée cumulée dans le monde avoisine, fin 2015 les 230 GW, soit une augmentation de près de 50 GW par rapport à l'année 2014. En 2015, le marché a été principalement tiré par les pays asiatiques (Chine et Japon) et par l'Amérique du Nord. En Europe, le marché s'est stabilisé avec 7 GW supplémentaires installés en 2015. La puissance installée en France s'est établie à près de 0,9 GW, la même année, soit proche des niveaux observés en 2014 (950 MW), ce qui en fait le 7^{ème} marché mondial et le 4^{ème} marché européen, le Royaume-Uni étant passé devant la France³.

Il existe aujourd’hui différentes technologies de cellules photovoltaïques à des stades différents de maturité technologique (Figure 4). Il existe 5 filières distinctes, tout d’abord le silicium cristallin dont les cellules sont constituées de fines plaques de silicium monocristallin ou multi-cristallin qui permettent d’obtenir 25 % et 21 % de rendement. Cela équivaut à 90 % du marché mondial dont 60 % utilise le multi-cristallin. Les 10 % d’installations restantes sont des cellules de couches minces inorganiques possédant des rendements plus faibles mais pour un coût moindre. Les cellules à concentration (CPV) possèdent des rendements de 27 % et sont au stade démonstrateur mais nécessitent un ensoleillement direct très important afin d’être intéressantes économiquement. Les cellules pérovskites sont encore au stade de développement en raison de leur manque de stabilité mais sont très prometteuses avec un rendement de 22 %. L’objectif de ce travail porte sur la cinquième filière : les cellules photovoltaïques organiques dont les caractéristiques et le fonctionnement seront détaillés dans la section suivante.

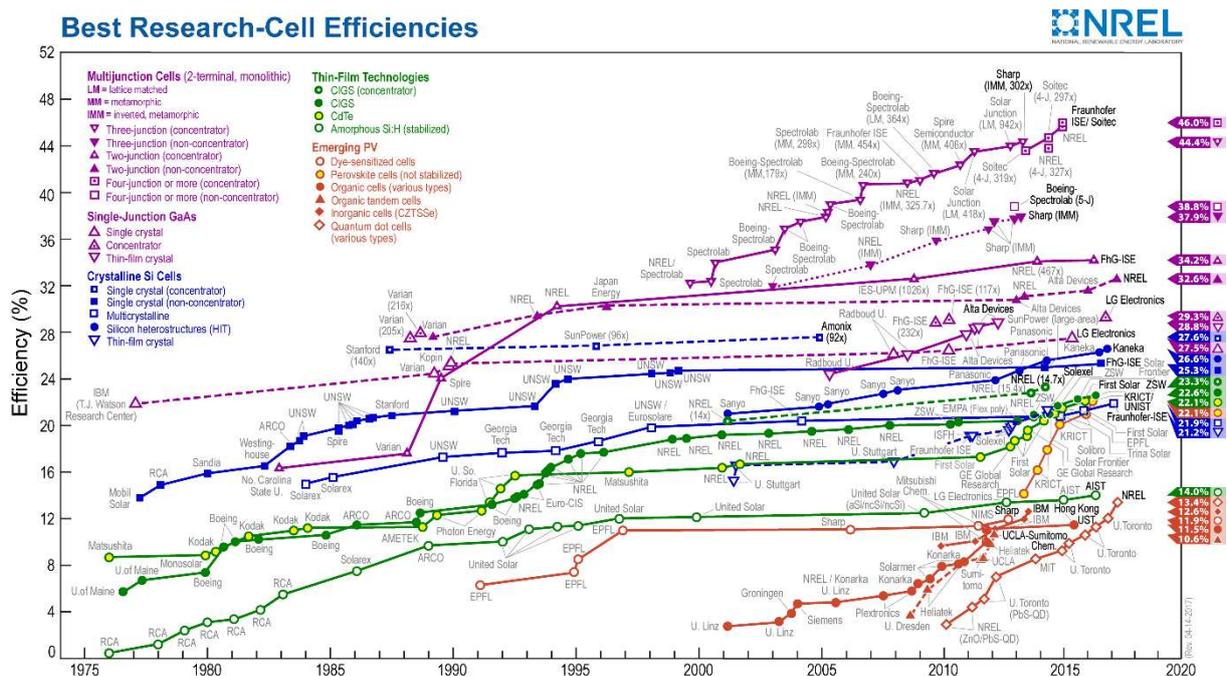


Figure 4 : Efficacités photovoltaïques obtenues au cours des 40 dernières années.

C. Les cellules photovoltaïques organiques

1. Généralités

La première cellule photovoltaïque organique était basée sur le polyacétylène et fut publiée en 1982 par Weinberger *et al.*⁴. A partir de ces résultats, Glenis *et al.* utilisèrent des

polythiophènes à la place des acétylènes mais les rendements obtenus restaient faibles de l'ordre de 0,1 %⁵. Le groupe de Tang publia pour la première fois une cellule solaire avec une couche active (CA) composée de deux matériaux organiques différents, la phtalocyanine de cuivre (CuPc) (un donneur d'électrons) et un dérivé du pérylène benzimidazole (PV) (un accepteur d'électrons), et ils obtinrent un rendement record de 1 %⁶. Cette CA est obtenue par évaporation successive des différents composés organiques afin d'obtenir une bicouche (Figure 5). Bien que cette méthode offre de bonnes performances, elle possède un désavantage. Afin de comprendre le point faible de cette structure, il faut imaginer la formation et la dissociation d'un exciton dans la CA (nous reviendrons plus amplement sur le fonctionnement d'une cellule solaire organique dans le chapitre 3). Lorsqu'un exciton est créé dans la couche de CuPc, celui-ci ne pourra se dissocier que lorsqu'il rencontrera la couche de PV mais un exciton ne possède qu'une durée de vie de l'ordre de 10 ns. Cela signifie que seuls les excitons proches de l'interface donneur/accepteur pourront se dissocier afin de créer un courant alors que tous les autres se recombineront et ne produiront pas de courant. La faible efficacité de ce type de structure est donc due à l'infime quantité de photons absorbés qui vont pouvoir créer un courant.

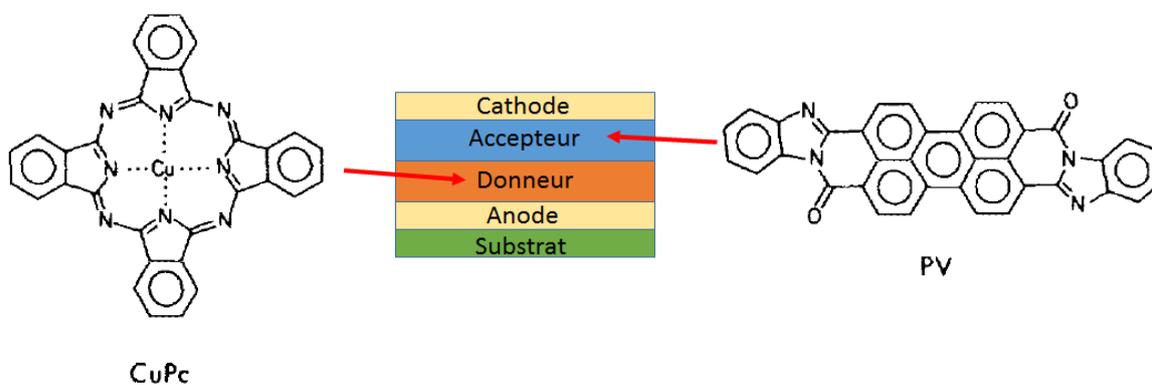


Figure 5 : Représentation d'une cellule solaire de Tang composée d'une bicouche du donneur phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de l'accepteur pérylène benzimidazole (PV)⁶.

En 1991, le groupe d'Hiramoto⁷ reprend le concept de Tang, en utilisant dans ce cas une phtalocyanine (H₂Pc) et un dérivé pérylène diimide (Me-PTC). Il compare une CA en bicouche à une nouvelle structure de CA : l'hétérojonction en volume ou Bulk HeteroJunction (BHJ) (Figure 6). Dans ce cas la couche active est constituée de trois couches différentes. Au-

dessus de l'anode, est tout d'abord évaporée une couche de Me-PTC. Ensuite, à l'aide d'une coévaporation de Me-PTC et de H₂Pc, la couche centrale est obtenue. Enfin, une couche de H₂Pc est évaporée afin de recouvrir le tout. La couche centrale possède un réseau interpénétré de chacune des molécules et constitue une avancée majeure en photovoltaïque organique. Dans cette configuration, les excitons créés ont une probabilité plus élevée de se dissocier par rapport à la bicouche ce qui leur a permis d'obtenir un rendement de 0,7 %.

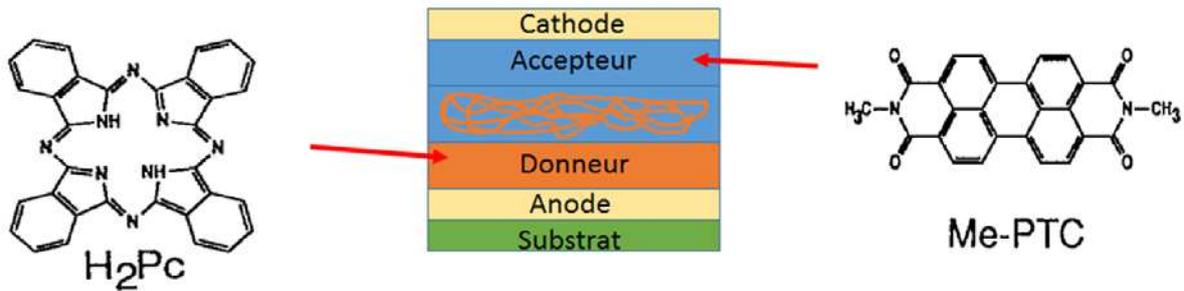


Figure 6 : Représentation de la cellule avec la BHJ publiée par le groupe d'Hiramoto⁷.

Ce concept plus efficace a été largement étudié et amélioré au fur à mesure des années. Aujourd'hui, beaucoup de couches actives sont réalisées par dissolution d'un accepteur et d'un donneur dans un solvant que l'on peut déposer ensuite sur le substrat de différentes manières. Afin d'extraire le maximum de charges, il est nécessaire d'obtenir des domaines de chacune des molécules de l'ordre de 10 nm tout en ayant des chemins de percolations pour la collecte des charges.

De nos jours, le principal matériau accepteur utilisé reste le fullerène et ses dérivés, malgré l'émergence de nouveaux accepteurs prometteurs⁸⁻⁹. Pour les matériaux donneurs, les polymères offrant des propriétés filmogènes sont très intéressants, la communauté scientifique a concentré ses efforts sur la synthèse de nombreux polymères donneurs. Un des plus connus, et largement étudié, est le P3HT. En BHJ avec du PC₆₁BM (un dérivé du fullerène), ce polymère permet d'obtenir une efficacité moyenne de 3,5 %¹⁰. Cependant, il a une absorption lumineuse limitée. C'est pourquoi les polymères donneurs à faible bande interdite ont été développés¹¹⁻¹². Ces polymères sont capables d'absorber la lumière ayant une longueur d'onde supérieure à 600 nm et peuvent permettre d'atteindre des performances supérieures à 13 %⁹. Bien que les polymères aient de bonnes propriétés filmogènes, il est difficile au niveau de la synthèse chimique d'assurer une reproductibilité d'un lot à un autre. La dispersité, la masse molaire ou encore le taux d'impuretés seront différents lors de chaque nouveau lot. C'est pourquoi certains groupes de recherche ont focalisé leurs efforts sur la synthèse de

petites molécules donneuses ou acceptrices d'électrons. Ces matériaux contrairement aux polymères peuvent être produits en assurant une bonne reproductibilité.

2. Stabilité d'une cellule solaire

Les rendements des cellules solaires organiques ont beaucoup augmenté ces dernières décennies. Cependant, la stabilisation de ces cellules solaires est essentielle afin de pouvoir les produire industriellement. Il existe de nombreux types de dégradation, dus à la grande diversité des matériaux utilisés ainsi qu'aux différentes structures des dispositifs.

a. Stabilité photochimique du donneur d'électrons

Sous illumination, une réaction photochimique peut être activée et des liaisons dans le cœur pi-conjugué peuvent être rompues. Les propriétés optoélectroniques des molécules sont alors modifiées et les performances des dispositifs diminuent. Chambon *et al.* ont étudié la dégradation d'un dérivé polyphénylène vinylène (PPV), le MDMO-PPV (Figure 7), grâce à un suivi par spectroscopie d'absorption IR et UV-visible¹³. Ils ont montré que sous illumination sous air, il y a une oxydation des doubles liaisons du MDMO-PPV.

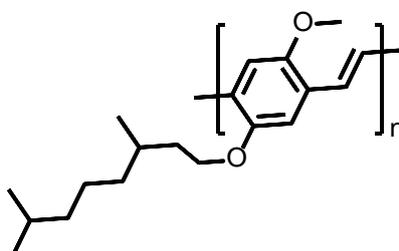


Figure 7 : MDMO-PPV

Manceau *et al.* ont étudié la photo-oxydation de plusieurs polymères à faible bande interdite¹⁴. La comparaison des données obtenues sur 25 polymères a permis d'établir cinq règles sur la stabilité du polymère en fonction de sa structure chimique :

1. L'utilisation de doubles liaisons exocycliques dans la structure du polymère réduit sa stabilité (ex : MEH-PPV, MDMO-PPV).
2. Les groupements comportant un carbone quaternaire sont facilement oxydables (fluorène, cyclopentadithiophène).
3. La présence de liaisons faibles de carbone (C-O, C-N) limite la stabilité.

4. La présence de chaînes latérales joue dans la dégradation des polymères conjugués.
5. Les unités aromatiques polycycliques montrent généralement une bonne stabilité photochimique.

De Jong *et al.* ont étudié la stabilité thermique de l'interface ITO/ PEDOT-PSS¹⁵. Le PEDOT-PSS est utilisé comme inter-couche injecteur de trou afin d'améliorer le transport des trous vers l'électrode d'ITO. Il permet aussi d'avoir une plus faible rugosité de la surface et permet donc une meilleure interface CA/Anode. Au cours d'un traitement thermique de 2500 heures à 100°C sous atmosphère inerte, le taux d'indium dans la couche PEDOT-PSS passe de 0,02 % à 0,2 %. Après quelques jours stockés à l'air, la concentration d'indium dans la couche de PEDOT-PSS atteint une concentration de 1,2 %. Cela serait dû à la forte acidité du PEDOT-PSS.

De nombreuses recherches ont été développées pour améliorer la durée de vie des dispositifs. La couche de PEDOT-PSS peut être remplacée par un oxyde métallique comme le NiO¹⁶, V₂O₅¹⁷, MoO₃¹⁸ afin d'augmenter la stabilité des dispositifs.

Une solution apportée à la photo-oxydation de l'électrode métallique est la fabrication de cellules inverses. De cette manière, en inversant la polarité de la cellule, les électrons sont extraits par l'ITO et les trous par l'électrode métallique. Les métaux utilisés dans ce cas améliorent sensiblement la stabilité du dispositif en présence d'air¹⁹⁻²⁰. Une autre solution pour prévenir l'oxydation et la photo-oxydation des couches des cellules solaires organiques est l'utilisation de films protecteurs déposés autour de la cellule solaire afin de la rendre imperméable à l'atmosphère ambiante, on parle d'encapsulation.

b. Stabilité thermique de la ségrégation de phase du P3HT:PC₆₁BM

En condition d'utilisation, l'absorption de la lumière solaire par une cellule solaire organique provoque une élévation de la température du dispositif. Or, la ségrégation de phase entre le P3HT et le PC₆₁BM n'est pas stable et évolue avec cet apport d'énergie thermique, ce qui a pour conséquence de détériorer la cellule plus rapidement.

On peut observer (Figure 8) le suivi par microscopie optique d'un traitement thermique à 150°C d'une couche active à base de P3HT:PC₆₁BM. Cette étude a été réalisée par Wantz *et al.*²¹⁻²². Après le dépôt du film, la morphologie optimale entre le P3HT et le PC₆₁BM présente un réseau de fibres de P3HT interconnectées. On remarque l'apparition d'agglomérats de l'ordre du micron après cinq heures de traitement. Après 24 heures de

traitement continu, ces agglomérats croissent encore jusqu'à déstructurer complètement le film. Cette problématique correspond à la diffusion du PC₆₁BM dans la couche active jusqu'à cristallisation sous apport d'énergie thermique.

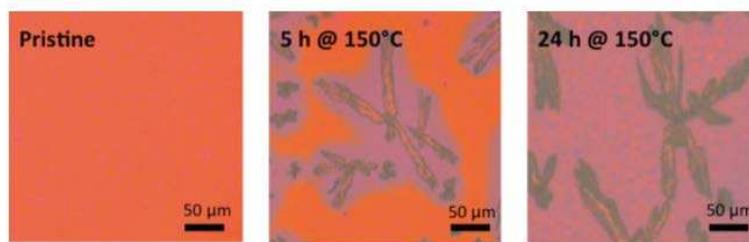


Figure 8 : Images par microscopie optique d'une couche de P3HT:PCBM avant et après un recuit à 150°C pendant 5h et 24h²¹⁻²².

En effet, Campoy *et al.* ont, d'une part, pu déterminer par spectroscopie Raman la composition moléculaire de ces agglomérats et, d'autre part, qu'il y existait une diffusion verticale et horizontale du PC₆₁BM²³. Dans cette étude, une source lumineuse monochromatique à 325 nm a été utilisée. Cette longueur d'onde correspond à la gamme d'absorption du PC₆₁BM. L'analyse a été réalisée sur deux points de la couche active : sur une région uniforme du film (entourée par un cercle noir) et sur un agglomérat de PCBM (cercle vert). Les intensités mesurées permettent de confirmer la présence de domaines riches en PCBM dans l'agglomérat (Figure 9).

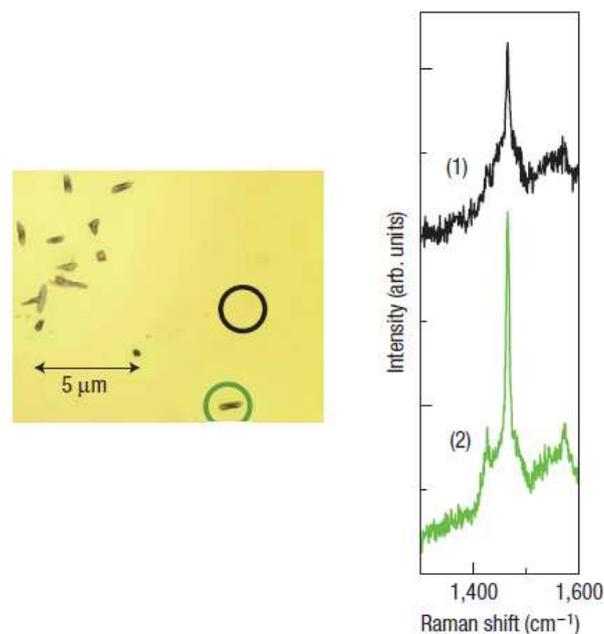


Figure 9 : Observation d'un agrégat de PCBM par spectroscopie Raman²³.

c. Autres cas de diffusion du PCBM

La diffusion et la cristallisation des molécules de PCBM lors du vieillissement thermique apparaissent également dans d'autres systèmes polymère/fullerène. Les premières observations d'une micro-cristallisation du PCBM ont été faites sur le mélange MDMO-PPV:PC₆₁BM en 2004²⁴. Dans leurs travaux, Yang *et al.* ont étudié les changements de phase entre ces matériaux dans une gamme de température comprise en 60°C et 120°C et montrent l'apparition de cristaux de PC₆₁BM.

Wang *et al.* ont étudié l'évolution morphologique d'une couche photo-active à base de poly[N-9'-hepta-decanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT):PC₇₁BM²⁵. Dans cette étude, un traitement thermique de 1h a été réalisé sur un film déposé sur un substrat Si/SiO_x. C'est à partir d'un recuit à 155°C pendant 1h que des cristaux de PC₇₁BM apparaissent (Figure 10).

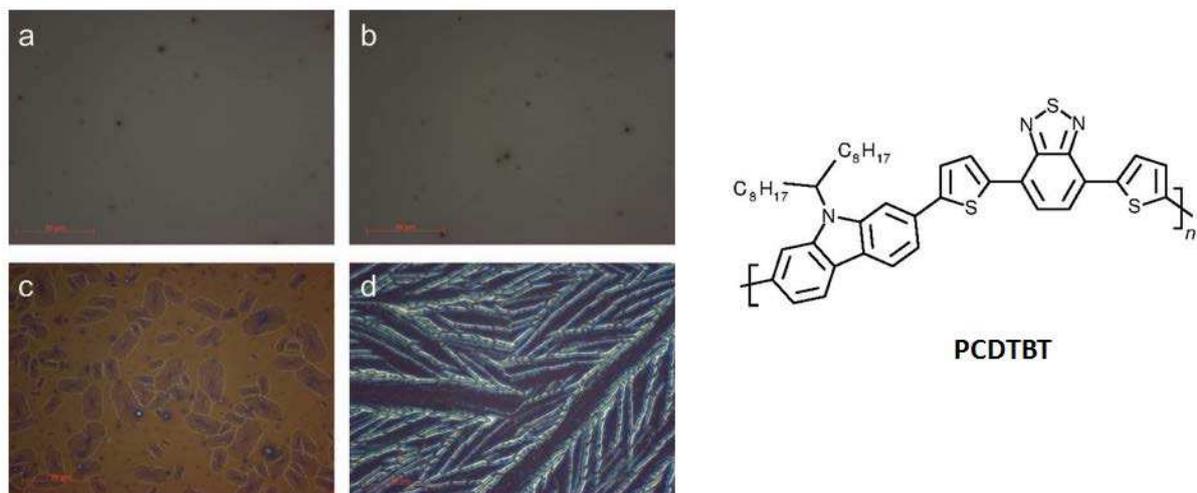


Figure 10 : Images de microscope optique d'un film de PCDTBT: PC₇₁BM sur un substrat de Si/SiO_x. a) sans traitement, ou recuit pendant 1h à b) 130°C, c) 155°C, d) 200°C²⁵.

3. Stabilisation de la ségrégation de phase par réticulation

La réticulation consiste à lier des molécules entre elles par des ponts ou des liaisons chimiques sous l'action d'une irradiation, d'un traitement thermique ou chimique. L'objectif est d'utiliser ce type de molécules afin de stabiliser la morphologie de la couche active d'une cellule solaire organique. La Figure 11 schématise les différentes stratégies envisageables. La réticulation peut s'effectuer entre donneurs (D-D), entre donneurs et accepteurs (D-A) ou entre accepteurs (A-A).

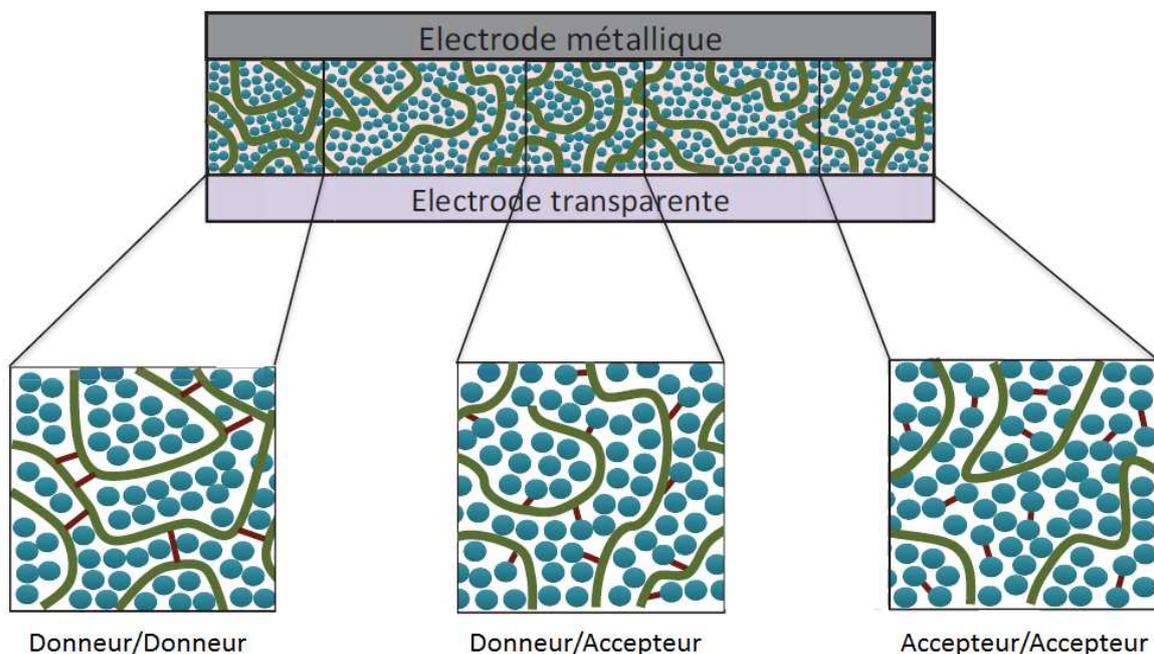


Figure 11 : Les 3 approches possibles de réticulation afin de stabiliser la morphologie de la couche active²¹.

La Figure 12 reprend les différentes fonctions réticulables utilisées et reportées jusqu'à aujourd'hui dans la littérature dans le domaine du photovoltaïque organique²¹. Le choix de la fonction réticulable et la méthode d'activation de celle-ci doivent être compatibles avec le dispositif. Pour exemple, les fonctions alkoxy silane²⁶⁻²⁷ nécessitent une activation en présence d'acide, de base ou de fluorure. Les groupements époxydes²⁸ et oxétanes²⁹ ont aussi besoin, comme catalyseur, d'un acide ou d'un photo-initiateur. D'autres processus sont initiés par une exposition à des rayons UVs à différentes longueurs d'onde comme les fonctions bromure³⁰, azoture³¹ ou anthracène³². Les groupements azotures peuvent également être activés grâce à un traitement thermique³³ comme les fonctions alcène³⁴, diacétylène³⁵ ou styrène³⁶. Dans tous les cas, les stimuli utilisés pour l'activation de la réticulation doivent être compatibles avec les procédés de fabrication des cellules solaires sans dégrader les différentes couches.

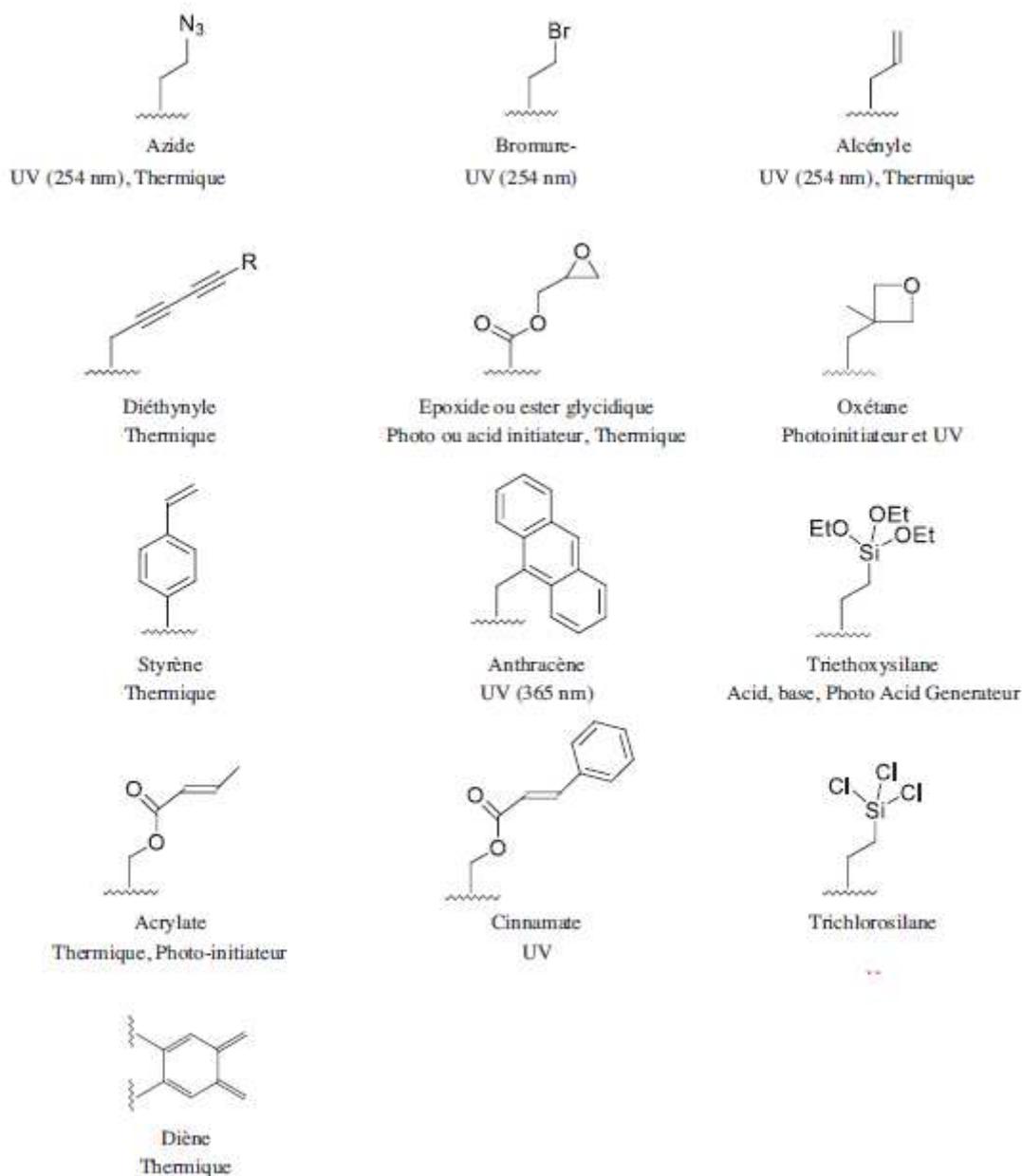


Figure 12 : Fonctions réticulables reportées dans la littérature des semi-conducteurs organiques : azoture³¹, bromure³⁰, alcène³⁴, diacétylène³⁵, époxyde²⁸, oxétane²⁹, styrène³⁶, anthracène³², triéthoxysilane²⁶⁻²⁷, acrylate³⁷, cinnamate³⁸, trichlorosilane³⁹ et diène⁴⁰.

a. Approche donneur-donneur

Dans l'approche donneur-donneur, les fonctions réticulables sont généralement attachées aux chaînes latérales. L'idée est de développer un réseau réticulé avec un maillage assez fin pour limiter la diffusion du PCBM dans la couche active. La Figure 13 montre des exemples de polymères fonctionnalisés sur les chaînes latérales.

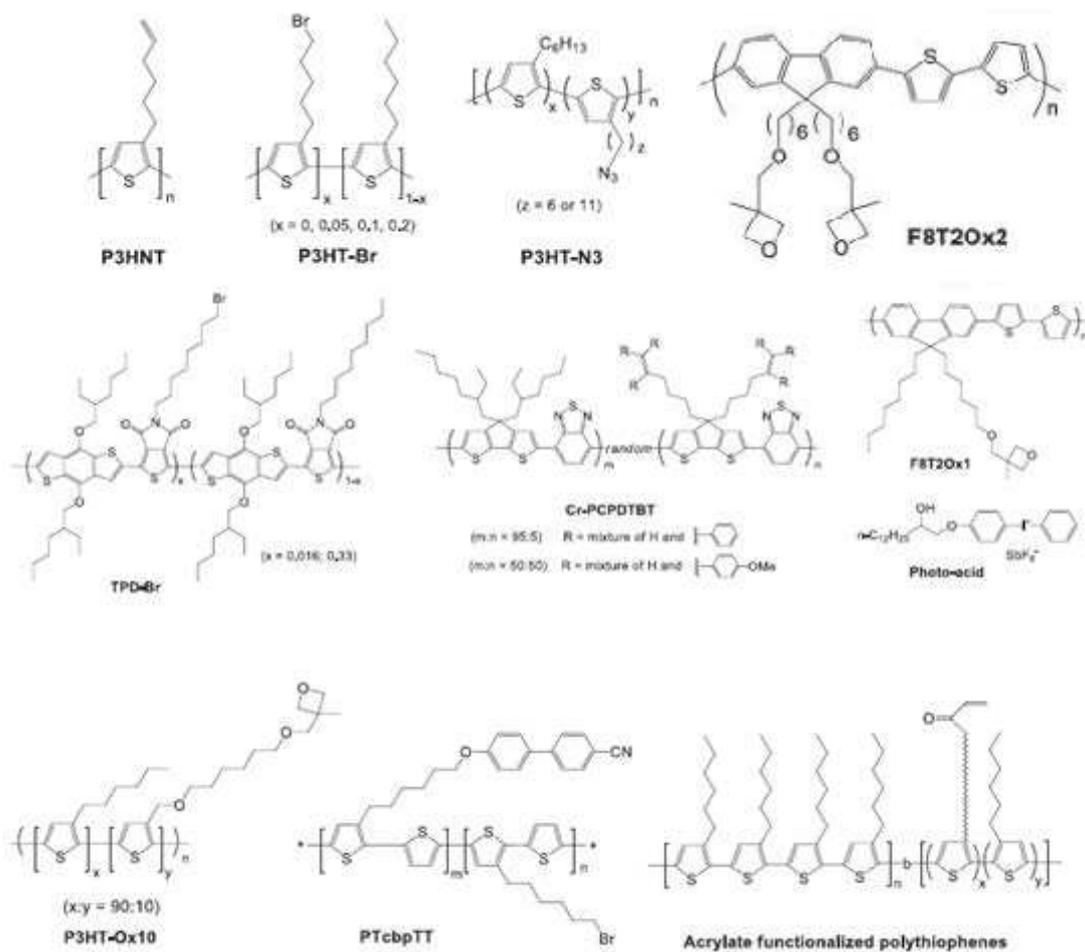


Figure 13 : Exemples de plusieurs polymères fonctionnalisés sur la chaîne latérale : P3HNT⁴¹, P3HT-Br⁴², P3HT-N3⁴³, F8T2Ox2²⁹, TPD-Br³⁰, Cr-PCPDTBT³⁴, F8T2Ox1⁴⁴, P3HT-Ox10⁴⁵, PTcbpTT⁴⁶ 38 et polythiophène fonctionnalisé par des acrylates³⁷.

L'une des premières démonstrations d'une réticulation entre polymères a été décrite par Miyanishi *et al.*⁴¹. L'utilisation d'un groupe alcène sur la chaîne latérale du P3HT (P3HNT) permet de diminuer le nombre de cristaux de PC₆₁BM dans la couche active après dix heures de traitement thermique à 150°C, par rapport à un film de P3HT:PC₆₁BM ayant subi le même traitement (Figure 14). La réticulation est activée thermiquement à une température de 150 °C et est confirmée par des tests de solubilité dans le chloroforme. Les rendements passent de 3 % à 1,7 % pour le P3HNT et de 3 % à 1 % pour le P3HT.

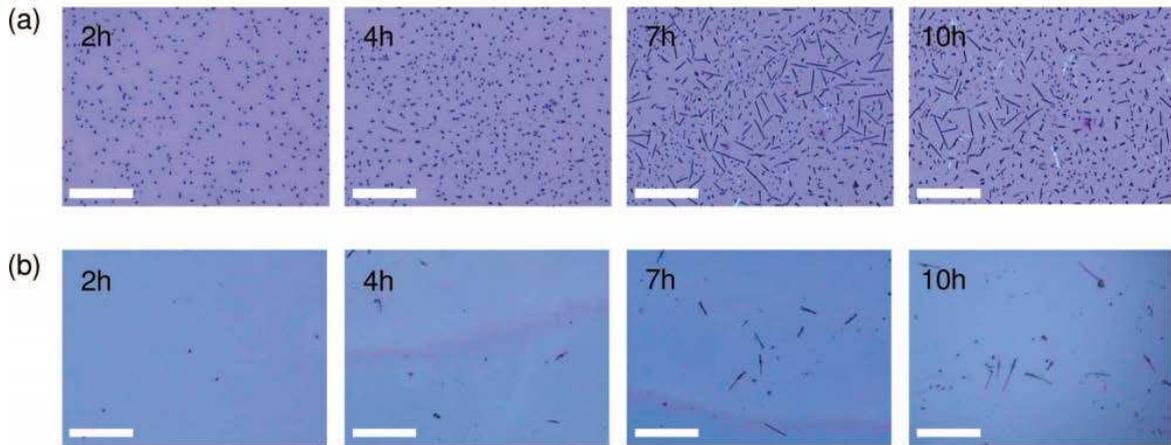


Figure 14 : Images de microscopie optique de films de a) P3HT:PCBM, b) P3HNT:PCBM après des recuits thermiques à 150°C.⁴¹

Kim *et al.*⁴² réalisent une étude sur un P3HT possédant un atome de brome sur sa chaîne latérale. La réticulation du P3HT-Br est activée par une exposition aux rayons ultraviolets de 254 nm et est confirmée par des tests de solubilisation dans le chlorobenzène. Cette réticulation empêche la cristallisation du PCBM au cours d'un traitement thermique à 150°C. En conséquence, les rendements photovoltaïques sont lors d'une exposition aux UVs (Figure 15).

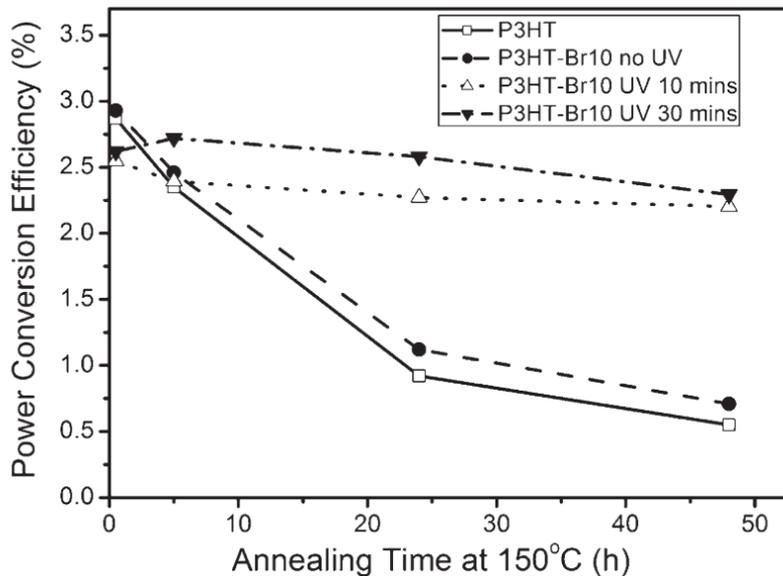


Figure 15 : Performances du P3HT et P3HT-Br dans des dispositifs recuit à 150°C en fonction du temps.⁴²

Une étude a été réalisée par Chen *et al.*⁴⁷ où des fonctions réticulantes vinyloxy, bromures ou azotures ont été greffées sur un polymère à faible bande interdite, le poly[benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophène-alt-thiéo[3,4-b]-thiophène] (PBT) pour fournir trois polymères réticulables. Les cellules solaires fabriquées à partir de chacun de ces polymères ont des rendements proches de l'ordre de 2,6 %. Par contre, les cellules solaires à base de PBT-Br sont thermiquement plus stables que celles à base de PBT-vinyle et PBT-N₃ (Figure 16). Cette étude montre qu'en fonction du groupement réticulant utilisé, la stabilité thermique est différente.

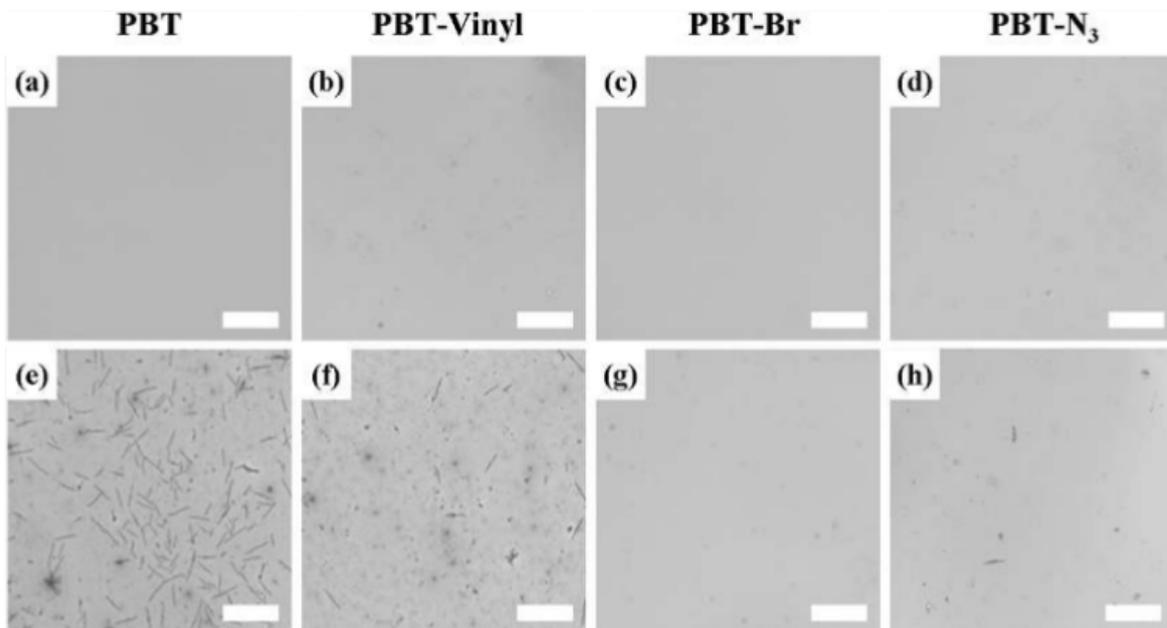


Figure 16 : Images de microscope optique de quatre films formés d'un mélange des polymères réticulables différents et de PCBM (a-d) avant et (e-h) après un recuit à 150°C pendant 12h.⁴⁷

Dans les différents exemples, non exhaustifs, mentionnés dans cette section, la réticulation permet de freiner la diffusion et donc la cristallisation du PCBM. En conséquence, une augmentation de la stabilité thermique des dispositifs a été observée.

b. Approche donneur-accepteur

La première étude de réticulation basée sur la fonction azoture a été publiée par Murray *et al.*⁴³. Dans cette étude, ils ont effectué la synthèse d'un polythiophène portant une fonction azoture sur une de ses chaînes alkyles latérales. L'activation de la réticulation se fait de façon thermique en chauffant à 200°C pendant 30 min sous vide. Il a été montré par

Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) que la fonction azoture se décompose à partir de 185°C. Ils ont obtenu un film insoluble dans le chloroforme à partir d'un ratio hexyle/azoture 9 pour 1 (Figure 17).

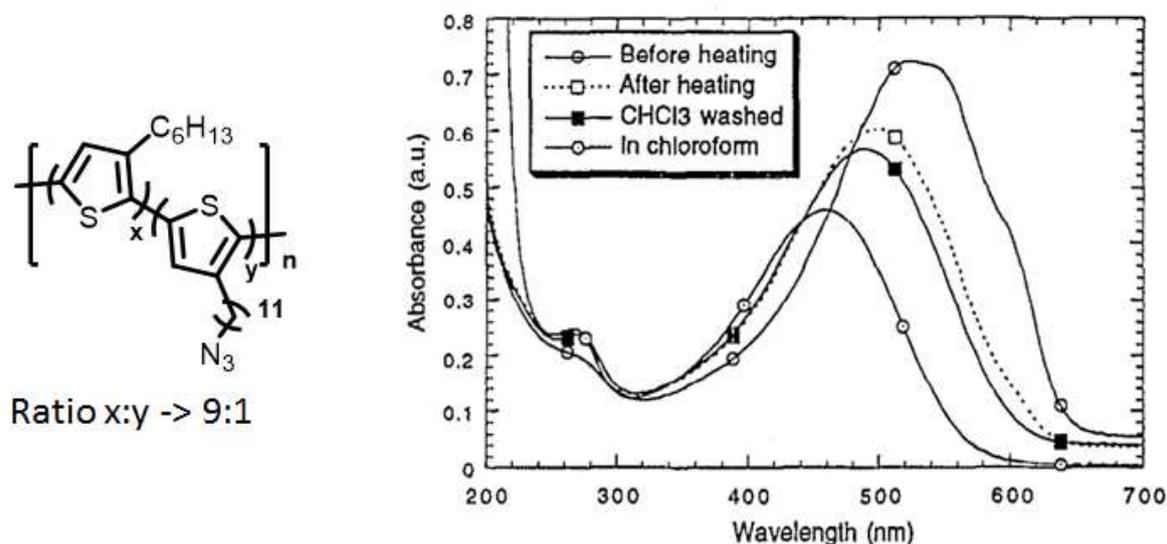


Figure 17 : A gauche structure du polymère synthétisé. A droite le spectre UV-Visible du polymère en film, après réticulation, après lavage et en solution⁴³.

Dans l'exemple ci-dessus, la fonction azoture se décompose à haute température (>185°C) en une molécule de diazote et un nitrène réactif. Ce radical nitrène peut alors réagir sur les chaînes alkyles des polymères⁴⁸. A plus basse température (150°C), il a été montré par Gholamkhash *et al.* que les fonctions azotures peuvent réagir, sans décomposition, sur le PC₆₁BM par une réaction de cycloaddition⁴⁹ (Figure 18).

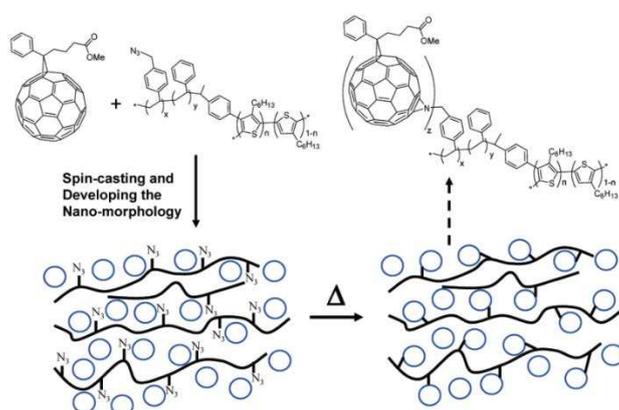


Figure 18 : Schéma montrant la réaction de la fonction azoture sur le PC₆₁BM⁴⁹.

Dans cette étude, une série de copolymères de P3HT post-fonctionnalisés, portant seulement 1 % de fonctions azotures, a été synthétisée. Un traitement d'une heure à 150°C permet d'éviter la croissance des cristaux de PCBM (Figure 19).

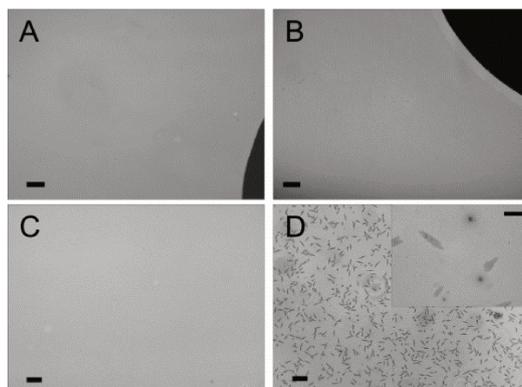


Figure 19 : Image de microscopie optique du P3HT-N₃/PCBM avant (A) et après (B) un traitement de 1h à 150°C et du P3HT/PCBM avant (C) et après (D) le même traitement thermique⁴⁹.

c. Approche accepteur-accepteur

Nous retrouvons dans la littérature plusieurs exemples de dérivés du fullerène fonctionnalisés pour stabiliser thermiquement la couche active des cellules solaires organiques²¹ (Figure 20).

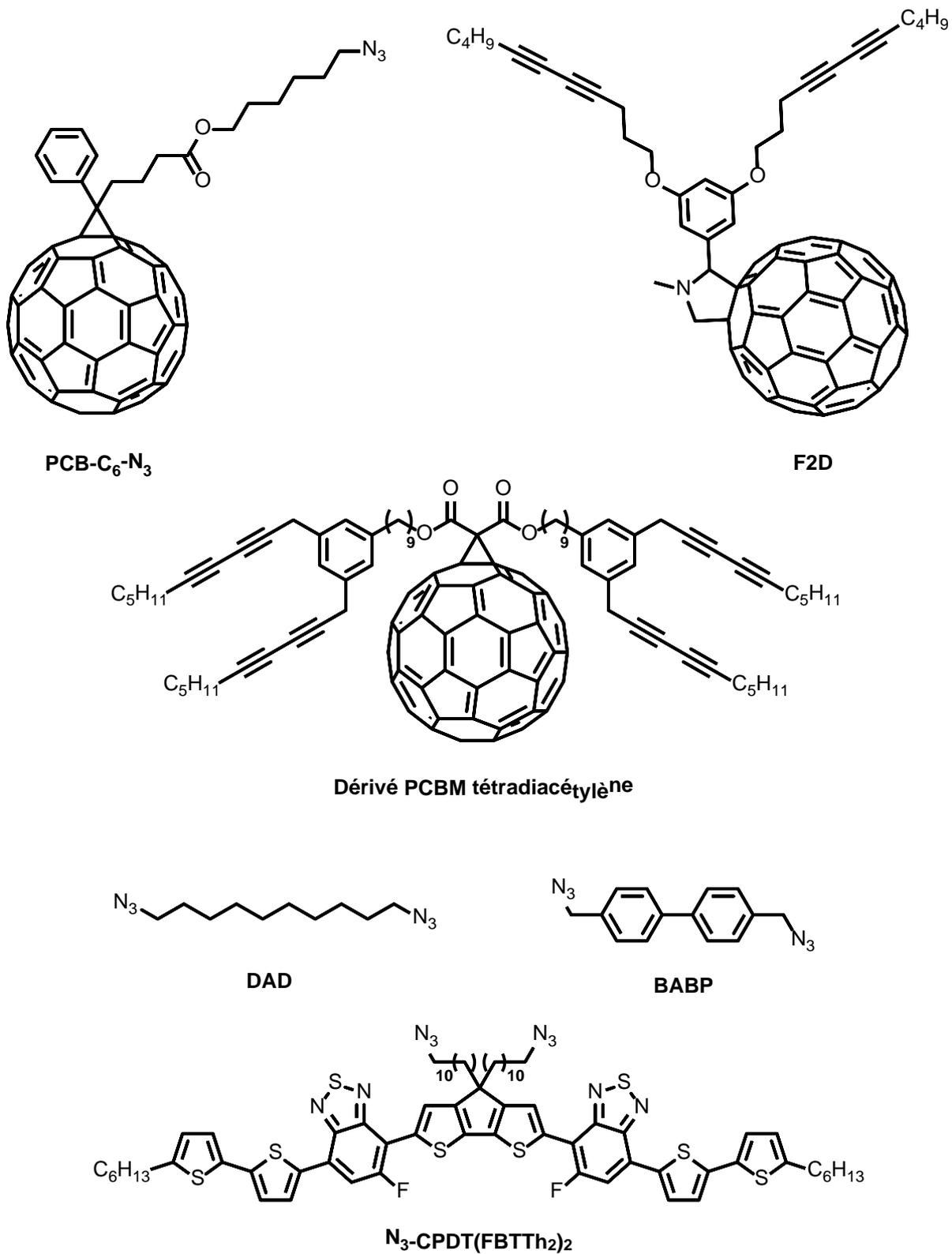


Figure 20 : Molécules réticulables permettant une stabilisation de la morphologie de la couche active fonctionnalisées par les fonctions diacétylène^{35, 50} et azoture^{22, 33, 51-52}.

Markov *et al.*⁵⁰ ont effectué la synthèse d'un dérivé de fullerène possédant deux fonctions diacétylènes (F2D). Il avait été remarqué que lors de la fabrication d'une bicouche d'un dérivé PPV et de C₆₀, les molécules de C₆₀ évaporées diffusent dans la couche de polymère. Cette diffusion provoque une fausse estimation de la longueur de diffusion de l'exciton. Les molécules de F2D polymérisent sous traitement thermique pour former une couche figée d'accepteurs d'électrons permettant, ainsi, d'obtenir une diffusion d'excitons d'une longueur d'environ 5 nm. Un autre dérivé du fullerène composé de 4 fonctions diacétylène a été synthétisé par Nierengarten *et al.*³⁵. L'étude de la morphologie d'un film composé de cet accepteur et de MDMO-PPV, traité pendant 2 heures à 100°C, montre que la polymérisation du dérivé du fullerène fonctionnalisé permet de stabiliser la morphologie de la couche.

L'utilisation d'additif permet, également, la réticulation des molécules de PCBM entre elles. Derue *et al.* ont montré l'utilité d'utiliser des additifs bis-azoture n'ayant pas de rôle dans le transfert de charge d'une cellule solaire^{22, 52} (Figure 20). Ils ont montré qu'en utilisant un additif bis-azoture, le 4,4'-bis(azidométhyl)-1,1'-biphényle (BABP)²², il était possible de réticuler la couche active dans des conditions douces (80°C), permettant ainsi d'éviter toutes diffusions éventuelles du PCBM avant réticulation. Dans une autre étude⁵², le 1,10-diazidodécane (DAD) est utilisé comme un additif au solvant permettant ainsi de contrôler la morphologie de la couche active⁵². La stabilité des cellules mise en forme a été comparée avec un additif très utilisé dans la littérature : le 1,8-octanedithiol (ODT). Sans traitement thermique, les cellules solaires organiques permettent d'obtenir respectivement avec l'ODT et le DAD des rendements de 2,8 % et 1,9 %. Après un recuit thermique à 150°C pendant 24h, les performances des cellules à base d'ODT chutent drastiquement à 0,2 % cela est dû à la séparation des microphases entre le P3HT et le PCBM. Mais, au contraire, dans le cas du DAD, il y a une stabilisation des performances, grâce à la réticulation, qui permet d'obtenir des rendements de 2,5 %. Dans les deux études présentées précédemment, Derue *et al.* ont démontré que figer la couche active avec des réactifs stables était possible permettant ainsi une stabilisation des cellules solaires mises en forme.

Diacon *et al.*⁵¹ sont parvenus à effectuer la synthèse d'un dérivé du PCBM portant une fonction azoture (PCB-C₆-N₃). Après un traitement thermique à 150°C pendant 24h, la couche active incorporant le PCBM azoture montre un PCE de 2,8 % tandis que dispositif P3HT/PCBM possède un rendement plus faible de 1,4 %.

Très récemment, Awada *et al.*³³ ont synthétisé un donneur à faible bande interdite fonctionnalisé par deux groupements azotures, le N₃-CPDT(FBTTh₂)₂ (Figure 20). Ce dernier,

possédant une large bande d'absorption, a été utilisé en tant qu'additif dans un mélange P3HT/PCBM. Contrairement à d'autres additifs, il permet la stabilisation du PCE à 100 % après traitement thermique. En effet, la chute de rendement, due à la désorganisation de la couche active par la présence de l'additif, est compensée par la participation de l'additif à la conversion photovoltaïque (Figure 21).

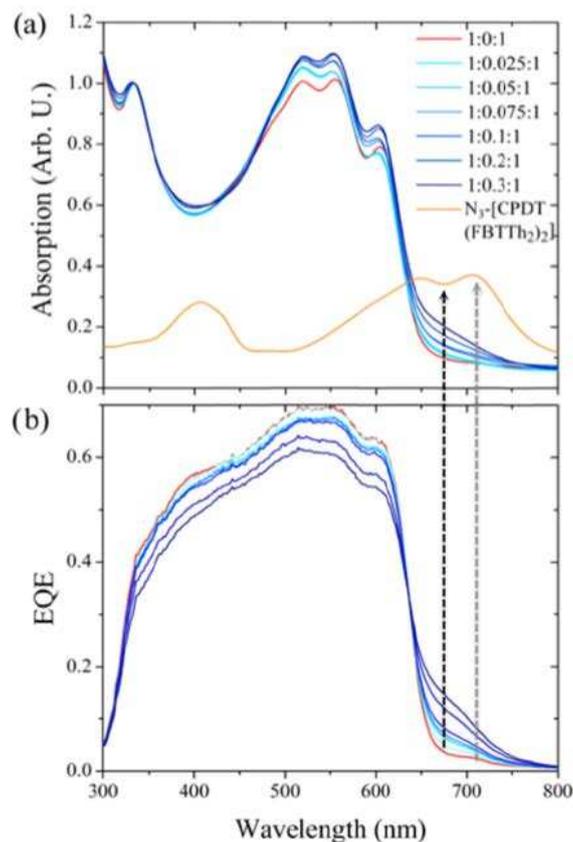


Figure 21 : Evolution de l'absorption UV-visible d'un film fin (a) ; et de l'EQE (b) pour différents ratios de N_3 -CPDT(FBTTh₂)₂ après réticulation³³.

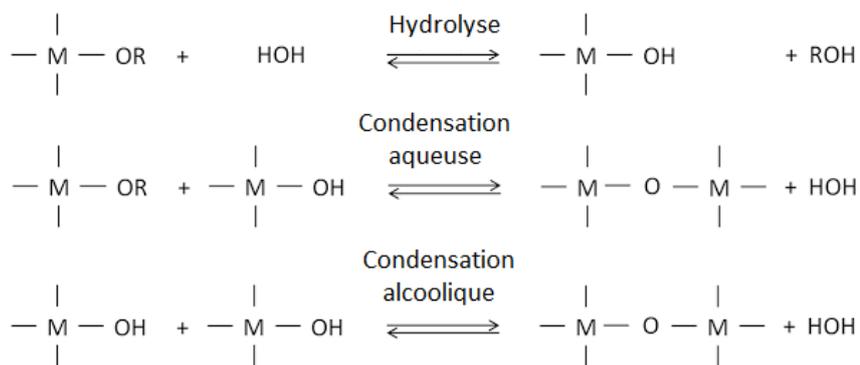
Dans ce contexte, notre objectif a été de définir un groupement capable d'aborder les trois approches D-D, D-A, A-A. Pour cela, notre attention s'est portée sur la fonction triéthoxysilane capable, lorsqu'elle est en présence d'un catalyseur, de subir une hydrolyse-condensation. Cette étape permet de créer un réseau hybride tridimensionnel appelé silsesquioxane ou encore silice hybride. Cette fonction pourra être greffée sur le donneur, l'accepteur ou les deux candidats de la couche active. Dans ce cas, nous effectuerons la synthèse de précurseur de silsesquioxane donneur ou accepteur, ainsi que leurs homologues

non silylés. Nous mettrons en forme la BHJ pour, ensuite, réaliser la formation du réseau hybride.

D. Le procédé sol-gel

1. Introduction

La chimie sol-gel a commencé à se développer dans les années soixante. Un nouveau domaine dans la science des matériaux a été découvert lorsque celle-ci a été appliquée au silicium. Elle a ouvert la voie à la synthèse des oxydes métalliques solides dans des conditions douces par hydrolyse puis condensation à partir d'alcooates métalliques⁵³. Cela a permis de nouvelles approches dans la synthèse de verres et de céramiques dans des conditions beaucoup moins dures⁵⁴⁻⁵⁵. La silice est produite par une simple hydrolyse-condensation d'un précurseur alcoxyde pour former un réseau covalent tridimensionnel dont les propriétés dépendent des conditions de réaction telle que l'alcoxyde lui-même, l'additif, le catalyseur, le solvant etc. (Figure 22) ;



H⁺, B⁻ et F⁻ peuvent être utilisés comme catalyseur afin d'accélérer le procédé sol-gel

Figure 22 : Principe de l'hydrolyse et condensation du procédé sol-gel

2. Les silices mésoporeuses

Les matériaux mésoporeux présentent de nombreuses applications comme la séparation, la nanotechnologie, le stockage, la catalyse, la délivrance de médicaments contrôlée et la détection. Le développement de ces matériaux poreux a été étudié, de plus en plus, au cours de ces dernières décennies. Pour répondre à ces applications, il est nécessaire de préparer des matériaux poreux de manière contrôlée afin de pouvoir obtenir des pores de tailles et de distributions déterminés. De nombreux solides mésoporeux, montrant une structure poreuse ordonnée, ayant des pores de différentes tailles avec des surfaces spécifiques

élevées, de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ont été décrits⁵⁶. Les premières synthèses de silices mésoporeuses ordonnées ont été effectuées au début des années 90s. En 1990, Yanagisawa *et al.*⁵⁷ ont réalisé la synthèse d'un matériau mésoporeux à partir d'un complexe d'alkyltriméthylammonium-Kanemite. Après calcination du complexe, ils obtiennent un réseau tridimensionnel de silice possédant des micropores de 2-4 nanomètres avec une surface spécifique de $900 \text{ m}^2/\text{g}$. En 1991 et 1992, le groupe de Beck reporte la synthèse d'un solide mésoporeux, le MCM-41, à partir de la calcination de gels d'aluminosilicates en présence de tensioactifs dont la taille des pores dépend du choix du tensioactif, des additifs ainsi que les conditions de réactions⁵⁸⁻⁶⁰.

La synthèse de ces matériaux implique l'utilisation d'un agent structurant : un tensioactif qui peut être cationique ou neutre. Celui-ci va alors former des agrégats qui vont interagir avec les précurseurs de silicate afin de diriger la condensation vers un solide ordonné contenant toujours le tensioactif. L'élimination du tensioactif se fait, alors, par extraction ou calcination pour ainsi conduire aux matériaux mésoporeux (Figure 23).

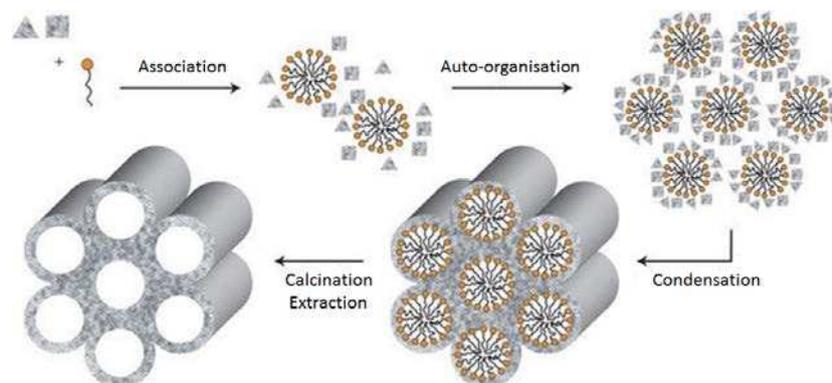


Figure 23 : Synthèse dirigée de silice mésoporeuse.

L'utilisation de différents tensioactifs et de conditions de réactions variées a permis la préparation de nombreux silicates mésoporeux, tels que le MCM-41 avec une structure de pores hexagonale, et cubique pour le MCM-48 et lamellaire pour le MCM-50 (Figure 24).



Figure 24 : Exemple de différentes silices mésoporeuses.

3. Les organosilices

La chimie sol-gel a été élargie aux précurseurs d'organosilices en 1989. L'hydrolyse-condensation du procédé sol-gel, de molécules organiques fonctionnalisées par deux ou plusieurs groupes $\text{Si}(\text{OR})_3$ ⁶¹⁻⁶³, conduit à des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de silice (Figure 25). Leur composition, associant des sous-structures organiques et des unités de siloxanes, est définie au niveau moléculaire. Des entités organiques d'une grande variété ont été introduites, et des matériaux divers contenant des sous-structures organiques et des unités silicates ont été rapportés⁶²⁻⁶⁶.

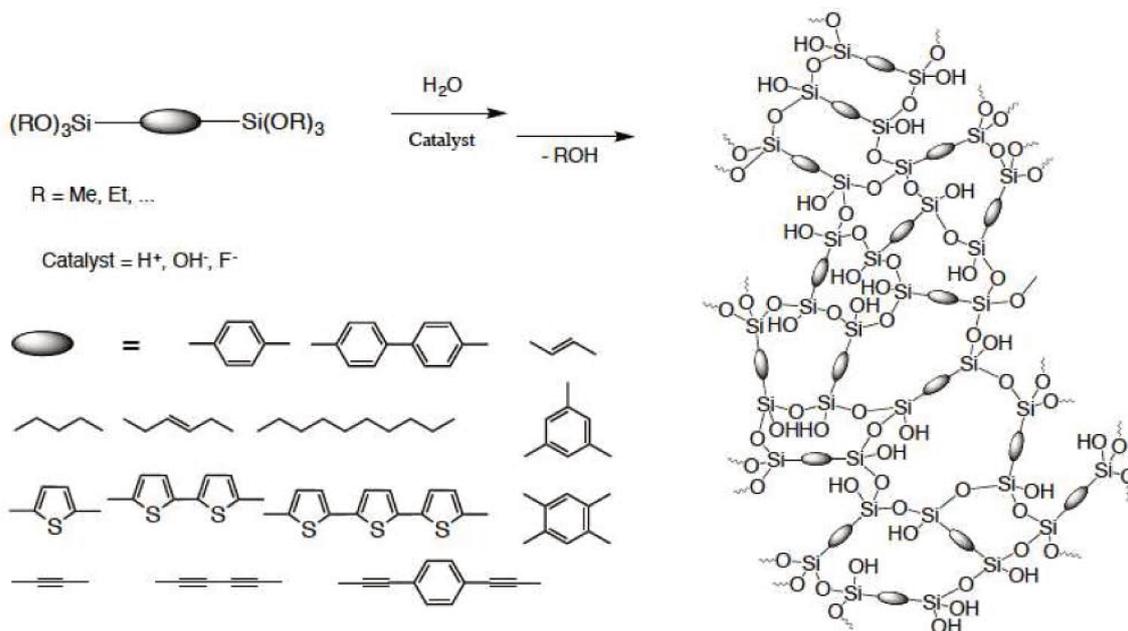


Figure 25 : Formation de polysilsesquioxanes par hydrolyse-condensation de monomères organiques fonctionnalisés par deux ou plusieurs groupes alcoxysilanes.

Ces matériaux sont semblables à la silice mais leurs propriétés dépendent du contenu organique. Ils sont appelés silsesquioxane en raison de la composition attendue de 1,5

oxygènes par atome de silicium dans le matériau final. Toutefois, elle diffère de la stoechiométrie $\text{SiO}_{1,5}$ car il existe de nombreux groupements hydroxyles non condensés. Le taux de condensation est d'environ 70 à 90% et varie selon les conditions réactionnelles. Ils constituent un réseau tridimensionnel et peuvent être décrits simplement comme des chaînes de siloxanes réticulées avec une unité organique, comme l'illustre la Figure 25. Ce sont des matériaux amorphes, à surface et porosité élevées. Ils sont synthétisés sous contrôle cinétique, ce qui signifie que les propriétés des matériaux dépendent des conditions de réaction pendant la synthèse.

4. Les organosilices intégrées dans des dispositifs électroniques

En 1999, Morais *et al.* ont démontré qu'il était possible d'obtenir des propriétés d'électroluminescences avec des dispositifs OLED formés d'une matrice de silice incorporant des molécules optoélectriquement actives⁶⁷. Leur objectif était d'introduire sous forme de multicouches des précurseurs organosilylés transporteurs de trous : carbazole silylé (Si-KH) et transporteurs d'électrons : 2-(4-bi-phenyl)-5-(4-tert-butylphenyle)-1,3,4-oxadiazole (Si-PBD) (Figure 26). La réticulation des couches transporteuses de trous n'a montré aucun problème, alors que celle de la couche transporteuse d'électrons engendre une baisse des performances, à cause du caractère dopant du PBD permettant peu de transport d'électrons. Les couches hybrides se sont montrées fonctionnelles promettant un grand potentiel.

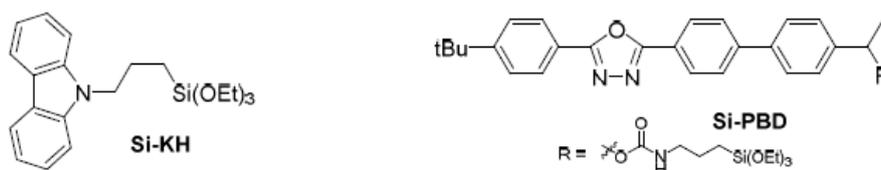


Figure 26 : Structure des molécules silylées utilisées par le groupe de Morais *et al.*⁶⁷

En 2000, Schneider *et al.*⁶⁸ ont utilisé les pérylènes bisimides silylés comme groupements électroluminescents (Figure 27). Ils montrèrent que les dispositifs étaient performants et que la matrice hybride jouait un rôle important dans la construction du film. Les films étaient toujours aussi performants après quelques semaines, alors que dans le cas des analogues déposés par évaporation, ils perdaient leurs propriétés après quelques jours à cause de la cristallisation des molécules. L'intérêt des organosilices pour la stabilisation des dispositifs optoélectroniques était démontré.

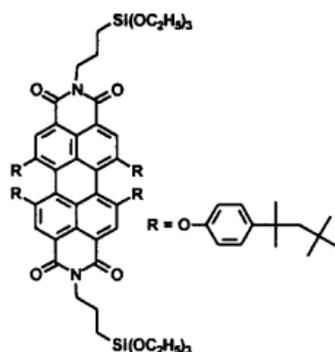


Figure 27 : Dérivé silylé de pérylène bisimide utilisé par Schneider *et al.*⁶⁸

Cependant, dans ces deux études, les groupements organiques actifs sont dispersés au sein de la matrice organosilylée par addition de tétraéthoxysilane (TEOS). Il était alors impossible d'évaluer l'interaction entre les groupements pi-conjugués au sein de la couche active. Dautel *et al.* ont étudié le contrôle de l'organisation supramoléculaire de bis-imidophénylènevinylènes dans une matrice hybride sans ajout de silice^{26, 69-70}. Leur objectif était de concevoir un précurseur sol-gel permettant la fabrication, soit de diodes électroluminescentes, soit de cellules solaires en jouant sur les agrégations de type J ou H pour moduler les propriétés électroniques. Leur stratégie était d'utiliser un fragment volumineux modifiable qui permettrait d'induire une agrégation de type J. Après modification chimique et la perte de ce fragment volumineux, il serait alors possible d'obtenir l'agrégation de type H. Le groupement triéthoxysilane R-Si(OEt)₃ fut utilisé à cet effet. Les groupements triéthoxysilanes sont encombrants à l'état solide et dirigent la formation vers un agrégat de type J, mais après hydrolyse, l'encombrement des groupements éthoxyles disparaît, permettant une réorganisation de l'empilement cette fois-ci guidée par les cœurs pi-conjugués, afin d'obtenir un agrégat de type H stable après la polycondensation (Figure 28).

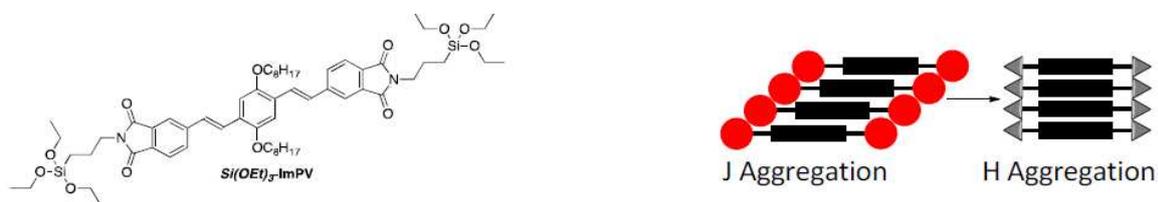


Figure 28 : Empilement de la molécule Si(OEt)₃-ImPV avant (type J) et après (type H) hydrolyse-polycondensation²⁶.

Ils ont pu montrer l'impact de l'agrégation au cours du processus de formation du réseau de silice. Les films réticulés possédant une agrégation de type H ont montré des luminescences moyennes dans un dispositif OLED. Par contre, ces dispositifs utilisés en photodiodes ont permis d'atteindre de bons photocourants grâce au meilleur recouvrement intermoléculaire généré par l'empilement.

Récemment, Ikai *et al.* ont décrit qu'il était possible d'obtenir de la photoconductivité sur des films minces à base d'organosilices mésoporeuses organisées (PMO pour Periodic Mesoporous Organosilica)⁷¹. Ces derniers ont été synthétisés à partir d'un 4,7-dithienyl-2,1,3-benzothiadiazole (DTBT) fonctionnalisé par des triéthoxysilanes et en utilisant comme « template » un copolymère à bloc de polystyrène et de poly(oxyde d'éthylène) (Figure 29). Les films de PMO présentent une absorption entre 400 et 600 nm et des mobilités de transport de trou de l'ordre de 10^{-5} ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ils ont démontré que ces PMO fonctionnent comme une couche donneuse d'électrons pour les cellules solaires organiques lorsque les pores sont remplis avec du PCBM qui va lui jouer le rôle d'accepteur d'électrons. Dans ce cas, ils obtiennent sous illumination un rendement de 0,61 %.

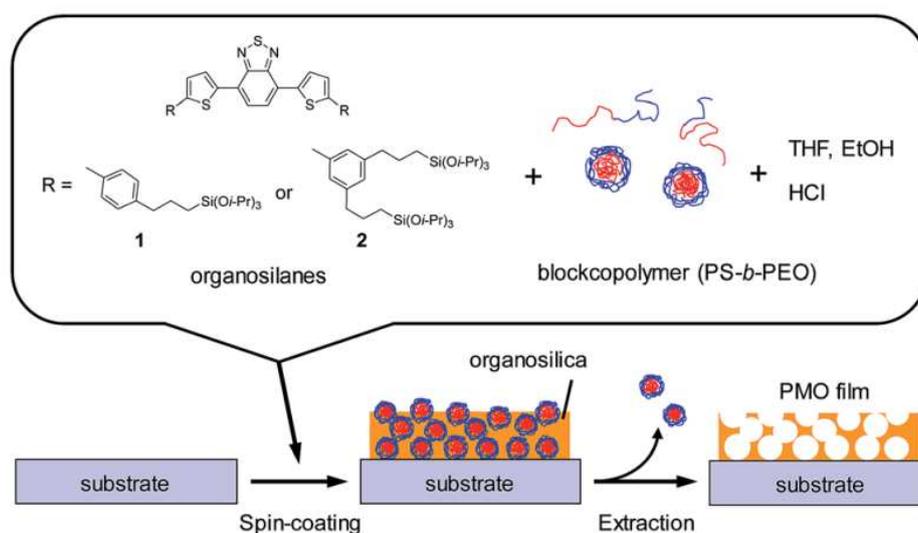


Figure 29 : Voie de synthèse des PMO à base de DTBT.⁷¹

Dans le cas des OFET, même si la chimie sol-gel a été précédemment utilisée pour fabriquer des transistors à effet de champ, elle est restée limitée à la couche diélectrique tels que SiO_2 ⁷², HfO_2 ⁷³ or TiO_2 ⁷⁴. Les systèmes pi-conjugués monosilylés ont, aussi, été utilisés comme transistors à effet de champ comportant des monocouches auto-assemblées : les SAMFET (Self-Assembled Monolayer Field-Effect Transistors)⁷⁵⁻⁷⁸. Dans ce cas, les

monocouches ont été obtenues en utilisant les fonctions trichlorosilanes ou triéthoxysilanes comme groupes d'ancrage.

En 2017 Roche *et al.*²⁷ ont mis en place un dispositif, possédant une couche d'un dérivé BTBT silylé complètement réticulé, présentant une très bonne stabilité vis-à-vis des immersions dans des solvants aqueux, comme décrit dans le cas de couche organique hydrophobe⁷⁹. Cet OFET est, aussi, stable après avoir été mis en contact avec des solvants organiques tel que le THF ou encore le chloroforme (Figure 30), ce qui n'est pas le cas des couches organiques hydrophobes classiques.

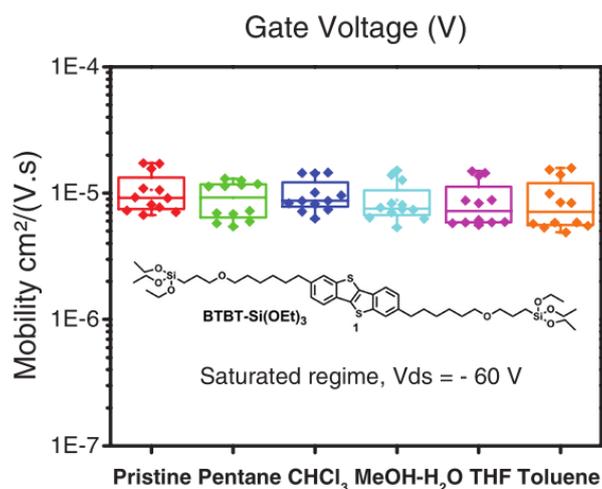


Figure 30 : Mobilités des différents dispositifs avant et après 1h de lavage dans chaque solvant²⁷.

Comme mentionné précédemment, nous souhaitons donc appliquer cette hydrolyse-polycondensation d'alkoxysilanes à la stabilisation de cellules solaires organiques qui, dans ce cas, seront hybrides. Dans la suite de ce manuscrit, le chapitre II rapportera, dans un premier temps, l'état de l'art actuel du photovoltaïque organique à partir de petites molécules. Dans un second temps, il introduira la synthèse de petites molécules donneuses d'électrons dérivées de la littérature, auxquelles nous avons ajouté des groupements alcoxysilanes. Dans ce chapitre, nous discuterons des différents problèmes rencontrés lors de leur synthèse. Enfin, leurs propriétés optoélectroniques seront évaluées au travers de différentes analyses physico-chimiques. Finalement, il rapportera la synthèse de petites molécules acceptrices d'électrons tirées de la littérature, sur lesquelles nous avons essayé d'introduire des groupements alcoxysilanes.

Dans le chapitre III, le fonctionnement des cellules photovoltaïques, leurs caractérisations et leurs fabrications seront présentés. Nous testerons ensuite des cellules solaires dans lesquelles seront incorporées les molécules synthétisées précédemment. Finalement, des tests de stabilité de ces différents échantillons, après création du réseau hybride soumis à des traitements thermiques, seront décrits.

Dans le dernier chapitre IV, nous aborderons le fonctionnement et la caractérisation d'un transistor organique. Et nous présenterons les transistors obtenus à partir des molécules silylées donneuses ou acceptrices que nous avons synthétisées. Ces transistors seront caractérisés avant et après formation du réseau hybride. Dans une dernière partie, des tests de stabilité thermique et par immersion dans des solvants seront réalisés, afin de connaître la résistance de ces transistors hybrides dans ces différentes conditions.

**CHAPITRE II –
Les molécules et
le photovoltaïque
organique**

A. Etat de l'art

1. Les molécules donneuses d'électrons

Les cellules solaires fabriquées avec des petites molécules comme matériaux donneurs ont connu des progrès rapides ces dernières années. Beaucoup de systèmes ont maintenant atteint des rendements de l'ordre de 10 %⁸⁰⁻⁸¹ offrant ainsi une alternative aux polymères. Par exemple, alors que les polymères contiennent une répartition des poids moléculaires, les petites molécules sont discrètes et bien définies, ce qui permet une purification plus approfondie et un meilleur contrôle de leurs propriétés d'un lot à l'autre. Bien que les polymères nécessitent moins d'étapes de synthèse ou fournissent de meilleures performances, les petites molécules permettent de garder un coût de production compétitif grâce à leur purification plus simple⁸². Avec un intérêt croissant, au cours des cinq dernières années, plusieurs centaines de publications ont été produites sur la synthèse et la conception des dispositifs ce qui a nettement fait augmenter leurs efficacités. Ce progrès a été possible grâce à de nouvelles techniques de traitement de la couche active qui ont permis un plus grand contrôle de leurs propriétés.

Jusqu'en 2009, la meilleure efficacité est restée inférieure à 2 % en raison de mauvaises ségrégations de phase des films et d'une absorption insuffisante du spectre solaire. Les premières percées dans la performance pour les petites molécules ont été obtenues en combinant des fragments conjugués riches et pauvres en électrons, appelés : unités donneuses et acceptrices, respectivement, pour créer des structures de donneurs-accepteurs (DA) permettant de réduire l'énergie de bande interdite. Celle-ci ont été inspirées par des copolymères DA avec de faibles bandes optiques qui, à ce moment-là, avaient atteint 5 à 6 % de rendement lorsqu'ils étaient mélangés avec des dérivés de fullerène⁸³⁻⁸⁴. Les tendances actuelles des OPV moléculaires peuvent être examinées en tenant compte des caractéristiques structurelles les plus fréquentes parmi les molécules performantes. Cela repose sur l'utilisation de fragments dissymétriques (D-A) disposés symétriquement par rapport à un noyau central, tels que les motifs A-D-A, A-D₁-D₂-D₁-A, D₁-A-D₂-A-D₁ ou A-pi-D-pi-A. Dans ces molécules, les fragments accepteurs (A) proviennent d'un petit nombre d'unités pauvres en électrons, à savoir les benzothiadiazoles, des dérivés de rhodanine, ou encore le dicétopyrrolopyrrole (DPP) (Figure 31). Les unités donneuses sont principalement constituées de thiophènes ou d'oligothiophènes et de groupes à cycles fusionnés tels que le dithiénosilole (DTS), ou le benzodithiophène (BDT) (Figure 31).

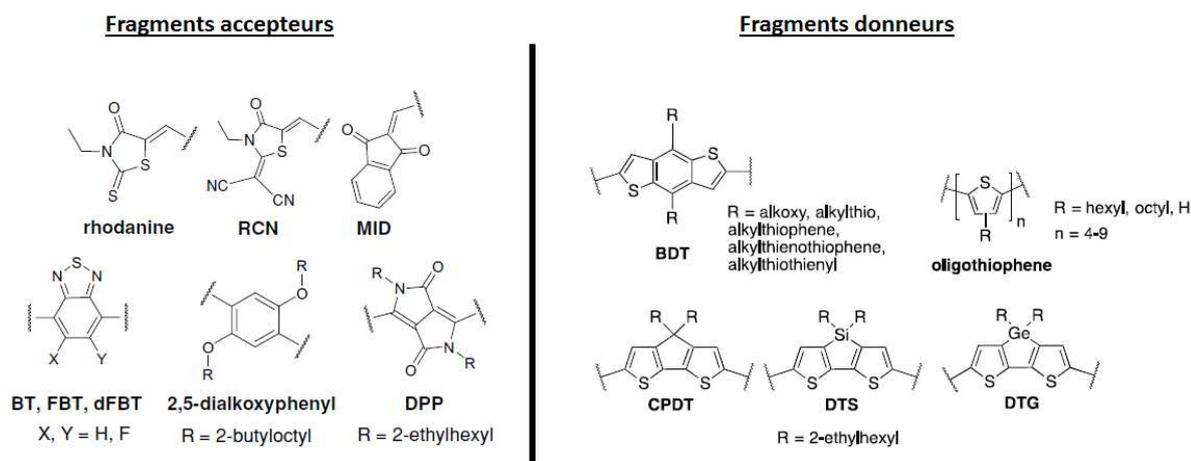


Figure 31 : Structure moléculaire des fragments accepteurs et donneurs communément utilisés pour les molécules donneuses à haute performance.

Le thiophène, le fragment structurel le plus commun reporté dans la littérature des donneurs utilisés dans l'OPV, joue un rôle polyvalent dans les donneurs moléculaires D-A performants. Les thiophènes sont présents dans chacune des molécules, soit en tant que parties latérales des fragments comme le DTS ou le BDT, soit lui-même comme fragments dans le cas des oligothiophènes, ou encore comme espaceur entre les différents fragments donneurs et accepteurs. Des études ont montré que l'optimisation du nombre d'unités dans les ponts thiophènes peut améliorer la morphologie et les performances, en optimisant l'empilement intermoléculaire et en augmentant la longueur de conjugaison⁸⁵⁻⁸⁷. Li et ses collègues ont produit une cellule avec un PCE de 6,1 % avec la molécule DERH7T (Figure 32), le meilleur parmi les oligothiophènes à l'époque, en introduisant une rhodanine à un oligothiophène de sept unités⁸⁸. La rhodanine et les dérivés de la rhodanine, avec des groupes supplémentaires accepteurs d'électrons substitués sur la liaison C=S, sont devenus une caractéristique essentielle des oligothiophènes les plus performants. Les meilleurs résultats pour les oligothiophènes ont finalement été obtenus en utilisant une rhodanine à substitution dicyanovinylée (RCN), des efficacités de 10,05% et 9,4% ont été obtenues respectivement pour DRCN5T et DRCN7T (Figure 32)⁸⁰.

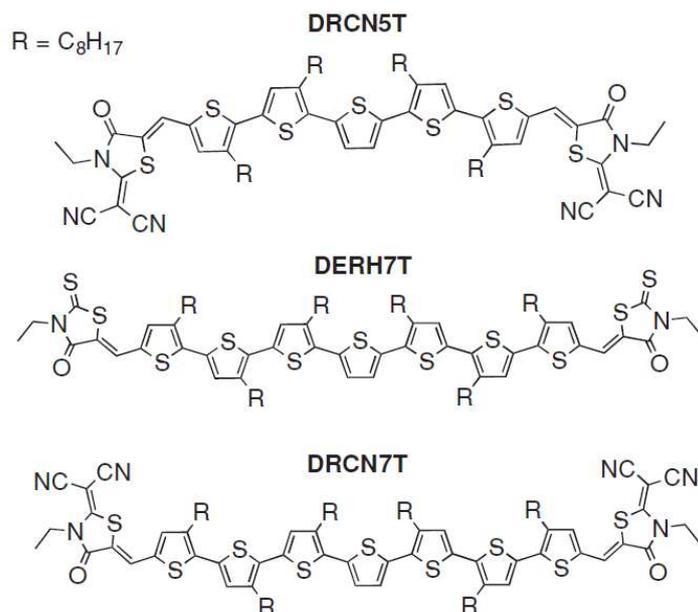


Figure 32 : Structure moléculaire des donneurs DRCN5T, DERH7T et DRCN7T.

Le BDT a été largement utilisé dans les polymères donneurs OPV⁸⁹. L'unité du BDT a, d'abord, été introduite dans la conception des petites molécules donneuses⁹⁰, suite au succès de PTB7⁹¹. Le développement ultérieur a conduit à un certain nombre de dérivés possédant de bonnes performances. De nombreuses molécules contenant des fragments BDT possèdent une architecture de type A-D₁-D₂-D₁-A similaire, où l'unité donneuse D₁-D₂-D₁ est constituée de BDT avec, de chaque côté, une unité terthiophène et comme accepteur la rhodanine. Les différences structurales, entre plusieurs de ces molécules, sont limitées aux chaînes latérales sur le BDT et les extrémités de rhodanine, mais de grandes variations dans les propriétés filmogènes sont observées. Par exemple, une molécule avec des chaînes latérales thioalkyles sur le cœur BDT, DR3T-SBDT (Figure 33), a donné la plus haute performance observée parmi les donneurs basés sur le BDT avec un PCE de 9,95%, mais nécessite un traitement thermique ou par solvant afin d'obtenir ces performances⁸¹. Cependant, pour le BDTT-S-TR (Figure 33), qui contient des chaînes latérales alkylthio-thiényles, une cellule efficace à 9,2% a été obtenue sans additif solvant ou post-traitement⁹². D'autres composés à base de BDT tels que les composés DR3TBDT⁹³ et BTR⁹⁴ (Figure 33) ont donné de meilleures efficacités respectivement de 9,6% et 9,3% mais n'ont pu être obtenues que dans des conditions de recuit thermique et de solvants optimales.

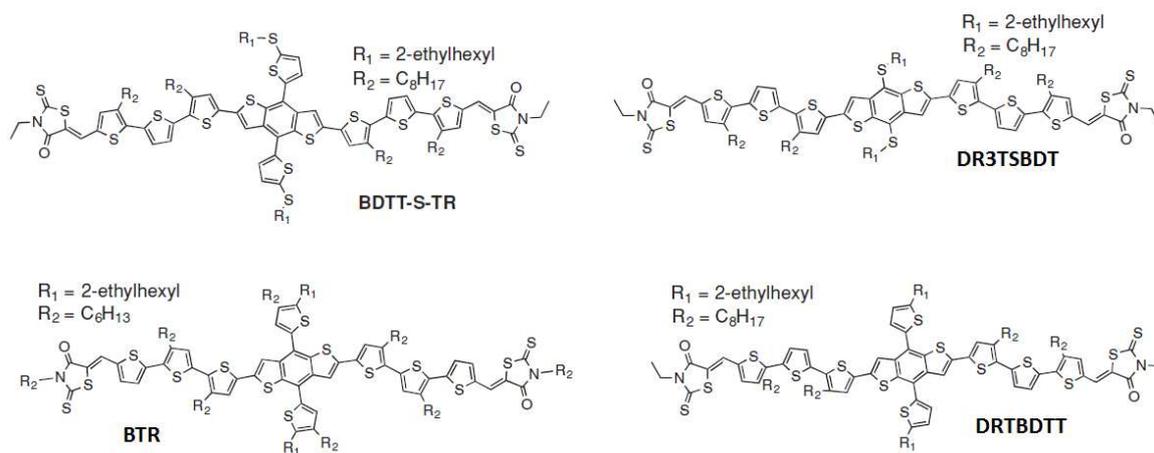


Figure 33 : Structures moléculaires de quelques dérivés du BTD extrait de la littérature.

Les donneurs basés sur le dithiényosilole⁹⁵ (DTS) ainsi que d'autre comme le cyclopentadithiophène (CPDT), ont reçu beaucoup d'attention dans la littérature récente des polymères donneurs. En 2011, le DTS a été utilisé comme unité donneuse centrale dans différents matériaux moléculaires donneurs performants. Lin *et al.* ont signalé une structure A₁-A₂-D-A₂-A₁ consistant en des accepteurs BT et des groupes terminaux CN ou DCV accepteurs d'électrons⁹⁶. Dans le même temps, Zhou *et al.* ont introduit une structure A-D₁-D₂-D₁-A comportant un DTS, des ponts terthiophènes sur les côtés ainsi que le cyanoacétate de vinyle comme accepteur d'électrons pour obtenir un PCE d'environ 5,8 %⁹⁷. La substitution des accepteurs dans cette molécule par la rhodanine a permis une augmentation de la performance à 8% avec la molécule DR3TDTS (Figure 34)⁹⁸. De même, en 2011, Bazan *et al.* ont mis en évidence une série de molécules centrées sur le cœur DTS, avec un enchaînement D₁-A-D₂-A-D₁, qui a obtenu des rendements de 6,7 %⁹⁹⁻¹⁰⁰ avec la molécule p-DTS (PTTh₂)₂ (Figure 34), possédant des unités acceptrices de pyridyl-[2,1,3]-thiadiazole (PT) et des bithiophènes comme donneurs. Cette molécule a été modifiée, plus tard, en substituant le PT par le FBT pour donner le p-DTS (FBTTh₂)₂ (Figure 34), afin obtenir des performances, légèrement supérieures, tout en évitant la réactivité indésirable entre les azotes de la pyridine et le PEDOT: PSS acide¹⁰¹. L'optimisation de la cellule a finalement conduit à une augmentation de la performance du dispositif à plus de 8 % pour le p-DTS (FBTTh₂)₂. Une étude de l'effet de l'atome centrale sur les caractéristiques structurales comparant CPDT, DTS et DTG (Figure 31), a permis d'observer que les analogues Si et Ge ont un meilleur recouvrement intermoléculaire, ainsi qu'un angle de tension réduit par rapport au CPDT¹⁰².

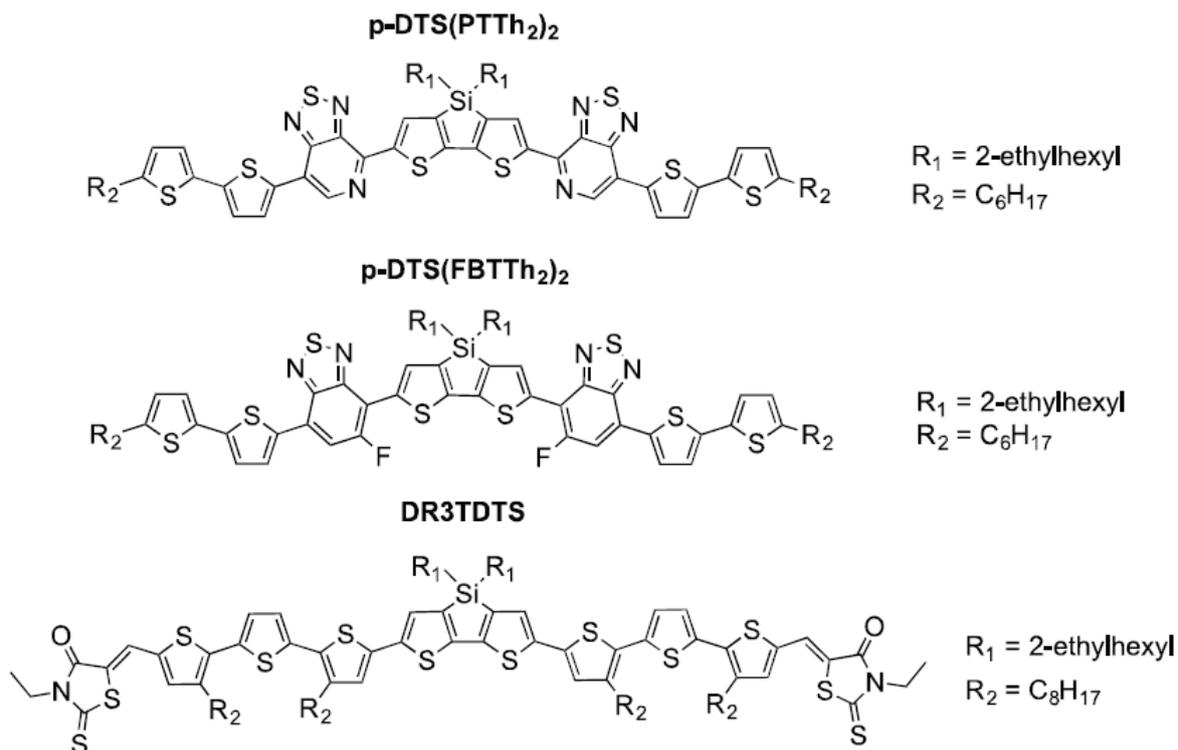


Figure 34 : Petites molécules donneuses possédant un cœur DTS.

2. Les molécules acceptrices d'électrons

Comme nous avons pu le voir précédemment, presque toutes les cellules solaires organiques efficaces utilisent toujours des dérivés fullerènes (PC₆₁BM et PC₇₁BM) comme accepteurs d'électrons en raison de leurs propriétés de transport de charges exceptionnelles. Divers accepteurs efficaces, comme l'ICBA, basés sur des dérivés du fullerène, ont été également synthétisés¹⁰³⁻¹⁰⁶. Néanmoins, ces accepteurs ont une faible absorption du spectre solaire et il est difficile de les fonctionnaliser pour modifier leur niveau d'énergie et leur absorption. Ils possèdent, aussi, un coût élevé de production et de mauvaises propriétés mécaniques dues à la fragilité du film¹⁰⁷. Par conséquent, le développement de nouveaux accepteurs alternatifs, pouvant résoudre les problèmes mentionnés, et reproduire un bon transport de charges, est un challenge majeur pour l'avancée dans les cellules solaires organiques.

Au cours des dernières années, énormément de groupes ont travaillé sur la synthèse de nouveaux accepteurs non-fullerènes. La plupart des cellules solaires, utilisant ces molécules, sont constituées d'un polymère pi-conjugué comme donneur. La Figure 35 montre les trois polymères, les plus référencés, en tant que donneur couplé avec ce type d'accepteur.

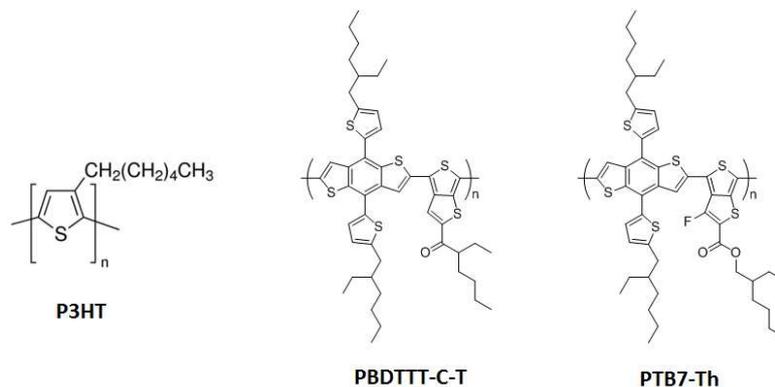


Figure 35 : Les trois polymères donneurs les plus cités dans la littérature des petites molécules acceptrices.

En 2014, Kim *et al.* ont synthétisé un accepteur Flu-RH (Figure 36) basé sur les colorants au fluorène et à la rhodanine¹⁰⁸. Il présente un rendement de 3,08 % avec le P3HT (Figure 35) en raison d'une LUMO élevée d'environ -3,53 eV. En remplaçant le thiophène par un benzothiadiazole, la molécule FBR formée, possède alors une structure A-A-D-A-A¹⁰⁹. Comme le montre la Figure 36 (A), entre la région 400 nm et 600 nm, le FBR présente une absorption beaucoup plus forte que le PC61BM (Figure 36), ce qui peut contribuer à un photocourant plus élevé. Compte tenu du niveau de la LUMO (-3,57 eV) adéquate avec le donneur P3HT, un rendement de 4,11 % est obtenu après optimisation des cellules solaires.

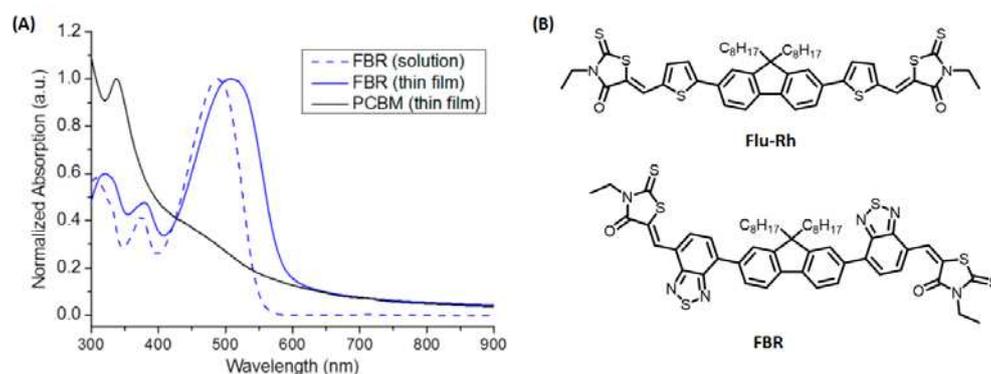


Figure 36 : (A) Spectres d'absorption UV-visible du FBR et PC61BM normalisés ; (B) Structures moléculaires des accepteurs Flu-Rh et FBR.

Chen *et al.* ont d'abord rapporté l'étude d'une molécule acceptrice SF-DPPEH (Figure 37) basée sur le dicétopyrrolopyrrole (DPP), dans laquelle quatre fragments DPP sont liés de manière covalente et orthogonale par un noyau de spirobifluorène (SF)¹¹⁰. Son spectre d'absorption est similaire à celui de la plupart des petites molécules à base de DPP avec une

bande localisée entre 500 et 650 nm. Le dispositif SF-DPPEH:P3HT possède un rendement de 3,63%. Il est intéressant de noter que le même groupe a synthétisé un autre accepteur SF-(DPPB)₄ (Figure 37) avec une structure similaire en ajoutant seulement un groupe phényle à l'unité terminale. Cette molécule montre, alors, des rendements surprenants autour de 5,1% après un traitement thermique. Ce qui est beaucoup plus élevé que les 3,1 % obtenus, par ce groupe, avec le PC₆₁BM¹¹¹.

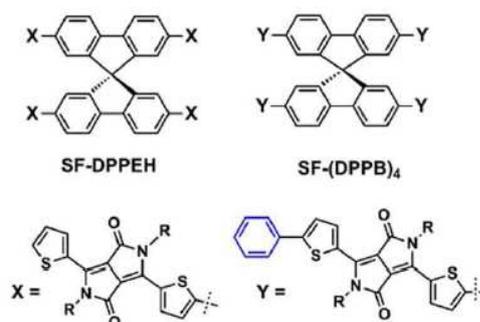


Figure 37 : Structure des accepteurs SF-DPPEH et SF-(DPPB)₄.

Yao *et al.* ont synthétisé un accepteur, le Bis-PDI-T-EG (Figure 38) avec un thiophène comme lien et deux groupes 2-méthoxyéthoxy en tant que groupe solubilisant. Utilisé en dispositif avec le PBDTTT-C-T (Figure 35), des performances de 4,03%, avec 5,0% de diiodooctane (DIO) comme additif, sont obtenues. Comme le montre la Figure 38, cette molécule a une absorption principale de 400 nm à 600 nm, ce qui est complémentaire à l'absorption du donneur PBDTTT-C-T. Un rendement de 6,1 % est atteint lorsque des vapeurs de solvant sont utilisées pour structurer le film à la place du DIO. Cela est dû à une meilleure organisation moléculaire et la recombinaison réduite des excitons¹¹².

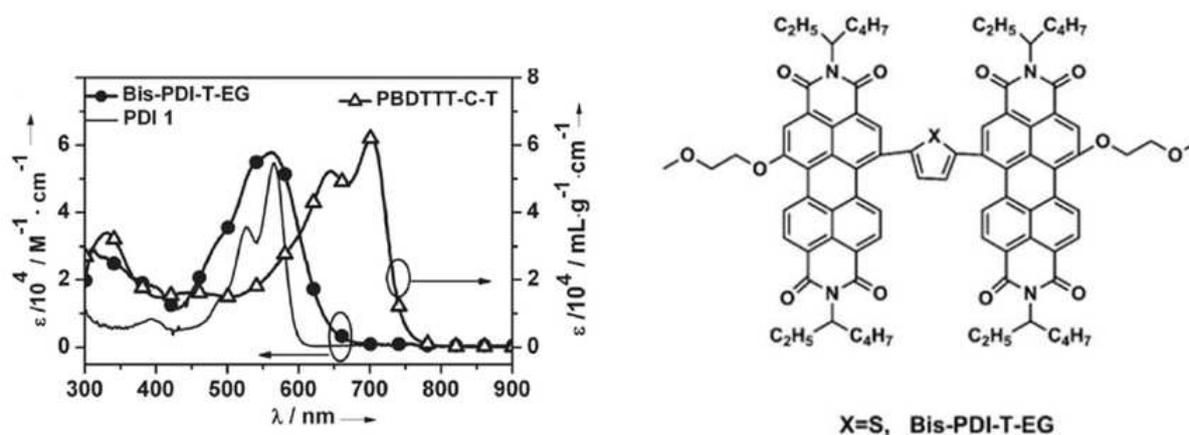


Figure 38 : Spectres d'absorption du Bis-PDI-T-EG and PBDTTT-C-T.

Zhan *et al.* ont rapporté une série d'accepteurs efficaces, de type A-D-A, IEIC¹¹³ et ITIC¹¹⁴ (Figure 39), (105, 106), où A représente un groupe accepteur d'électrons : 2- (3-oxo-2,3-dihydroindène-1-ylidène) malononitrile tandis que D représente deux groupes de type donneur d'électrons : indaceno[1,2-b: 5,6-b ']dithiophène (IDT) et indacenodithieno[3,2-b] thiophène (IDTT). Quatre groupes phényles sont introduits sur l'ossature de l'unité D pour ajuster la solubilité de ces deux accepteurs. Ces deux accepteurs ont montré des performances élevées de 6,31 % et 6,80 %, respectivement, lorsqu'ils utilisaient le PTB7-Th (Figure 35) comme donneur. Au cours des dernières années, les progrès de la recherche sur les accepteurs non-fullerènes ont avancé rapidement. Aujourd'hui, les dispositifs les plus performants possèdent des dérivés de l'ITIC et obtiennent des rendements de l'ordre de 9 %^{113, 115-116}. Récemment, les performances atteignent jusqu'à 12 %¹¹⁷ ou même 13 %⁹ pour le record avec le dérivé fluoré de l'ITIC (IT-4F, Figure 39) comme accepteur .

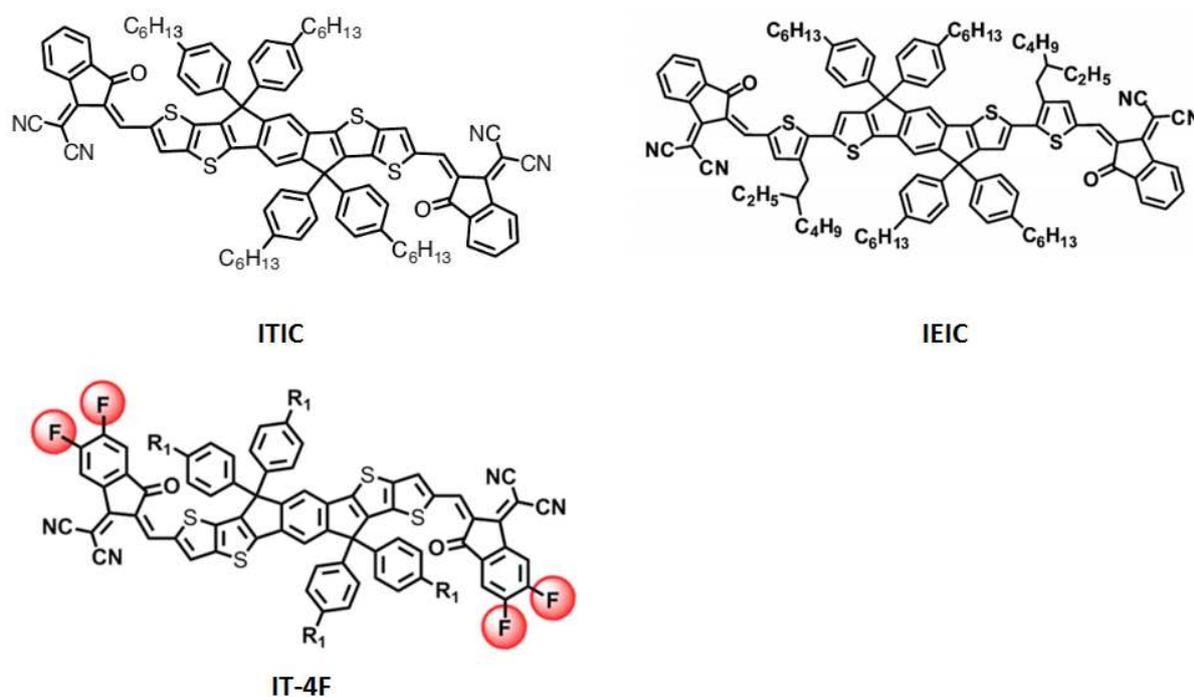


Figure 39 : Structures moléculaires de l'ITIC et de l'IEIC.

Il existe très peu d'études de dispositifs ne possédant ni fullerène, ni polymère. En 2013, Bazan *et al.* ont développé l'accepteur mono-PDI (Figure 40) en introduisant simplement un groupement éthyl-1-propyle sur l'atome d'azote du groupe imide. Par la combinaison avec le donneur p-DTS(FBTTH₂)₂, également découverte par le même groupe,

les performances atteignent jusqu'à 3 % (Figure 40) pour les meilleurs dispositifs¹¹⁸. Bien que les performances du couple PDI/p-DTS(FBTTH₂)₂ soient inférieures à celui du PC71BM/p-DTS(FBTTH₂)₂ (6,7 %) ¹⁰¹, ces résultats indiquent le potentiel des cellules solaires à base de petites molécules.

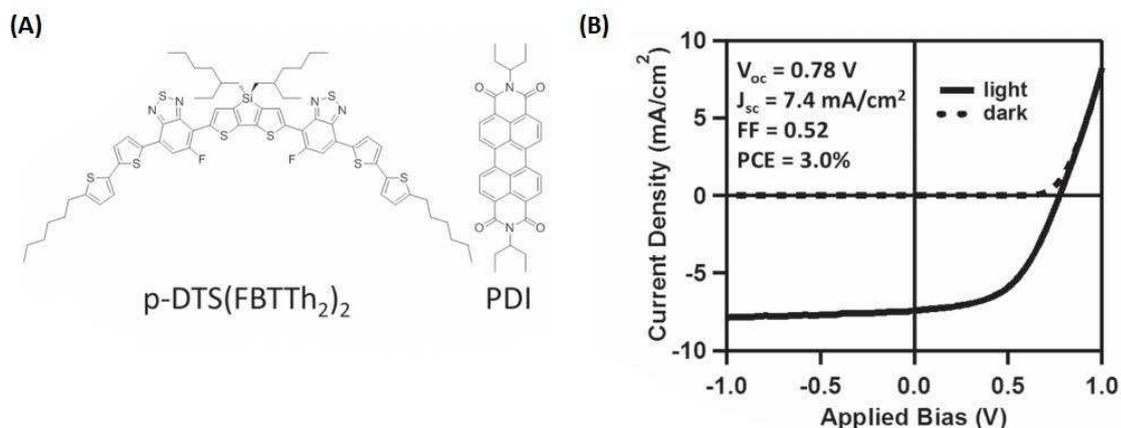


Figure 40 : (A) Structures moléculaires du p-DTS(FBTTH₂)₂ et du PDI (B) Courbe J-V dans le noir et sous illumination du couple p-DTS(FBTTH₂)₂/PDI¹¹⁸.

Le groupe de Welch a développé un accepteur S4 basé sur l'unité isoindigo (Figure 41) et obtient un PCE d'environ 1,93 %¹¹⁹. L'évolution structurale de l'accepteur non-fullerène à base d'isoindigo S1 a abouti à un nouveau matériau meilleur que ses prédécesseurs. Bien que les modifications, soit du cœur (S3) soit de l'accepteur terminal (S2), ne permettent pas d'améliorer les rendements, la combinaison des deux altérations structurales (S4) a permis d'obtenir de meilleures performances.

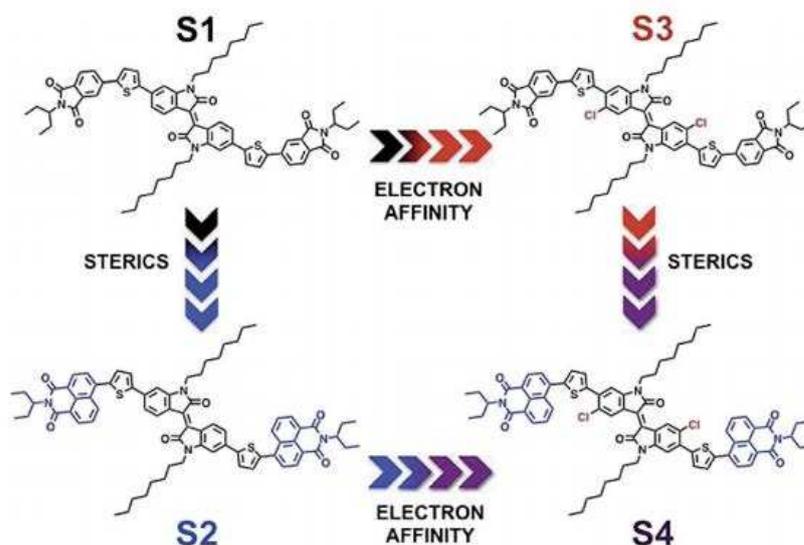


Figure 41 : L'évolution structurale de l'isoindigo non-fullerène S1.

Le groupe de Kwon *et al.*¹²⁰ ont synthétisé la molécule NIDCS-MO (Figure 35) qui, avec le p-DTS(FBTTH₂)₂, permet d'avoir des rendements de 0,02 % sans traitements. Lorsque la couche active subit un recuit thermique à 100°C, les rendements augmentent énormément pour atteindre 5,3 %. Ces rendements peuvent s'expliquer par la complémentarité des bandes d'absorption UV-visible (Figure 42) des deux petites molécules ainsi que par la ségrégation de phase à l'échelle nanométrique favorable au transport de charges.

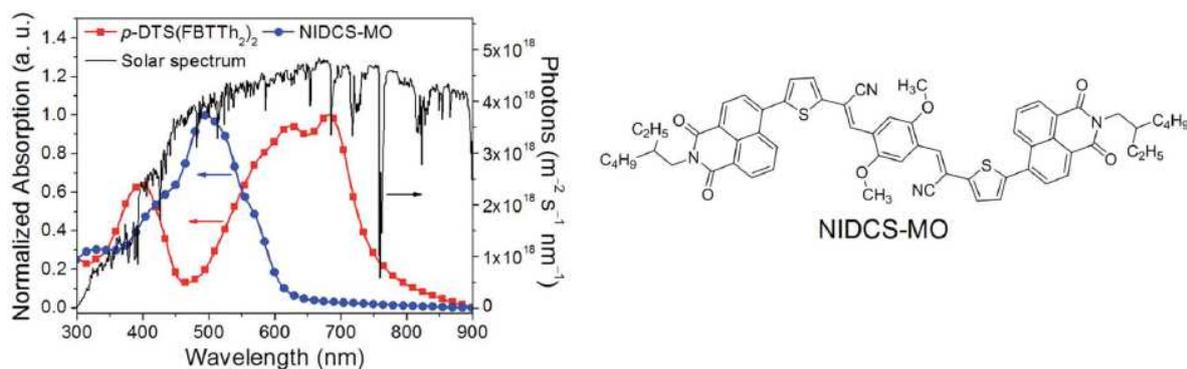


Figure 42 : Spectres d'absorption UV-visible du NIDCS-MO et p-DTS(FBTTH₂)₂¹²⁰.

L'objectif de ce travail étant de stabiliser les dispositifs optoélectroniques en utilisant l'hydrolyse-condensation de fonctions triéthoxysilanes, nous avons, donc, envisagé la synthèse de petites molécules substituées par une ou plusieurs fonctions alcoxysilanes. Nous avons choisi comme référence le couple p-DTS(FBTTH₂)₂/NIDCS utilisé par le Kwon *et al.*¹²⁰ cité, précédemment, offrant de bons rendements (Figure 43). Nous avons décidé de remplacer les chaînes 2-éthylhexyles de ces composés par des chaînes substituées par des fonctions triéthoxysilanes, afin que celles-ci remplacent le caractère encombrant des fonctions 2-éthylhexyle.

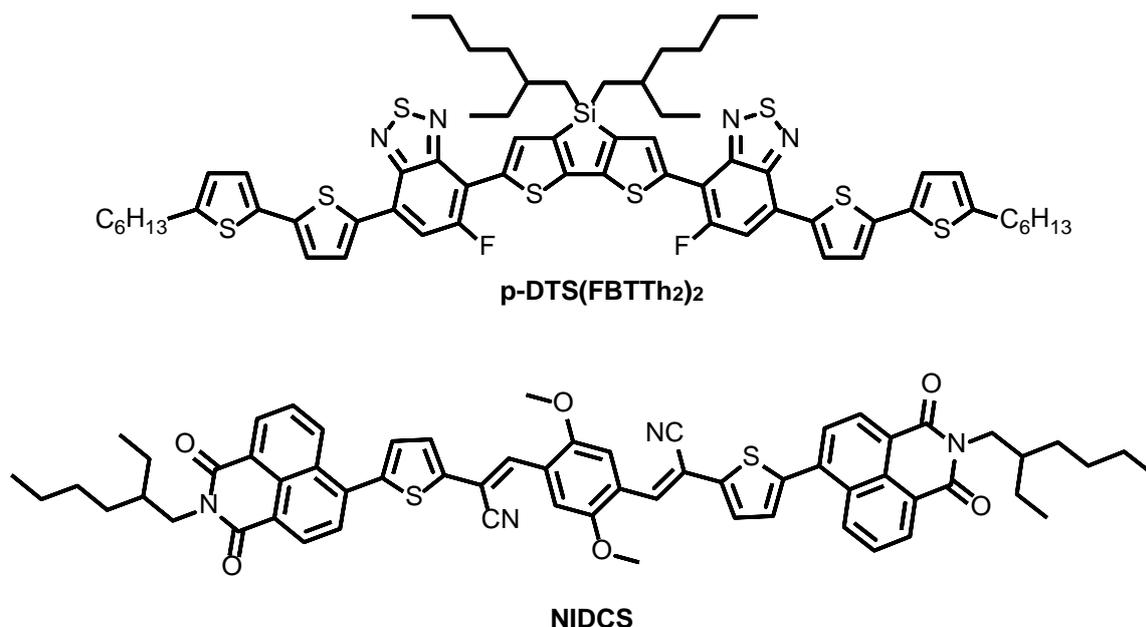


Figure 43 : Structures du donneur p-DTS(FBTTh₂)₂ et de l'accepteur NIDCS utilisés par Kwon *et al.*¹²⁰

Dans la prochaine partie de ce chapitre, nous allons développer la synthèse des molécules donneuses silylées que nous avons envisagées durant ce projet. Dans un premier temps, nous réaliserons la synthèse d'un dérivé silylé du p-DTS(FBTTh₂)₂ qui sera utilisé en tant que donneur avec l'accepteur NIDCS. La synthèse d'un autre donneur silylé, homologue d'un donneur extrait de la littérature offrant de bon rendement de l'ordre de 8 %, le DR3T, sera aussi réalisé. Les propriétés physico-chimiques des différentes molécules seront ensuite caractérisées afin de pouvoir les comparer avec les résultats de la littérature.

B. Synthèse des donneurs d'électrons silylés

1. Synthèse des dérivés p-DTS(FBTTh₂)₂

Sur la Figure 44, est représentée la voie de synthèse utilisée par le groupe de Bazan¹⁰¹ afin d'obtenir le p-DTS(FBTTh₂)₂. Dans un premier temps, ils ont réalisé la synthèse d'un dérivé benzothiadiazole dibromé (A) qu'ils ont ensuite fait réagir avec un bithiophène stannylé (B) grâce à une réaction de Stille pour obtenir le produit (C). Ce dernier a alors subi une réaction de Stille avec un dérivé dithiénosilole bis-stannylé (D) afin d'obtenir le produit final p-DTS(FBTTh₂)₂.

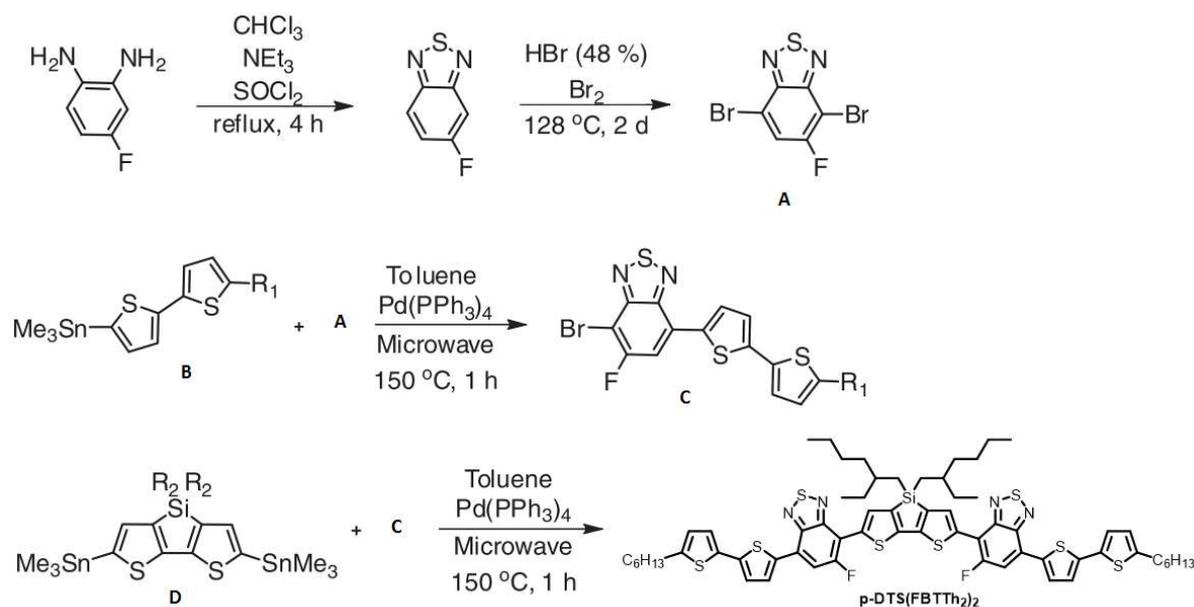
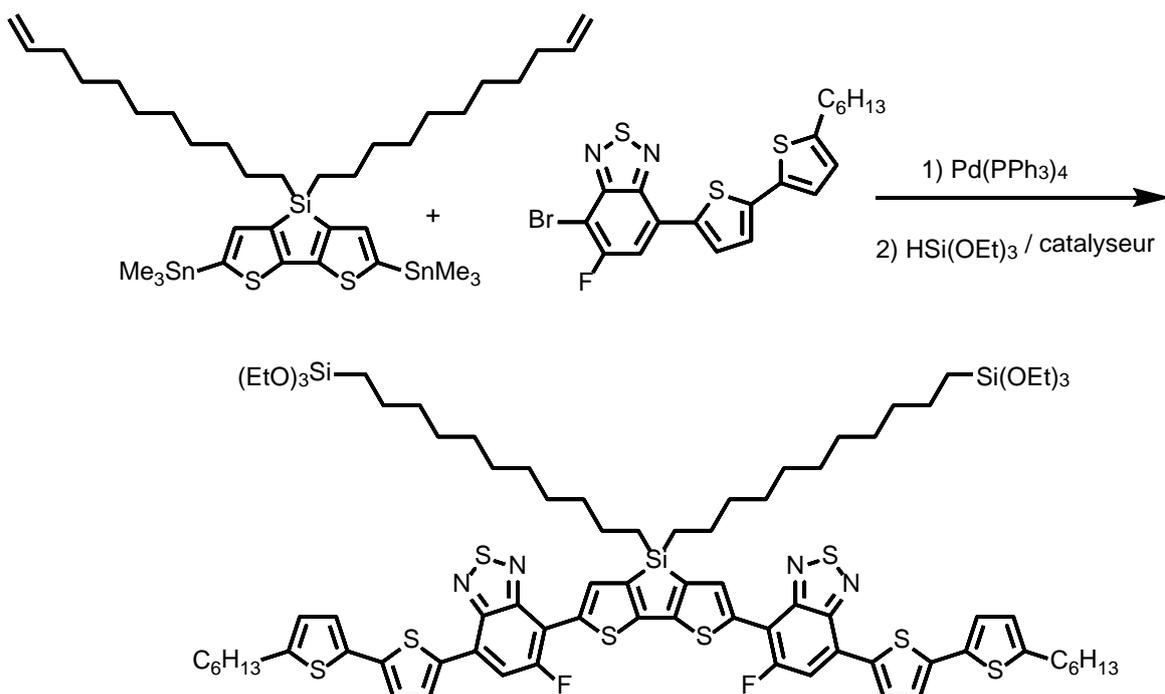


Figure 44 : Voie de synthèse du p-DTS(FBTTh₂)₂ réalisée par le groupe de Bazan, R₁ = n-hexyle et R₂ = 2-éthylhexyle¹⁰¹.

Nous avons décidé de réaliser la synthèse d'un dérivé silylé possédant des chaînes substituées par des groupements triéthoxysilanes sur le DTS afin de conserver le caractère encombrant que possèdent les chaînes 2-éthylhexyle du p-DTS(FBTTh₂)₂. Afin d'éviter un maximum de pertes dues à l'hydrolyse des fonctions alcoxysilanes lors des purifications, celles-ci seront ajoutées en toute fin de synthèse. Pour cela, nous avons décidé de développer deux voies de synthèses différentes (Figure 45). La première voie utilise un alcène en bout de chaîne alkyle afin de réaliser une hydrosilylation en fin de synthèse (Figure 45, **A**). Ce type de réaction pouvant faire migrer la double liaison (ce qui pourrait être un problème si celle-ci est trop importante), nous avons réalisé, en parallèle, la synthèse du DTS possédant des chaînes substituées par un groupement alcool qui réagira ensuite par addition nucléophile sur le bromure d'allyle (Figure 46, **B**). L'hydrosilylation de la fonction allyle permet de limiter la migration de la double liaison, mais la présence de la fonction éther sur les chaînes latérales pourrait poser problème lors de leur incorporation dans les dispositifs optoélectroniques, comme une modification de la morphologie des films. C'est pourquoi les deux approches ont été envisagées parallèlement.

A) Synthèse du p-DTS(FBTTh₂)₂ silylé à partir d'un DTS bis-undecène



B) Synthèse du p-DTS(FBTTh₂)₂ silylé à partir d'un DTS bis-allyle

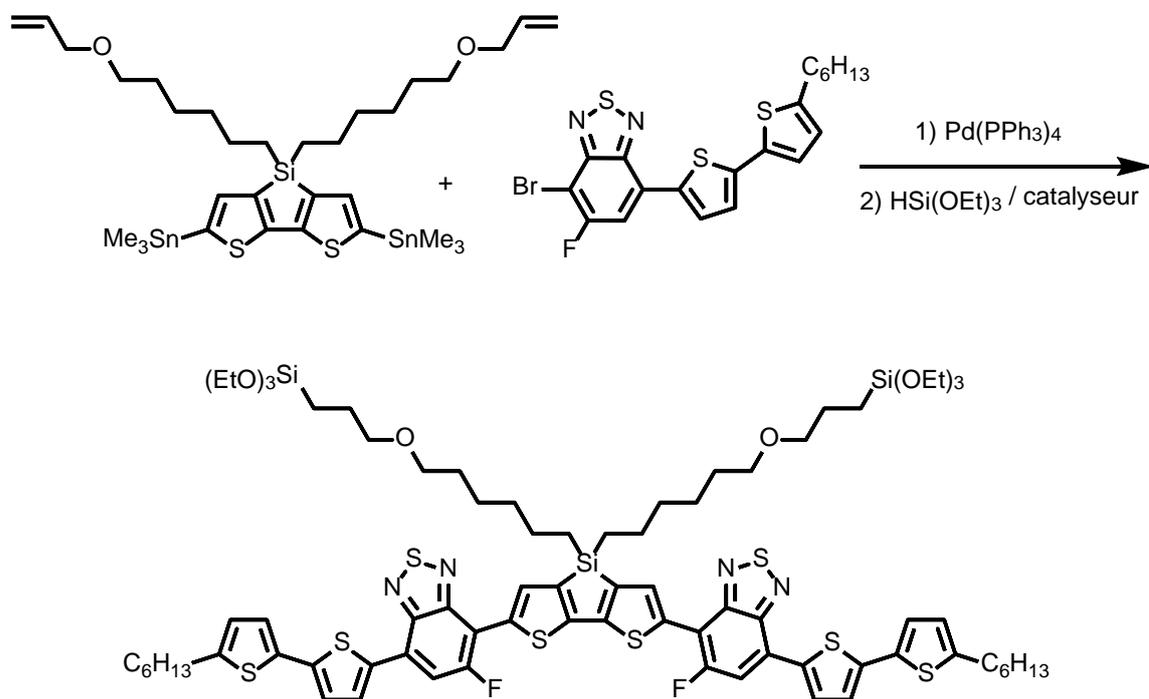


Figure 45 : Schéma des deux voies de synthèses envisagées afin d'obtenir un dérivé silylé du p-DTS(FBTTh₂)₂.

a. Synthèse du tributyl(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)stannane (3)

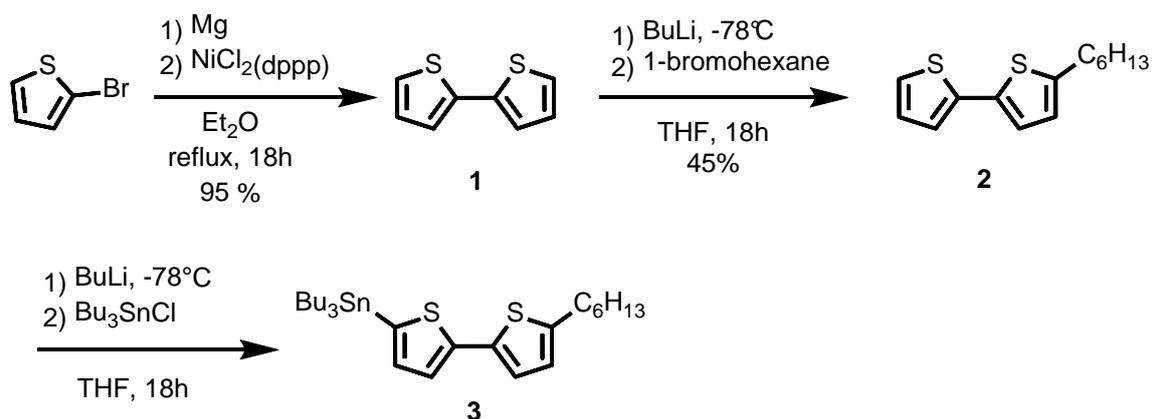


Figure 46 : Voie de synthèse du dérivé bithiophène stannylé 3.

Dans un premier temps, le 2-bromothiophène va former un magnésien pour ensuite être ajouté à une solution de 2-bromothiophène et de catalyseur de nickel afin de réaliser une réaction de Kumada-Corriu pour donner le bithiophène **1**. Le produit **2** est obtenu par attaque nucléophile du lithien correspondant sur le 1-bromohexane. Malgré, l'utilisation stoechiométrique de celui-ci par rapport au bithiophène, le produit secondaire de di-addition est également obtenu, ce qui a pour conséquence un rendement moyen de 45 %. La stannylation de **2** est réalisée dans les conditions normales et le produit **3** est obtenu après conversion totale du réactif de départ. Aucune purification n'est réalisée sur ce produit stannylé afin de ne pas le dégrader sur colonne de silice.

b. Synthèse du 4-bromo-5-fluoro-7-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (6)

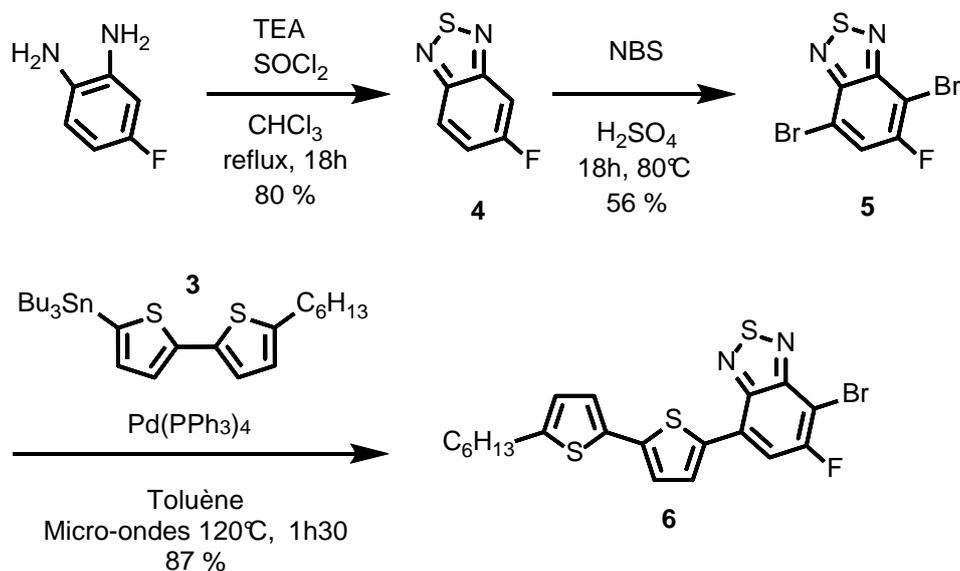


Figure 47 : Voie de synthèse du dérivé benzothiadiazole-bithiophène **6**.

Lors de la première étape, l'ajout de triéthylamine permet, d'une part, l'activation du chlorure de thionyle, et d'autre part, de piéger l'acide chlorhydrique se formant durant la réaction. Le produit **4** est alors obtenu avec un bon rendement de 80 %. Celui-ci subit ensuite une réaction de bromation en présence de NBS dans l'acide sulfurique concentré afin d'obtenir le produit **5** avec un rendement correct de 56 %. L'utilisation de NBS a été privilégiée de manière à éviter l'utilisation du dibrome, et à faciliter la purification du produit obtenu. Afin d'obtenir le composé **6**, nous avons modifié les conditions de réaction utilisées par le groupe de Bazan (Figure 44). Dans ces conditions, le produit de di-addition du dérivé bithiophène était obtenu majoritairement. Nous avons alors décidé de réaliser la réaction sous chauffage thermique à reflux dans le toluène. Dans ce cas le produit de di-addition n'est pas observé mais un rendement moyen de 55 % est obtenu après 4 jours de réaction. Le chauffage thermique ne permettant pas une réaction de Stille rapide, nous avons, alors, réalisé la synthèse aux micro-ondes à 120°C pendant 1h30. Cela nous a permis d'obtenir le produit **6** avec un très bon rendement de 87 %.

c. Synthèse des dérivés dithiéosiloles

Les synthèses des deux synthons DTS avec, respectivement, les fonctions allyles et alcènes ont été réalisées parallèlement. Pour cela, nous avons, tous d'abord, synthétisé le 3,3'-dibromo-2,2'-bithiophène **8** (Figure 48).

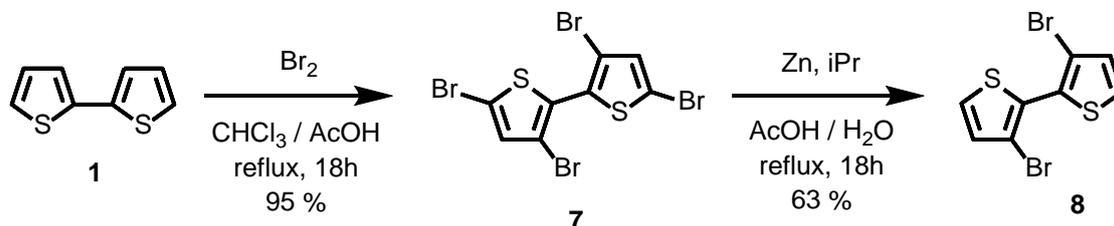
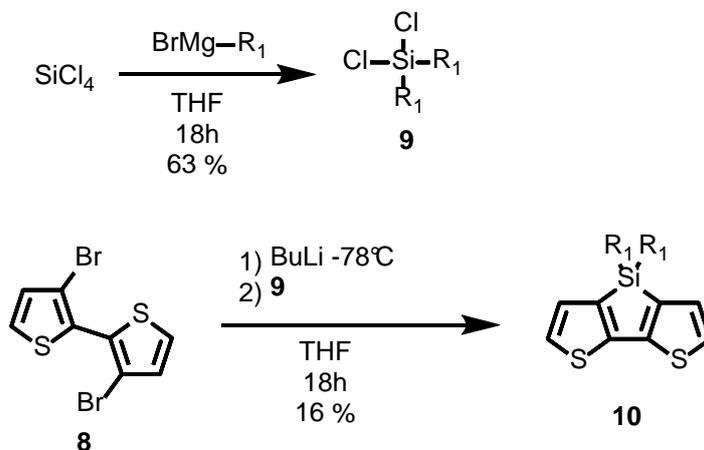


Figure 48 : Voie de synthèse du dérivé bithiophène dibromé **8**.

Le réactif **1** subi une réaction de bromation en présence de dibrome afin d'obtenir le produit **7** avec un rendement quasiment quantitatif, puis celui-ci a été réduit en présence de zinc afin de donner **8**.

d. Synthèse du 4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophène (**10**)

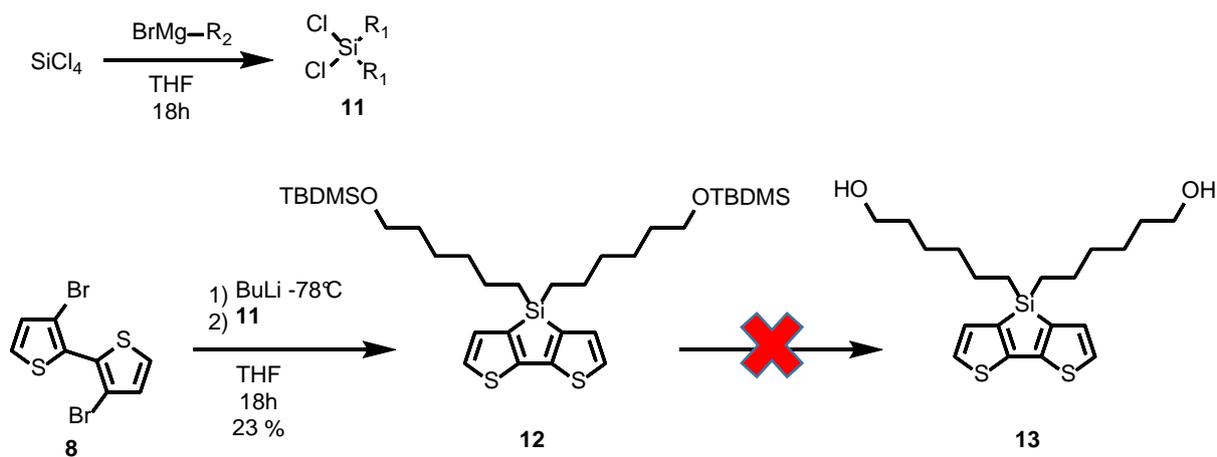


R₁ = 11-undécène

Figure 49 : Voie de synthèse du dérivé DTS bis-undécène **10**.

Dans un premier temps, le réactif de Grignard a été synthétisé à partir de magnésium sur lequel le 1-bromo-11-undécène réagit. Le magnésien est ensuite directement ajouté au tétrachlorosilane afin d'obtenir le produit **9** avec un bon rendement de 63 %. C'est lors de la réaction de di-addition nucléophile suivante, permettant d'obtenir le dérivé DTS **10**, que les rendements sont très faibles.

e. Synthèse du dérivé DTS bis-allyle



$\text{R}_1 = \text{hexyle-OTBDMS}$

Figure 50 : Voie de synthèse envisagée afin d'obtenir le DTS diol **13**.

Le dérivé **12** a été synthétisé dans les mêmes conditions que le dérivé DTS bis-undécène **10**. Nous avons ensuite tenté la déprotection du groupement protecteur avec le fluorure de tétra-n-butylammonium. Malheureusement, dans ces conditions, le produit de départ **12** se dégrade et pour finir le produit bithiophène **1** est récupéré. Le DTS n'étant pas stable en présence de fluorure, nous avons alors décidé de réaliser la déprotection en milieu acide mais dans ce cas aussi, le produit de départ se dégrade pour donner **1**. La liaison C-Si n'étant pas stable en présence de H^+ ou F^- , l'utilisation d'un de ces catalyseurs, lors de l'hydrolyse-polycondensation, a de forte chance de rompre cette liaison. Nous avons, alors, changé de synthon donneur central et choisi d'utiliser le cyclopentadithiophène (CPDT), permettant d'éviter la présence de l'atome de silicium.

2. Synthèse des dérivés p-CPDT(FBTTh₂)₂

a. Synthèse du 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophène ou CPDT (15)

Dans un premier temps nous avons réalisé la synthèse du cœur cyclopentadithiophène (Figure 51).

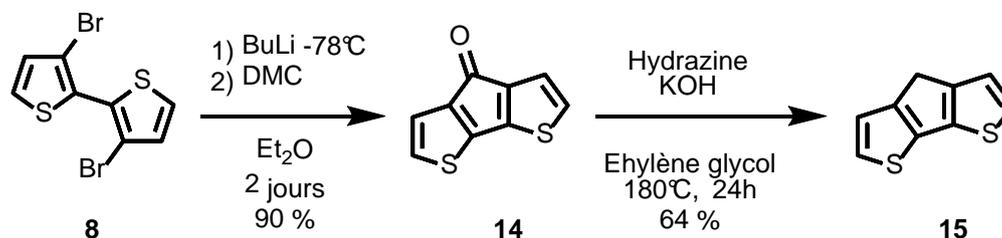


Figure 51 : Voie de synthèse du cœur cyclopentadithiophène (CPDT) **15**.

Le produit **8**, précédemment synthétisé, a été mis en réaction avec du BuLi afin d'obtenir le dilithien correspondant qui après une substitution nucléophile sur le chlorure de diméthylcarbamoyle (DMC) permet d'obtenir le composé **14**. Une réduction du groupement carbonyle par l'hydrazine permet ensuite d'obtenir le produit **15** avec un bon rendement.

b. Synthèse du dérivé CPDT-bis-undécène (16) et du dérivé CPDT-bis-allyle (18)

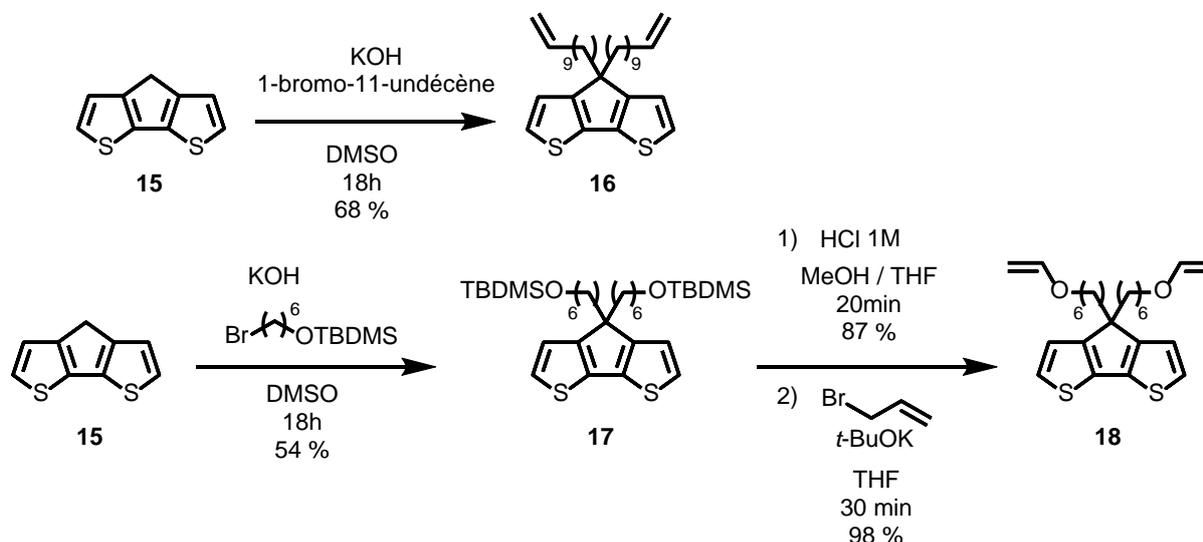


Figure 52 : Voie de synthèse des dérivés CPDT bis-undécène **16** et bis-allyle **18**.

Dans un premier temps, le CPDT est déprotoné par KOH pour ensuite réaliser une substitution nucléophile sur les composés bromés correspondant à chaque synthèse pour obtenir les produits **16** et **17**. Le produit **17** est ensuite déprotégé en milieu acide afin d'obtenir l'alcool correspondant avec un bon rendement de 87 %. Dans la réaction suivante le

tert-butylate de potassium permet d'arracher le proton de l'alcool afin que l'alcoolate correspondant réalise une substitution nucléophile sur le bromure d'allyle pour obtenir le composé **18** avec un très bon rendement de 98 %.

c. Tests d'hydrosilylation sur les fragments CPDT bis-undécène (16) et bis-allyle (18)

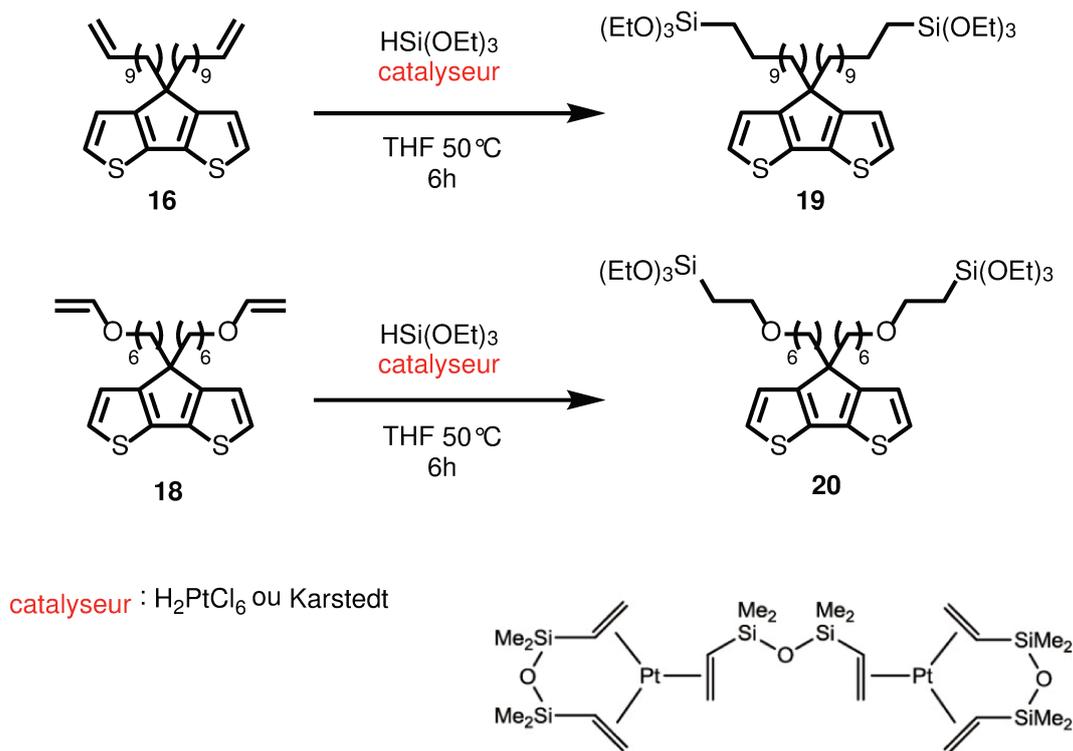


Figure 53 : Réactions d'hydrosilylation réalisées sur les dérivés CPDT bis-undécène et bis-allyle.

La dernière étape de la synthèse des deux molécules p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylées envisagées repose sur l'hydrosilylation de l'alcène ou de la fonction allyle. Il est donc nécessaire que la réaction d'hydrosilylation soit la plus complète possible afin de limiter les purifications. C'est pourquoi, nous avons choisi d'optimiser cette réaction d'hydrosilylation sur deux molécules modèles plus facilement accessibles que les systèmes pi-conjugués complets. Il s'agit dans ce cas des deux dérivés CPDT **16** et **18** pouvant être hydrosilylés (Figure 53). D'autre part, nous avons testé deux types de catalyseurs à base de platine : le catalyseur de Karstedt et H₂PtCl₆.6H₂O. Dans un premier temps, les tests ont été réalisés avec le catalyseur de Karstedt. Dans le cas de la fonction allyle, le produit de disubstitution **20** a été

isolé par colonne chromatographique avec un rendement de 83 %. Alors que dans le cas du dérivé CPDT bis-undécène, l'utilisation du catalyseur de Karstedt a produit une grande quantité de migration des doubles liaisons et le produit de disubstitution **19** a été isolé par colonne de silice avec un rendement de 45 %. Dans les deux cas précédents, lors du suivi de la réaction par CCM, deux composés distincts pouvaient être remarqués : le produit de disubstitution et le produit de disubstitution. D'après les différentes RMN du proton effectuées, tous les alcènes terminaux ont subi une migration, ce qui signifie que cette migration a été l'étape limite à l'obtention quantitatif du produit bis-silylé.

Nous avons alors testé le catalyseur H_2PtCl_6 pour essayer d'augmenter les rendements en composé di-silylé. Dans le cas du dérivé allyle, le produit **20** est obtenu avec un rendement de 89 %. L'utilisation de ce catalyseur avec le dérivé bis-undécène a permis d'obtenir une conversion totale de la double liaison en composé di-silylé **19** attendu ainsi qu'une très faible quantité de migration de la double liaison à 5,38 ppm (Figure 54). Le produit désiré est donc obtenu avec un rendement de 95 % avec 5 % de produit de migration.

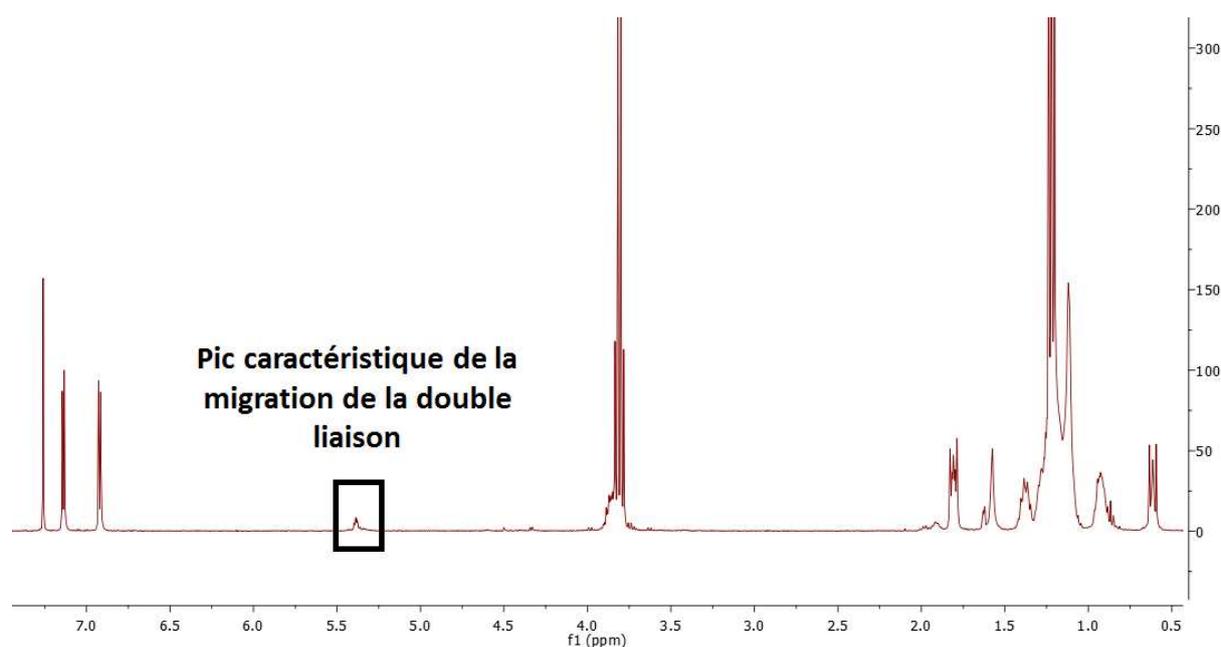


Figure 54 : Spectre RMN 1H de **19** montrant le pic de migration de la double liaison.

Quel que soit le catalyseur utilisé, la réaction d'hydrosilylation du CPDT bis-allyle **18** n'est pas complète. Par contre, l'utilisation de H_2PtCl_6 en tant que catalyseur pour l'hydrosilylation du CPDT bis-undécène **16** permet d'obtenir le produit bis-silylé avec très peu de migration de la double liaison. Nous nous sommes, donc, focalisés sur la synthèse du

p-CPDT(FBTTh₂)₂ substitué par deux chaînes undécènes pour effectuer son hydrosilylation en fin de synthèse.

d. Synthèse de p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé

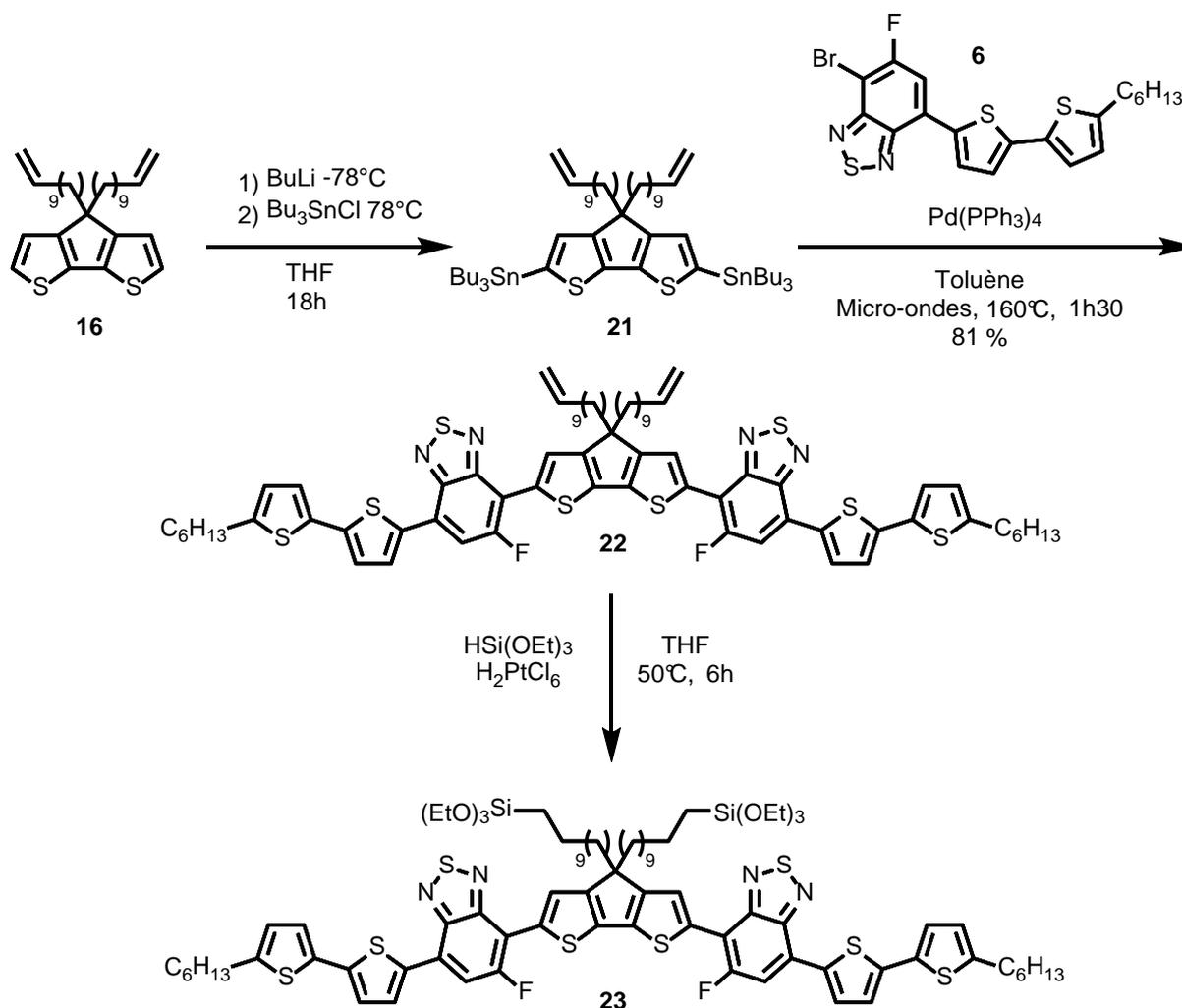


Figure 55 : Voie de synthèse du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé **23**.

Dans un premier temps, le dérivé CPDT bis-undécène **16** subit une di-stannylation pour donner **21** puis, est soumis à une réaction de Stille en présence du dérivé bromé du benzothiadiazole **6** et de Pd(PPh₃)₄, afin d'obtenir le p-CPDT(FBTTh₂)₂ bis-undécène **22**. Après plusieurs lavages et précipitations, le produit **22** est obtenu pur avec une quantité de migration des doubles liaisons, déterminée par RMN ¹H, d'environ 2 % (Figure 56). L'hydrosilylation de la molécule **22** est ensuite réalisée dans les conditions que nous avons optimisées précédemment. Le produit final **23** est alors obtenu avec une conversion totale des fonctions alcène ainsi qu'une migration des doubles liaisons d'environ 5 % (Figure 56).

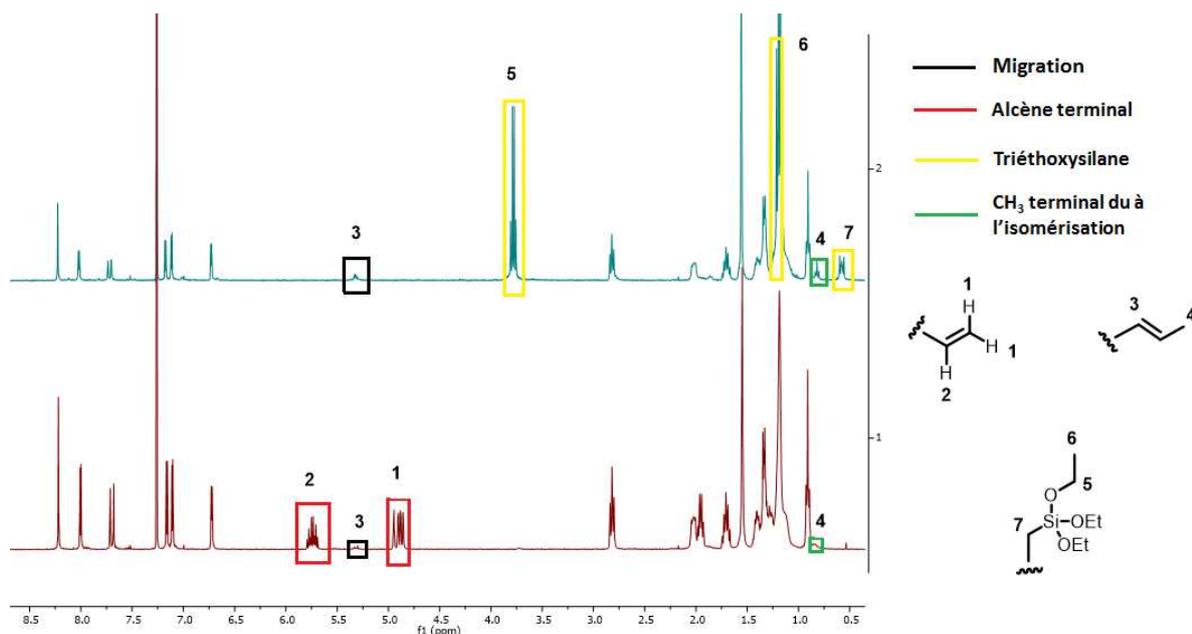


Figure 56 : RMN du proton du CPDT(FBTTh₂)₂ bis-undécène (courbe rouge) et du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé (courbe bleue) dans CDCl₃.

Nous pouvons remarquer sur la RMN du proton du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé (Figure 56, courbe bleue) ci-dessus, la disparition totale des pics caractéristiques de la fonction alcène terminale à 5,74 ppm (2) et 4,89 ppm (1) ainsi que l'apparition des pics de la fonction triéthoxysilane à 3,78 ppm (5), 1,20 ppm (6) et 0,58 ppm (7). La présence d'une très légère migration de la double liaison lors de la réaction de Stille, à 5,32 ppm (3), peut être expliquée par la dégradation du catalyseur. Cette migration est plus importante après la réaction d'hydrosilylation (Figure 56, courbe rouge) et l'apparition du CH₃ terminal de la chaîne est remarquée plus aisément à 0,82 ppm (4). Le produit final silylé est alors obtenu avec une isomérisation d'environ 5 % d'après la RMN.

Nous avons, ensuite, réalisé une analyse MALDI-TOF. Deux produits distincts d'hydrosilylation apparaissent : les produits mono et di-silylé (Figure 57), et le produit de mono-silylation étant le résultat de la migration de la double liaison.

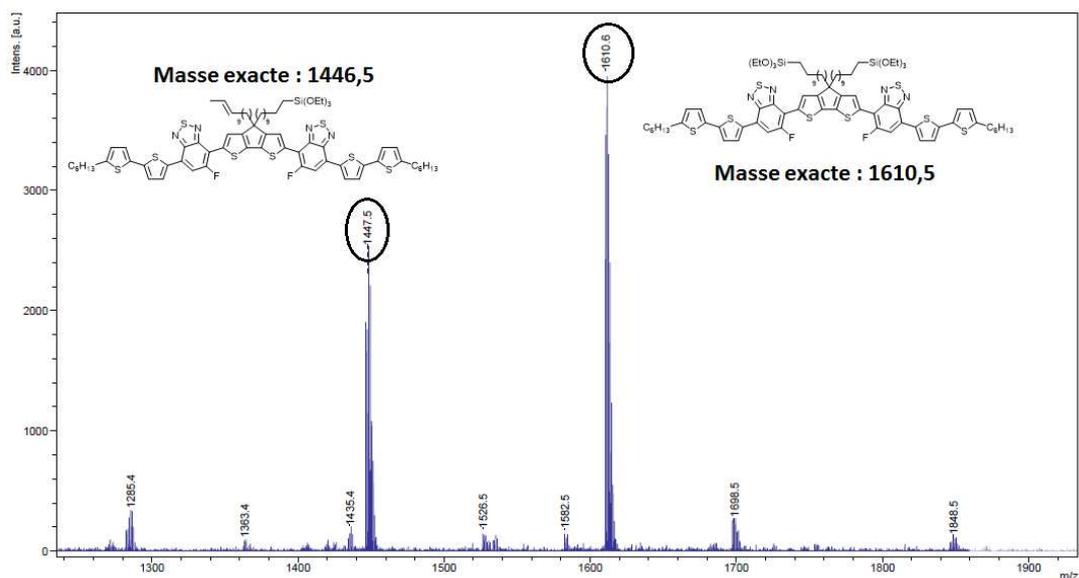


Figure 57 : MALDI-TOF du produit purifié de la réaction d'hydrosilylation du p-CPDT(FBTTh₂)₂ bis-undécène.

Finalement, nous avons obtenu le produit visé p-CPDT(FBTTh₂)₂ bi-silylé avec une bonne pureté et une hydrosilylation presque quantitative. Afin de mesurer l'apport de la partie inorganique dans nos matériaux futurs, il a été nécessaire de synthétiser l'analogue non silylé du p-CPDT(FBTTh₂)₂ bis-silylé. Il s'agit, dans ce cas, du p-CPDT(FBTTh₂)₂ analogue, sans silicium, du p-DTS(FBTTh₂)₂. Pour cela, nous avons suivi la même voie de synthèse que celle mise au point pour le p-CPDT(FBTTh₂)₂ bis-undécène (à l'exception de l'alkylation), mais au cours de laquelle les deux chaînes 2-éthylhexyles sont introduites au lieu des chaînes undécènes (Figure 58).

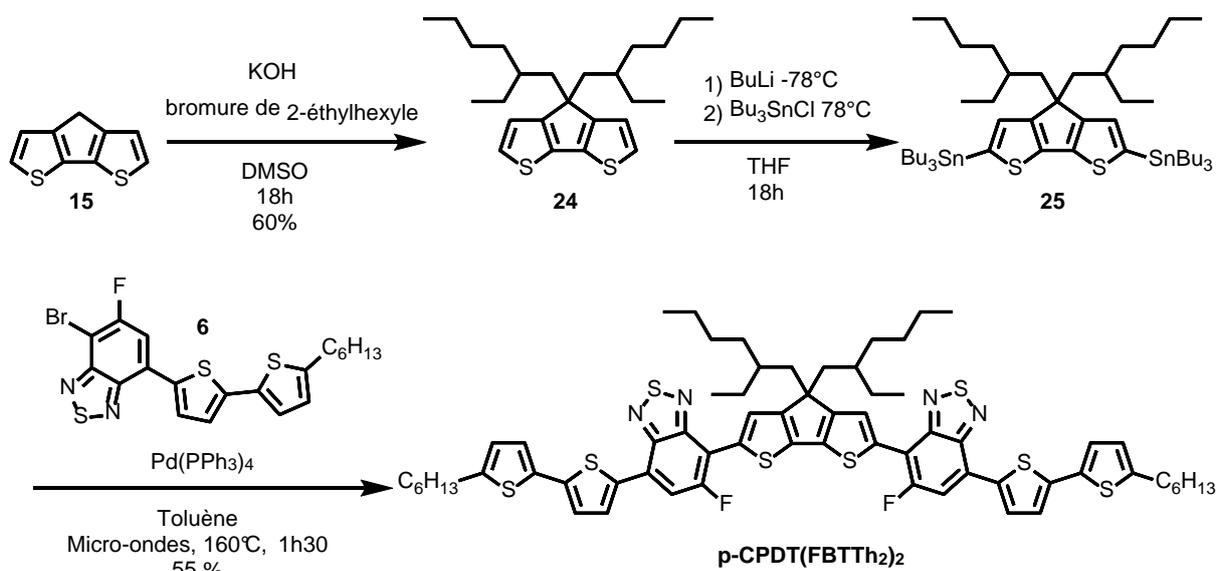


Figure 58 : Voie de synthèse du p-CPDT(FBTTh₂)₂.

3. Caractérisations physico-chimiques des dérivés p-CPDT(FBTTh₂)₂ synthétisés

a. Caractérisations optiques

Avant d'introduire les donneurs synthétisés dérivés du p-CPDT(FBTTh₂)₂ au sein de dispositifs, nous avons étudié leurs propriétés optoélectroniques tout en les comparant à la molécule de référence p-DTS(FBTTh₂)₂. Nous avons tout d'abord réalisé les spectres d'absorption UV-visible des différentes molécules en solution (Figure 59, A).

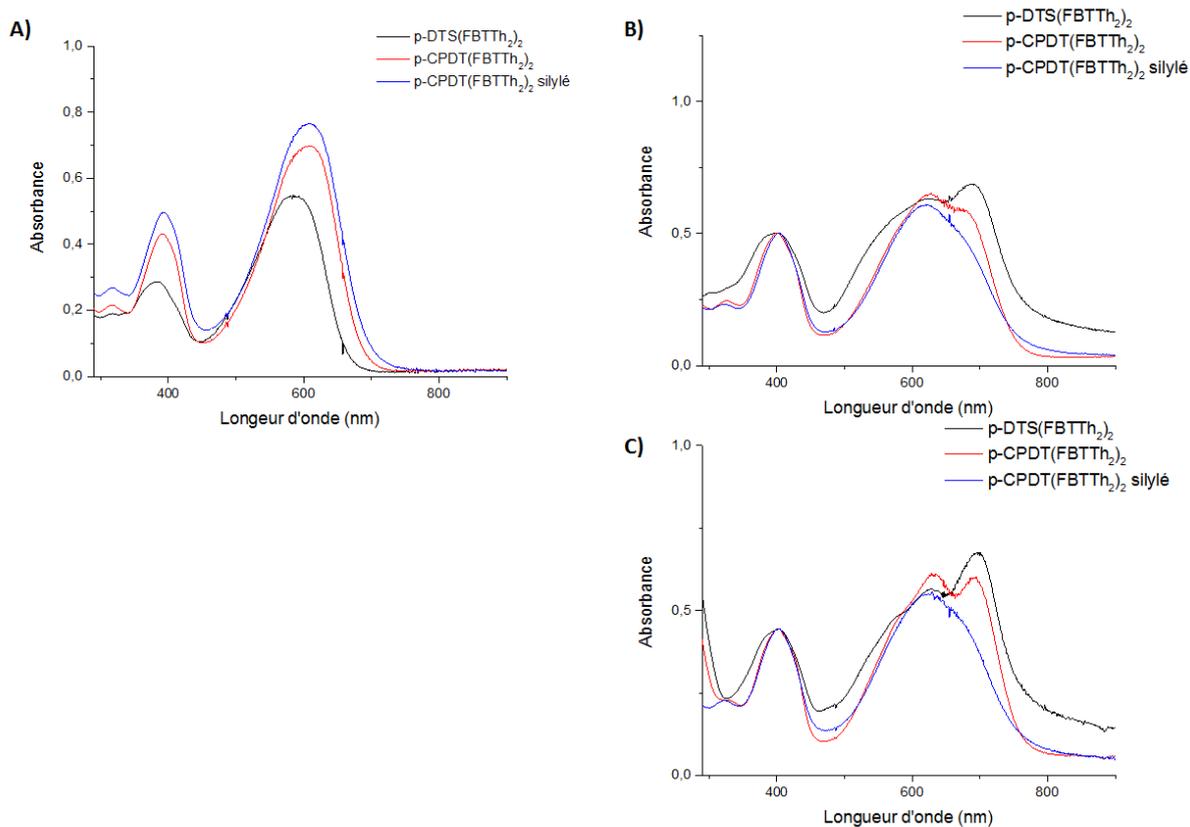


Figure 59 : Spectres d'absorption du p-DTS(FBTTh₂)₂, p-CPDT(FBTTh₂)₂ et p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé A) en solution dans le chloroforme, B) en film et C) en film après un recuit à 90°C pendant 5 min.

Nous pouvons remarquer la présence de deux bandes d'absorptions différentes pour chacune des molécules. Une bande d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des molécules avec un $\lambda_{\text{max}} = 384$ nm dans le cas du cœur DTS et $\lambda_{\text{max}} = 391$ nm dans le cas des molécules avec un cœur CPDT. La deuxième bande d'absorption correspond à la bande de transfert de charges des composés. Comme pour la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, les molécules avec un cœur CPDT ont une bande de transfert de charges localisée à une longueur d'onde supérieure à la molécule possédant un cœur DTS, avec respectivement des longueurs d'ondes

d'absorption maximum à 609 nm et 585 nm. En solution les chaînes ne jouent aucun rôle dans l'absorption de la lumière, seuls les cœurs centraux CPDT ou DTS modifient les spectres d'absorption. Dans le cas des molécules déposées en film à la tournette sur une plaque de verre (Figure 59, B), nous pouvons remarquer que les bandes d'absorption sont plus larges qu'en solution. Le p-DTS(FBTTh₂)₂ possède trois bandes distinctes à $\lambda = 576$ nm, 623 nm et 688 nm. Comme l'a rapporté Zhao *et al.*¹²¹ ces absorptions correspondent aux différentes agrégations de la molécule dans le film. Lorsque la molécule est sous forme de monomère et ne possède pas d'empilement particulier, elle absorbe à $\lambda = 623$ nm. Si les molécules forment une agrégation de type J (Jelley)¹²², un déplacement bathochrome est observé. Le maximum d'absorption atteint, alors, $\lambda_{\text{max}} = 688$ nm. Tandis que si, les molécules forment une agrégation de type H (Hypsochrome)¹²³, un déplacement hypsochrome se produit par rapport au monomère pour atteindre un $\lambda_{\text{max}} = 576$ nm. Dans ce cas-ci, les longueurs d'onde d'absorption maximales des différents agrégats ne changent pas en fonction des cœurs comme nous avons pu le constater en solution. La différence se trouve dans la proportion des différents agrégats en fonction du cœur ainsi que de la chaîne solubilisante utilisée. D'après les différentes courbes d'absorption, le p-DTS(FBTTh₂)₂ est plus structuré, en film non traité, que le p-CPDT(FBTTh₂)₂ qui possède plus de monomère (bande à 623 nm). La différence de longueur, entre les liaisons Si-C et C-C entre les cœurs (DTS ou CPDT)¹⁰² et les chaînes latérales, peut expliquer cette différence notable d'organisation. Comme précisé précédemment, dans le but de simuler l'encombrement du 2-éthylhexyle de la molécule p-CPDT(FBTTh₂)₂, nous avons envisagé d'introduire la fonction triéthoxysilane sur le cœur CPDT. Toutefois, celle-ci étant située au bout de la chaîne C₁₁, non seulement, elle n'apporte pas l'encombrement escompté mais elle empêche également l'assemblage des chaînes latérales et, donc, l'organisation. L'utilisation d'une chaîne plus courte a été envisagée à partir du bromure d'allyle à la place du 11-bromo-1-undécène, mais l'hydrosilylation de la fonction allyle donnant beaucoup de sous-produits, cette option n'a pas eu de suite. Sur la Figure 59 (C), un recuit thermique de 5 min à 90°C a été réalisé sur les films Figure 59 (B). Nous pouvons observer, très clairement, que ce traitement permet de diminuer la quantité de monomères en augmentant principalement l'agrégation de type J et un peu l'agrégation de type H pour le p-DTS(FBTTh₂)₂ et le p-CPDT(FBTTh₂)₂. Aucun changement de structuration n'est observé dans le cas de la molécule p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylée.

b. Spectres d'absorption IR et UV-visible du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé traité par des vapeurs d'acide trifluoroacétique

Dans un premier temps, des études d'absorption d'UV-visible ont été conduites. Nous avons réalisé l'hydrolyse du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé en exposant les films à des vapeurs d'acide trifluoroacétique (TFA) pendant 1 min. La condensation a ensuite été réalisée grâce à un recuit thermique à 90°C pendant 30 minutes. Un test de résistance des films aux solvants organiques a ensuite été réalisé sur les films exposés ou non à TFA, en plongeant les films dans du chloroforme pendant quelques secondes (Figure 60). Nous pouvons constater que le procédé d'hydrolyse-condensation, ne modifie pas la structuration des films. Tandis que le traitement par le chloroforme montre que le film traité par le TFA est résistant au solvant organique après l'hydrolyse-condensation, malgré une faible perte d'intensité due à une condensation partielle qui a permis la solubilisation d'une faible quantité du composé.

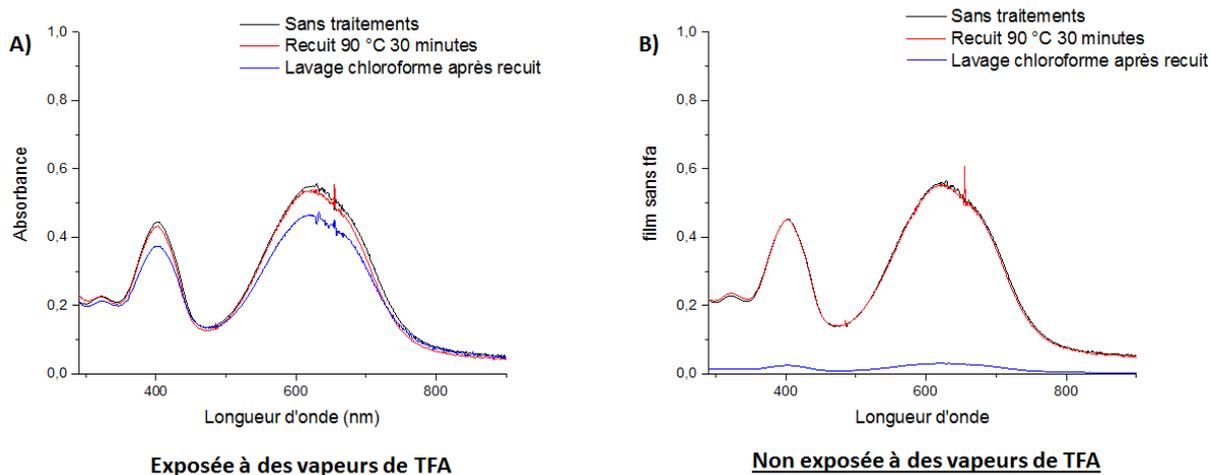


Figure 60 : Spectres d'absorption des films du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé avec traitement par TFA A) ; sans traitement par TFA B).

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé l'étude d'absorption infrarouge d'un film de p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, déposé à la tournette sur une plaque de silicium, qui a ensuite été soumis à des vapeurs de TFA (Figure 61) afin d'hydrolyser le film, puis, de le condenser grâce à des recuits à 90°C.

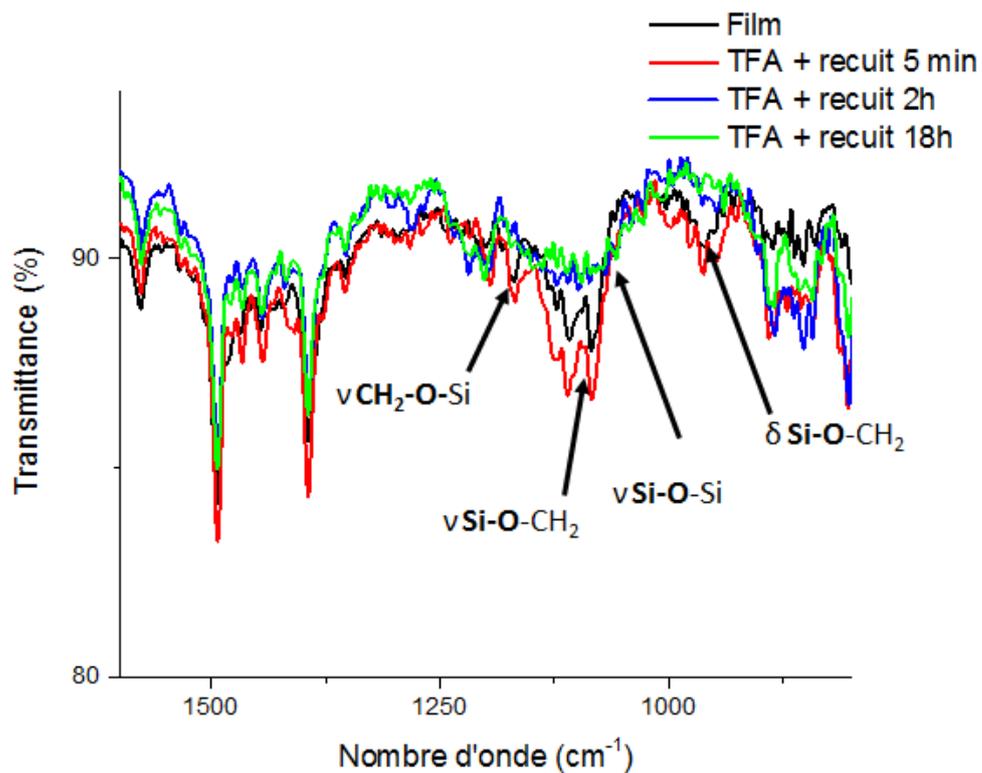
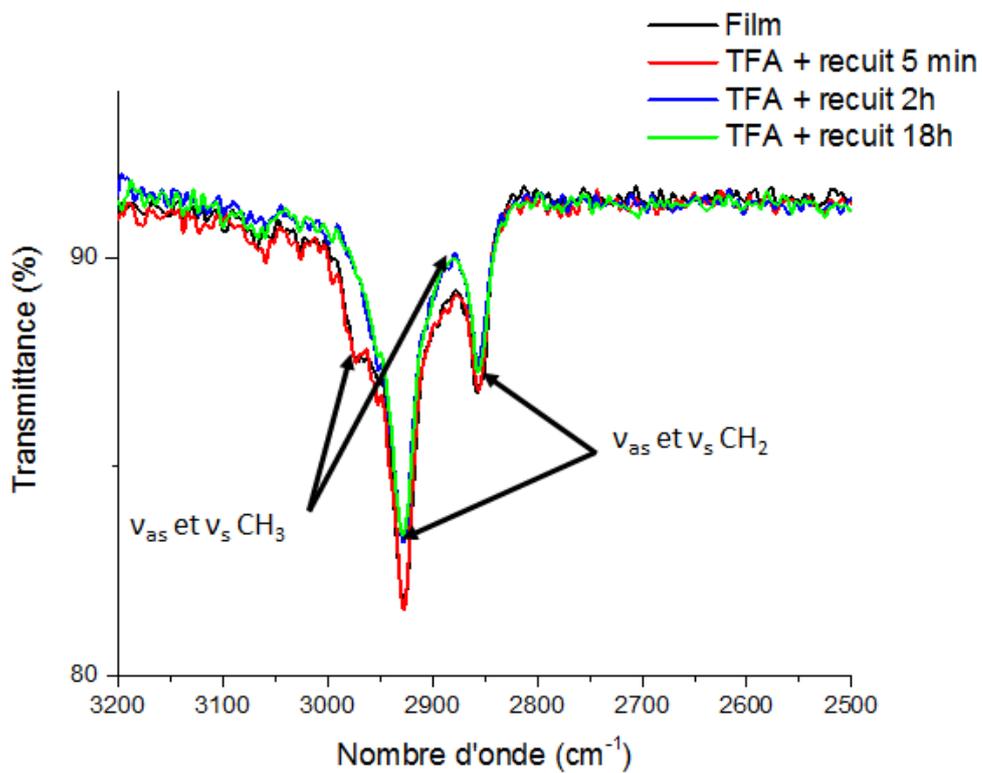


Figure 61 : Spectre de transmittance infrarouge du film p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé avant traitement par TFA et après traitement par TFA.

Juste après l'exposition aux vapeurs de TFA et un recuit thermique de 5 minutes à 90°C, aucun changement particulier sur le spectre infrarouge n'est perçu. Le procédé d'hydrolyse-condensation se fait de concert et nécessite alors un traitement thermique plus long. Un changement apparaît sur le spectre ayant subi un recuit pendant deux heures. La disparition des bandes des vibrations d'élongation asymétrique (v_{as} CH₃) et symétrique (v_s CH₃) du CH₃ est observée à 2973 et 2879 cm⁻¹. Il s'agit de 6 x CH₃ sur les 8 que compte la molécule. La diminution des bandes d'élongation du CH₂ est plus difficilement visible puisque dans ce cas, seuls 6 x CH₂ sur les 38 que compte la molécule sont éliminés. En intégrant la bande de vibration v_{as} CH₂ avant et après l'hydrolyse-condensation, en prenant une ligne de base à 91 % de transmittance ainsi qu'un intervalle entre 2946 et 2912 cm⁻¹, nous obtenons respectivement les aires de 235,64 et 195,81. Si nous convertissons ces aires en quantité de CH₂, et 235,64 (quantité de CH₂ de la molécule non hydrolysée) correspondant à 38 CH₂, et 195,81 correspondant à 31,6 CH₂ ce qui est relativement proche des 32 CH₂ de la molécule complètement hydrolysée (tout en sachant que 5 % des molécules possèdent une double liaison), ceci démontre parfaitement que l'hydrolyse du film est complète après deux heures de recuit thermique. De la même manière, nous pouvons suivre l'hydrolyse du film en observant la diminution des bandes de vibration d'élongation ν Si-O-CH₂ et des bandes des vibrations de déformation δ Si-O-CH₂, respectivement à 1096 et 963 cm⁻¹. La condensation du film est observée par l'apparition d'une bande large centrée sur 1100 cm⁻¹, correspondant aux bandes des vibrations d'élongation Si-O-Si. Tous ces résultats permettent de conclure à l'hydrolyse du film ainsi qu'à la polycondensation des molécules qui forment ainsi un réseau hybride organique. La condensation du réseau hybride n'évolue plus après deux heures de recuit à 90°C comme l'atteste le spectre après 18 heures de recuit à 90°C.

c. Caractérisations électrochimiques par voltamétrie cyclique

Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO du p-DTS(FBTTh₂)₂ et du p-CPDT(FBTTh₂)₂ ont été caractérisés par voltamétrie cyclique (Figure 62). Dans un premier temps, nous avons réalisé les CV de ces deux différents composés en solution, dans une solution à 0.1M de Bu₄NPF₆ dans du dichlorométhane (DCM). Les niveaux HOMO et LUMO ont été estimés respectivement à partir du début de leur pic d'oxydation et de réduction¹²⁴. Les niveaux d'énergies des deux molécules en solution sont exactement les mêmes, avec un niveau d'énergie de la HOMO à 5,1 eV et un niveau d'énergie de la LUMO à 3,4 eV, ce qui correspond à une énergie de bande interdite de 1,7 eV. Nous observons trois oxydations pseudo-réversibles distinctes sur la CV du p-CPDT(FBTTh₂)₂ correspondant à l'oxydation

des trois fragments donneurs composant la molécule. Ces oxydations sont clairement moins définies dans le cas du p-DTS(FBTTh₂)₂. Une explication pourrait reposer sur les capacités du p-DTS(FBTTh₂)₂ à s'auto-organiser et former des agrégats solubles. Il en est de même sur les voltamogrammes enregistrés à l'état solide. Les molécules étant en fortes interactions, chaque oxydation est influencée par le cation formé lors de l'oxydation précédente. A l'état solide, les niveaux d'énergies des LUMO restent inchangés par rapport aux mesures réalisées en solution, par contre un déplacement vers les potentiels positifs des oxydations du p-DTS(FBTTh₂)₂ et du p-CPDT(FBTTh₂)₂ décale les niveaux d'énergies des HOMO respectivement à -5,4 eV et à -5,2 eV, ce qui correspond à des énergies de bande interdite de 2 eV et 1,8 eV. En solution, les valeurs de la bande interdite calculées, à partir du pied de bande des spectres d'absorption UV-visible du p-CPDT(FBTTh₂)₂ et du p-DTS(FBTTh₂)₂, sont en accord avec des valeurs de 1,7 eV et 1,8 eV. Mais ce n'est pas le cas en film, les valeurs des bandes de transitions interdites, obtenues, augmentent dans le cas des CV par rapport à la solution, alors qu'elles diminuent d'après les spectres UV-visible en film par rapport à la solution. Le mélange d'agrégations différentes des molécules en film ne permet pas de faire de corrélation entre les spectres d'absorption UV-visible et les diagrammes de voltamétrie cyclique.

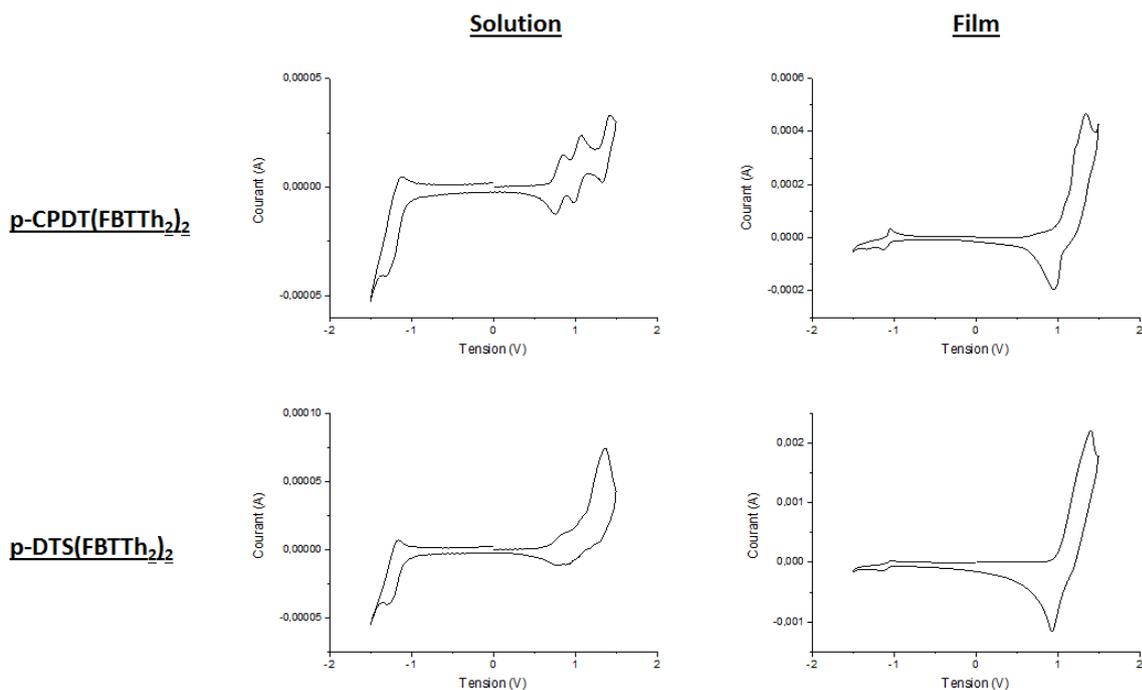


Figure 62 : Voltammogrammes cycliques des molécules de p-DTS(FBTTh₂)₂ et de p-CPDT(FBTTh₂)₂ en solution dans le dichlorométhane et en film dans l'acétonitrile. Les courbes ont été calibrées par rapport au ferrocène, E_{Fc+/Fc}.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des mesures de voltamétrie cyclique sur le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé en solution, en film sans traitement et en film ayant subi le procédé d'hydrolyse-condensation (Figure 63). En solution (**A**), la présence de trois vagues d'oxydations est observée comme pour le cas du p-CPDT(FBTTh₂)₂ mais les énergies des niveaux HOMO et LUMO sont différentes, localisées respectivement -5 eV et -3,3 eV ce qui correspond à une bande interdite de 1,7 eV et en accord avec le spectre d'absorption UV-visible en solution. Lors de l'oxydation du film non condensé, l'intensité du courant diminue au fur et à mesure des cycles en raison d'une solubilisation de l'espèce cationique (**C**). Tandis que, lorsque le film est condensé (**E**), il n'y a pas de perte d'intensité grâce au réseau hybride formé qui permet d'éviter la solubilisation de l'espèce formée après oxydation. Lors de la réduction, le film non condensé ne se solubilise pas (**B**). L'énergie LUMO ne change pas entre les films non condensés (**B**) et condensés (**D**) mais celle de la HOMO augmente pour atteindre une valeur de 5,1 eV, ce qui donne une énergie de bande interdite de 1,8 eV ne correspondant pas au spectre UV-visible observé.

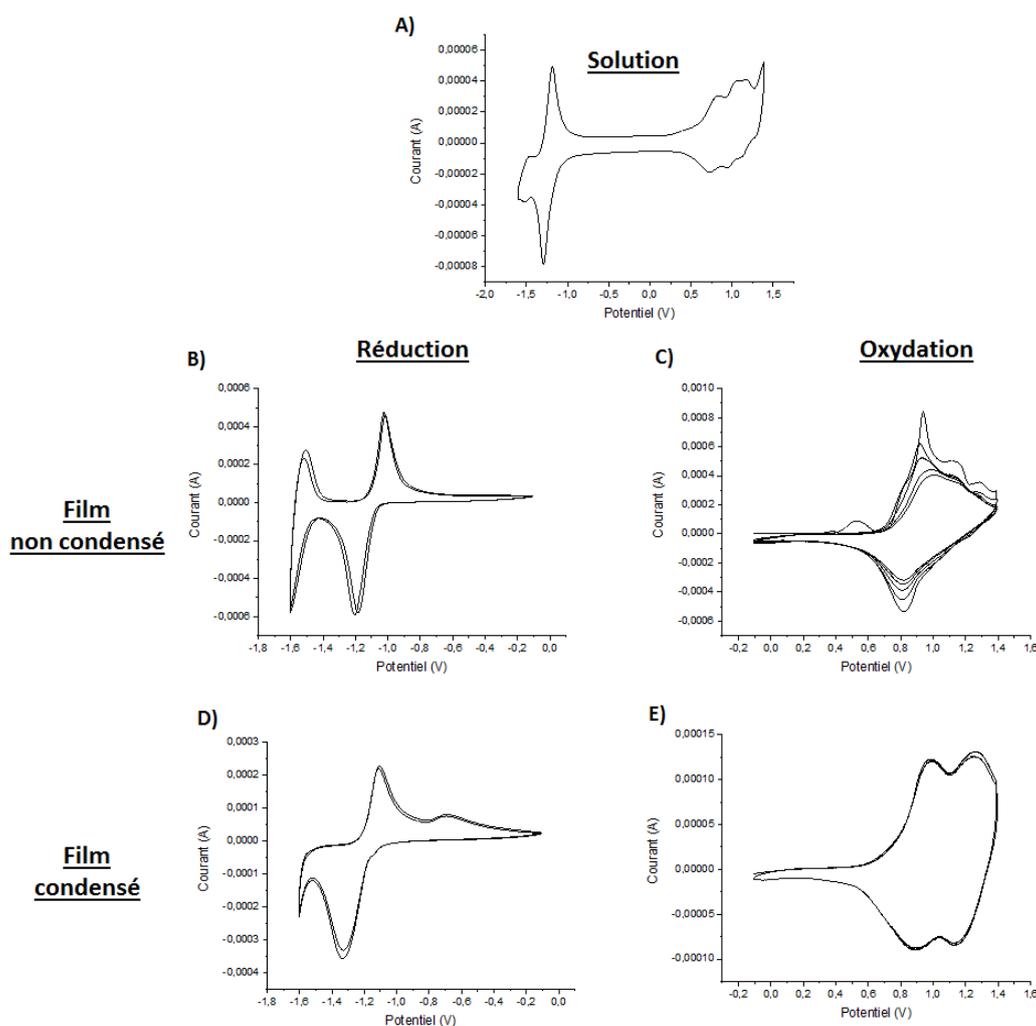


Figure 63 : Voltammogrammes cycliques du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé en solution dans le dichlorométhane et en film dans l'acétonitrile avant et après condensation. Les courbes ont été calibrées par rapport au ferrocène, $E_{Fc+/Fc}$.

Nous avons mentionné dans l'introduction sur les petites molécules, que nous souhaitions également réaliser la synthèse d'un homologue silylé du DR3TDTS, donneur offrant un bon rendement de 8 %⁹⁸. Ce dernier est constitué également d'un cœur central de DTS. Comme dans le cas précédent, nous avons choisi de remplacer le cœur DTS par un cœur CPDT afin de s'affranchir de tous problèmes pouvant être dus à la l'hydrolyse acide. Mais, en remplaçant le cœur DTS par le CPDT, les rendements chutent de 8 % à 0,75 %⁹⁸. Toutefois, Zhang *et al.*¹²⁵ ont montré que le remplacement de la chaîne ramifiée 2-éthylhexyle, par une chaîne linéaire, permettait d'obtenir des rendements de l'ordre de 4 %, avec un maximum obtenu avec une chaîne linéaire C₈. Nous avons alors décidé de synthétiser un dérivé silylé du DR3TDTC (Figure 64).

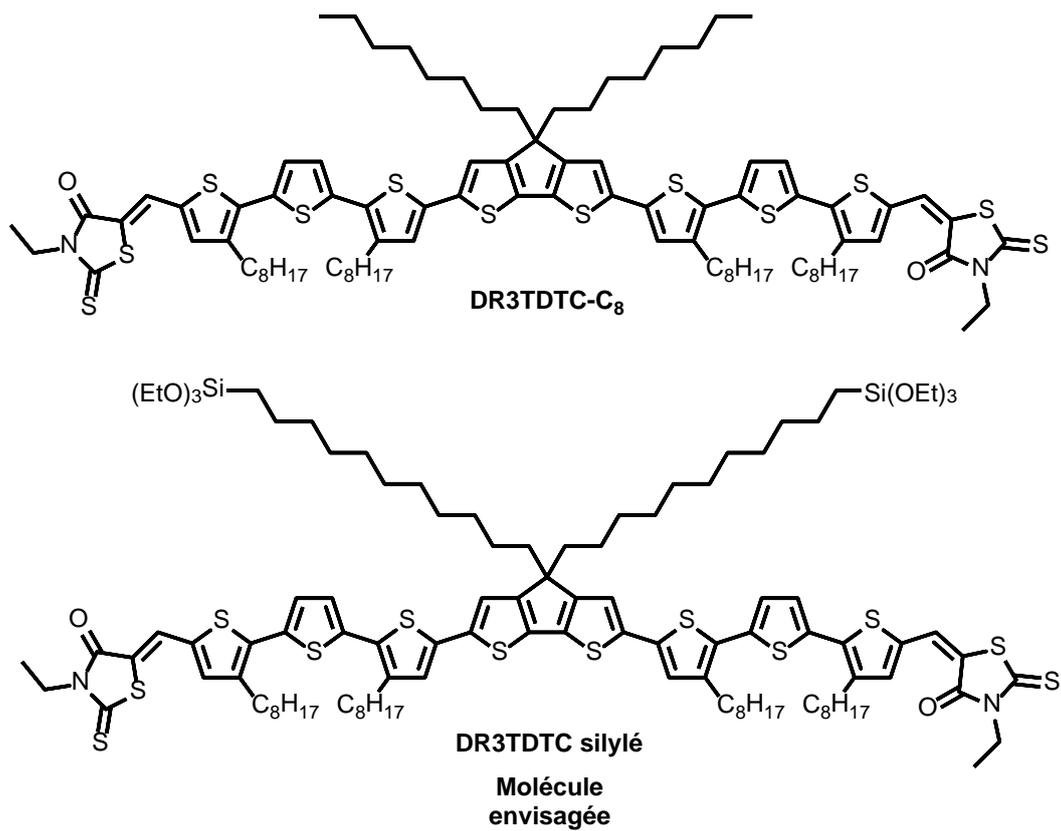


Figure 64 : Structures du DR3TDTC-C₈¹²⁵ et du DR3TDTC silylé envisagée.

4. Synthèse d'un dérivé du DR3TDTC

a. Synthèse du 5''-bromo-3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophène]-5-carbaldehyde (29)

Afin d'obtenir le DR3TDTC silylé, la synthèse de deux synthons est nécessaire : le cœur CPDT bis-undécène stannylé **21** déjà synthétisé lors de la synthèse du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé ainsi que le dérivé terthiophène **29** dont la voie de synthèse est décrite sur la Figure 65.

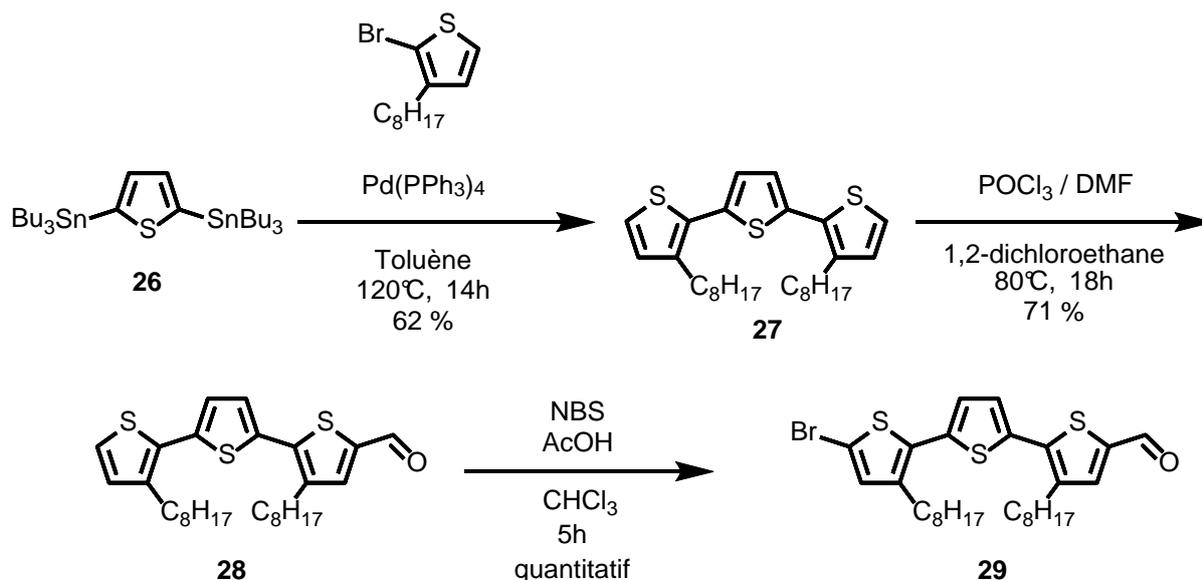


Figure 65 : Voie de synthèse du synthon terthiophène **28**.

Dans un premier temps, le thiophène bis-stannylé **26** a été engagé dans une réaction de Stille en présence du 2-bromo-3-octylthiophène et de palladium tetrakis afin d'obtenir le terthiophène **27**. Le grand nombre de sels d'étains présents dans le produit brut empêchait de purifier le produit par colonne chromatographique. Il nous a fallu tester différents moyens afin d'éliminer ces sels, sans dégrader le produit, avant de réaliser la purification sur colonne. Des filtrations sur silice puis sur alumine neutre ont été utilisées mais n'ont permis d'éliminer qu'une faible quantité de sels. Nous avons, ensuite, réalisé une purification par Kugelrohr qui nous a permis de d'éliminer tous les sels d'étains mais une partie du produit se décomposait, diminuant les rendements. C'est grâce à l'utilisation de silice avec 10 % de K₂CO₃ que tous les sels d'étains ont pu être éliminés sans dégradation. Pour ce faire, le produit est dissout dans du chloroforme et de la silice avec 10 % de K₂CO₃ est ajoutée jusqu'à recouvrir la solution, et est ensuite placé 24h au congélateur, enfin, le produit est récupéré par filtration. Cette étape est suivie d'une purification sur colonne de silice pour obtenir le produit **27** avec un rendement de 62 %. C'est, ensuite, avec une réaction de Vilsmeier-Haack que l'aldéhyde

correspondant **28** est obtenu avec un rendement de 90 %. Le réactif de Vilsmeier-Haack a été préparé séparément, et non in-situ, afin d'augmenter les rendements de 40 à 90 %. L'étape finale de la synthèse du dérivé terthiophène **29** est une bromation en présence de NBS donnant un rendement quantitatif.

b. Synthèse du dérivé DR3TDTC silylé

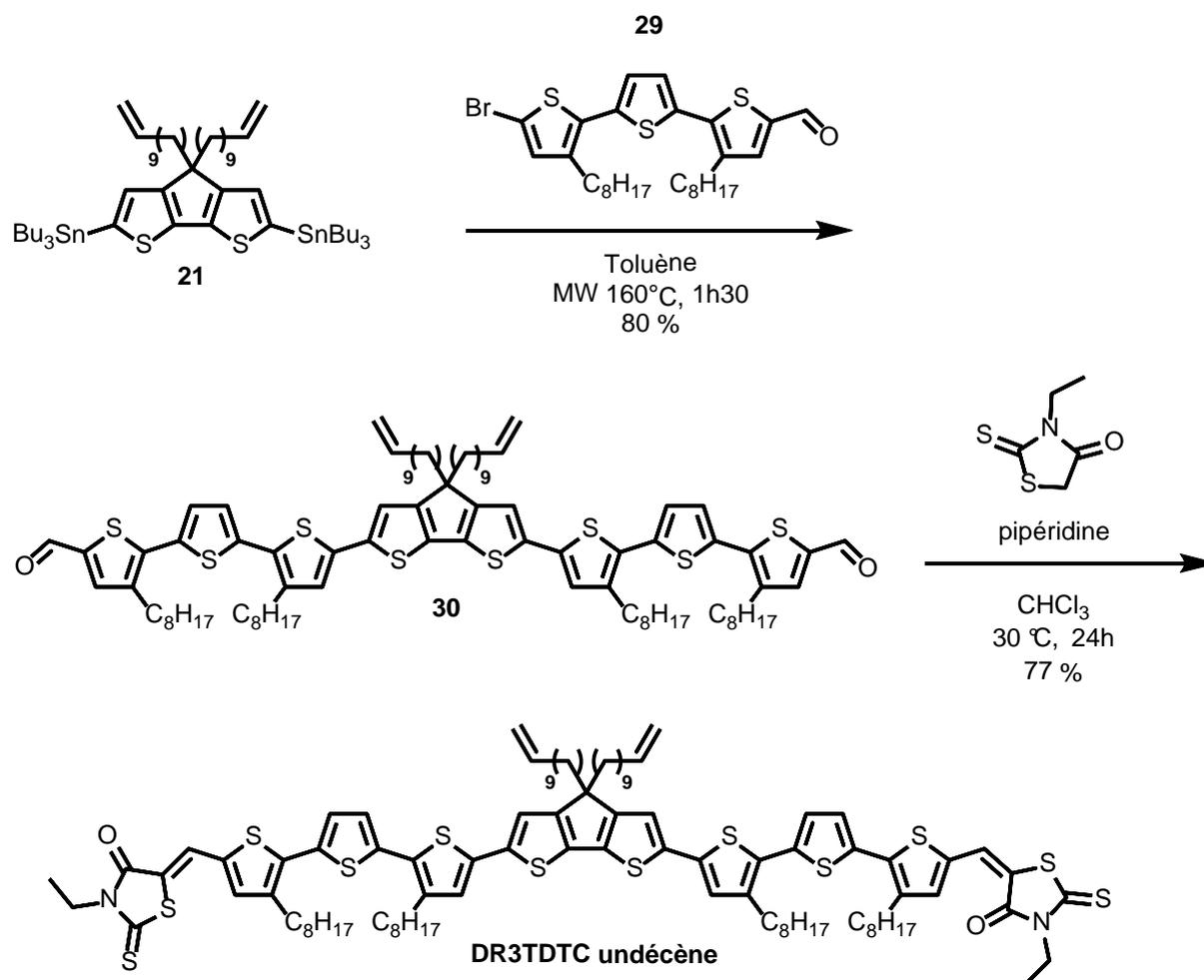


Figure 66 : Voie de synthèse du précurseur du DR3TDTC bis-undécène.

Le cœur CPDT bis-stannylé **21** et le dérivé terthiophène **29** précédemment synthétisés ont été engagés dans une réaction de Stille afin de donner le produit **30**, avec un très bon rendement de 80 %, sans migration de la double liaison dans ces conditions (ce qui avait été le cas pour l'obtention du p-CPDT(FBTTh₂)₂ bis-undécène, sûrement due à un catalyseur surement dégradé). La 3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one est ensuite engagée dans une réaction d'addition nucléophile puis de déshydratation avec le produit **22**, afin de donner le précurseur DR3TDTC bis-undécène avec un bon rendement de 77 %.

Nous avons ensuite essayé de réaliser l'hydrosilylation de la double liaison en utilisant les mêmes conditions que pour le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé mais aucune réaction ne s'est produite. Nous avons, alors, utilisé le catalyseur de Karstedt mais encore dans ces conditions, le réactif de départ est récupéré. Le même résultat a été obtenu en utilisant PtO₂ comme catalyseur d'hydrosilylation. Schuster *et al.*¹²⁶ ont synthétisé des catalyseurs d'hydrosilylation d'alcène terminal à base de cobalt (II) permettant d'obtenir des conversions supérieures à 98 % et des rendements entre 74 et 98 %. Nous avons choisi de synthétiser deux catalyseurs différents avec des ligands différents et une solubilité différente (Figure 67). Dans le cas du (^{Me}APDI)Co(OAc)₂, le produit de départ a, complètement, été converti, mais le solide de départ violet est devenu une huile orange très visqueuse ce qui peut être traduit par la perte de conjugaison de squelette pi-conjugué due à l'hydrosilylation de la double liaison au pied de la 3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one. Dans le cas (^{TF}APDI)Co(2-EH)₂, aucune conversion du réactif de départ n'est observée.

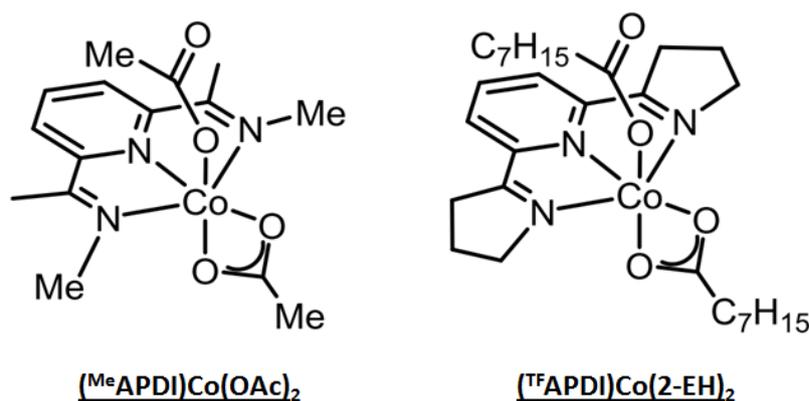


Figure 67 : Catalyseurs de Schuster *et al.*¹²⁶ synthétisés afin de réaliser des tests d'hydrosilylation.

c. Synthèse du dérivé DR3TDTC carbamate silylé

Afin de contourner le problème de l'hydrosilylation finale lors de l'étape finale pour obtenir le DR3TDTC silylé, nous avons décidé de changer de voie de synthèse et d'utiliser le cœur CPDT-OTBDMS **17** synthétisé précédemment, afin qu'il réagisse (après déprotection) dans l'étape finale avec le triéthoxy(3-isocyanatopropyl)silane pour obtenir le DR3DTC carbamate silylé (Figure 68).

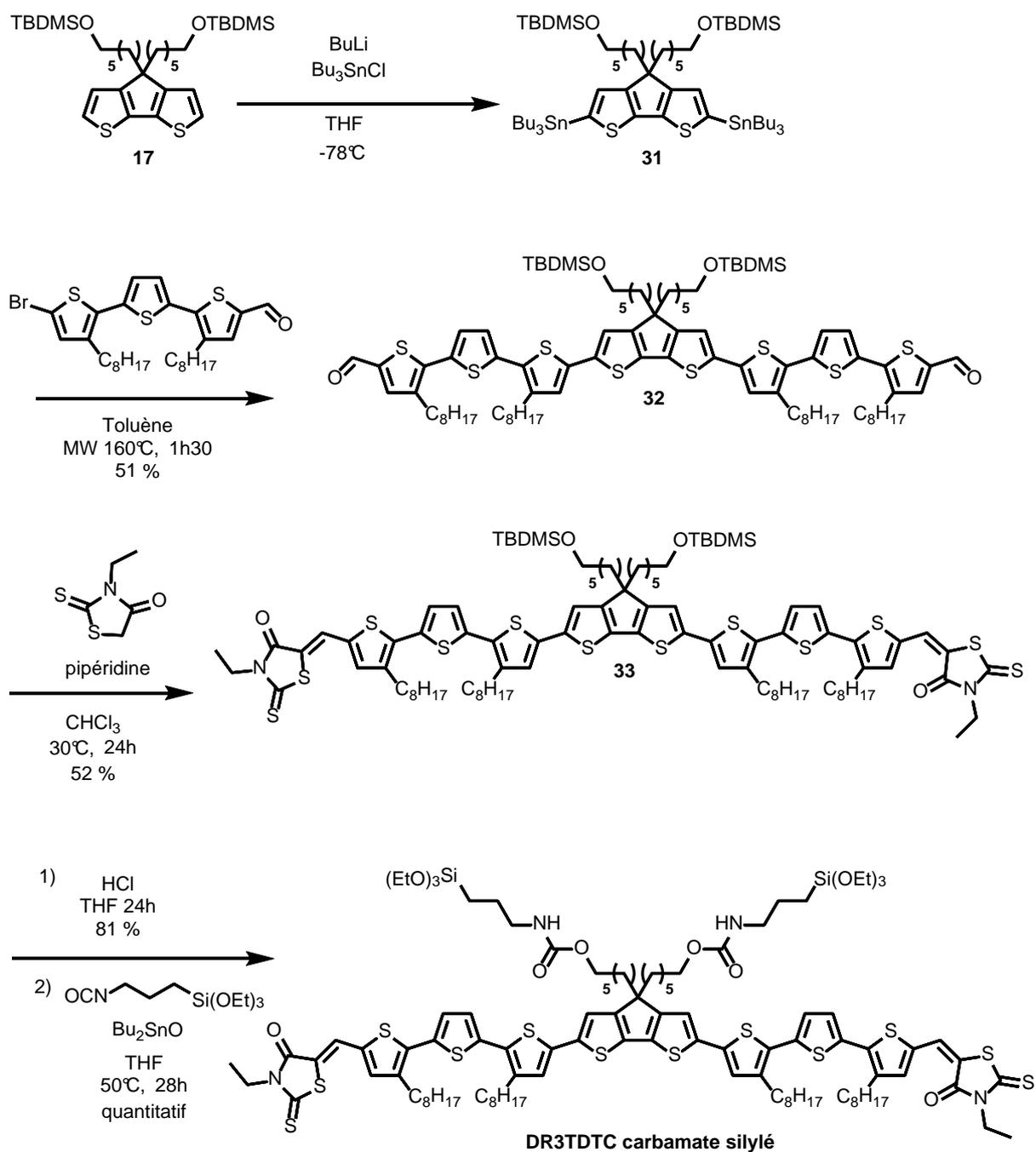


Figure 68 : Voie de synthèse envisagée du DR3TDTC carbamate silylé.

Toutes les synthèses ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment et permettent d'obtenir les produits **31**, **32** et **33** avec des rendements similaires pour chaque réaction. Lors de la déprotection des fonctions alcools, nous avons tout d'abord utilisé des conditions douces en ajoutant une solution de HCl 1M, pour ne pas dégrader la molécule. Aucune déprotection ne s'est produite malgré l'augmentation de la quantité d'HCl 1M. L'ajout de quelques gouttes d'HCl 37 % a finalement permis d'effectuer la déprotection. Afin d'obtenir un rendement quantitatif lors de la dernière étape de synthèse du DR3TDTC

carbamate silylé, deux équivalents de triéthoxy(3-isocyanatopropyl)silane ont été ajoutés, et le suivi par CCM a permis de constater la conversion complète du réactif de départ après 28 heures de réaction. Le composé final est obtenu avec un rendement quantitatif.

5. Caractérisation physico-chimique des dérivés DR3TDTC synthétisés

a. Caractérisations optiques

Tout d'abord nous avons réalisé les spectres d'absorption UV-visible des produits en solution dans le chloroforme (Figure 69).

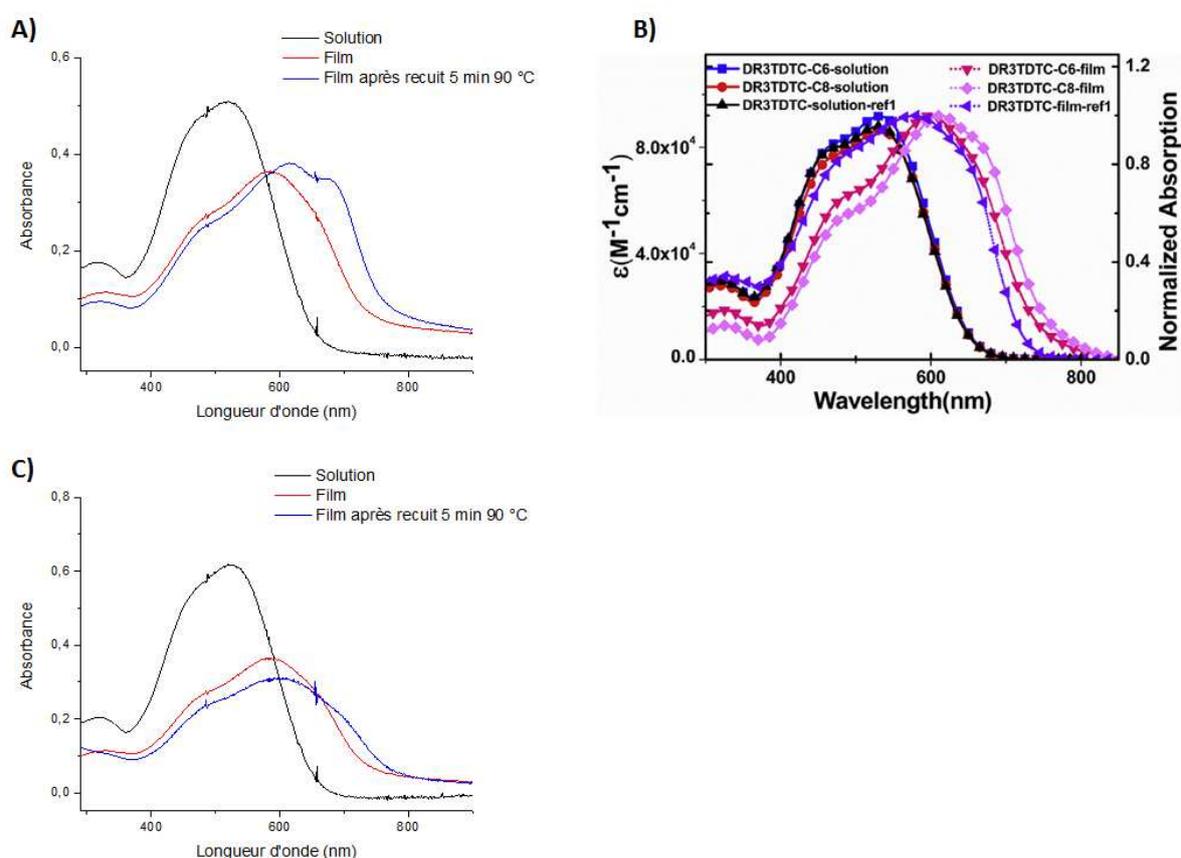


Figure 69 : Spectres d'absorption UV-visible du A) DR3TDTC bis-undécène ; B) DR3TDTC-C6 (rouge), DR3TDTC-C8 (violet), DR3TDTC-2-éthylhexyle (bleu)^{98, 125} ; C) DR3TDTC carbamate silylé.

Le DR3TDTC bis-undécène tout comme le DR3TDTC carbamate silylé montrent un maximum d'absorbance à 520 nm tandis que les dérivés C8 et C6 montrent un maximum d'absorbance à 532 nm¹²⁵ et le DR3TDTC-2-éthylhexyle à 529 nm⁹⁸. Cette différence de quelques dizaines de nanomètres, entre les valeurs de la littérature et celles obtenues au

laboratoire, a déjà été remarquée lors de l'étude des spectres d'absorption UV-visible du p-DTS(FBTTh₂)₂. N'ayant pas synthétisé la molécule de référence, nous ne pouvons pas conclure sur ces différences d'absorbance entre les molécules de la littérature et les molécules synthétisées. Nous nous sommes, donc, concentrés sur l'étude UV-visible des molécules synthétisées.

En film, un déplacement bathochrome est observé pour les différents DR3TDTC. Le maximum d'absorbance pour les DR3TDTC bis-undécène et DR3TDTC carbamate silylé est observé à 585 nm. Nous avons, ensuite, effectué un recuit thermique des films obtenus à partir des molécules que nous avons synthétisées dans l'optique de les structurer. Pour cela, les films ont été chauffés à 90°C pendant 5 minutes. Dans ce cas, les bandes d'absorption s'élargissent dans les deux cas (DR3TDTC bis-undécène et carbamates silylé). Par analogie avec l'agrégation de type J et H des dérivés p-CPDT(FBTTh₂)₂, nous pouvons observer une plus grande abondance d'agrégation de type J, à 680 nm, pour le dérivé DR3TDTC undécène.

Après recuit, nous pouvons observer un léger déplacement bathochrome du maximum d'absorbance passant de 585 à 620 nm. Nous pouvons alors déterminer le maximum d'absorbance des différentes agrégations à 585 nm pour l'agrégation de type H, 620 nm pour les monomères et 680 nm pour l'agrégation de type J. Comme pour le cas p-CPDT(FBTTh₂)₂, l'ajout de fonctions triéthoxysilanes sur les chaînes latérales a pour conséquence de déstructurer les films.

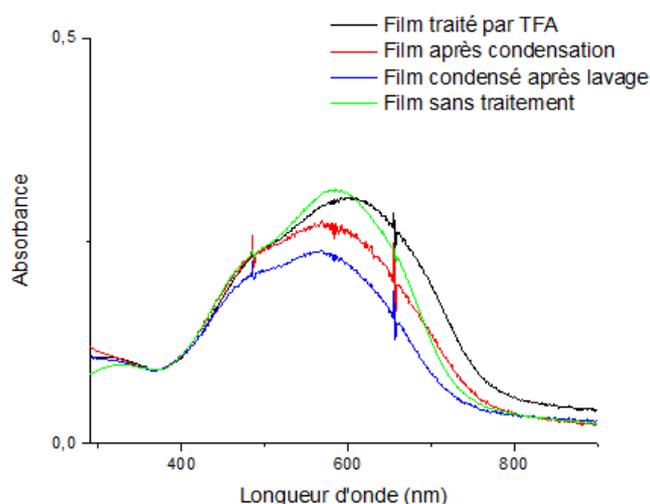


Figure 70 : Spectres d'absorption UV-visible du DR3TDTC carbamate silylé traité par TFA.

Nous avons, ensuite, réalisé un traitement par des vapeurs de TFA des films de DR3TDTC carbamate silylé dans les mêmes conditions que pour le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé

(Figure 70). Nous pouvons observer qu'après traitement par les vapeurs de TFA, une augmentation de l'agrégation de type J est observée, probablement due à la solubilisation des molécules par les vapeurs qui a permis une restructuration du film. Après condensation, une perte de l'agrégation de type J est constatée. L'hydrolyse-condensation a pour conséquence de déstructurer l'organisation supramoléculaire des molécules dans le film. Une légère perte d'absorbance apparaît après lavage du film dans du chloroforme, due à une légère solubilisation des molécules non condensées du film.

b. Caractérisations électrochimiques par voltamétrie cyclique

Les niveaux d'énergie du DR3TDTC bis-undécène et du DR3TDTC carbamate silylé ont été déterminés par voltamétrie cyclique (Figure 71). Nous avons réalisé les CV, de ces deux composés, en solution dans une solution à 0,1M de Bu_4NPF_6 dans du dichlorométhane. Nous pouvons nettement observer les trois différentes vagues d'oxydation des trois fragments donneurs dans le cas du DR3TDTC bis-undécène. Les valeurs des niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO obtenues sont respectivement de -4,75 et -3,41 eV pour le DR3TDTC bis-undécène ; et de -4,75 et 3,43 eV pour DR3TDTC carbamate silylé.

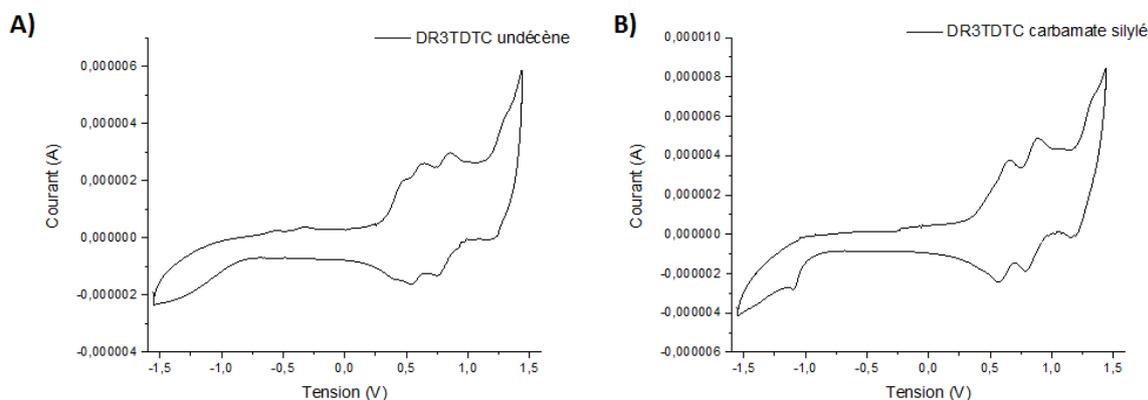


Figure 71 : Voltamogrammes cycliques des molécules A) DR3TDTC bis-undécène et B) DR3TDTC carbamate silylé, en solution dans le dichlorométhane. Les courbes ont été calibrées par rapport au ferrocène, $E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}$.

6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons réalisé la synthèse de deux dérivés silylés analogues de molécules décrites dans la littérature. Dans un premier temps, nous avons démontré l'instabilité du DTS en présence d'acide fort ce qui nous a contraint à utiliser le cœur CPDT plus stable en milieu acide. Il a aussi été remarqué que les cœurs centraux CPDT ou DTS, de

même que les chaînes solubilisantes/encombrantes, jouent un rôle important dans l'organisation supramoléculaire des molécules en film.

Nous avons démontré que l'insertion de fonctions triéthoxysilanes sur le p-CPDT(FBTTh₂)₂ n'apporte pas l'encombrement escompté mais empêche, également, l'assemblage des chaînes latérales et donc l'organisation. La mise en place d'agrégats de type J ou H n'est pas observé ni avant ni après condensation. Dans le cas du DRT3TDTC carbamate silylé, un passage à l'agrégation de type J est observé avant condensation mais lors de la formation du réseau hybride le film se déstructure.

Dans la prochaine partie de ce chapitre nous allons décrire la synthèse d'un dérivé de la molécule NIDCS, utilisé par Kwon *et al.*¹²⁰ en cellule solaire avec le p-DTS(FBTTh₂)₂ (Figure 43).

C. Synthèse des accepteurs d'électrons silylés

1. Synthèse du NIDCS silylé

La Figure 72 montre la voie de synthèse utilisée par Kwon *et al.*¹²⁷ afin d'obtenir le composé NIDCS-MO. Ils ont tout d'abord réalisé la synthèse de deux synthons : un N-naphtalimide (A) ainsi qu'un thiophène stannylé (B) possédant un groupement nitrile en position 2. Ces deux réactifs ont été couplés par une réaction de Stille afin d'obtenir le composé (C). Le composé NIDCS-MO est, alors, obtenu après une addition nucléophile du composé (C) sur (D), suivie d'une déshydratation.

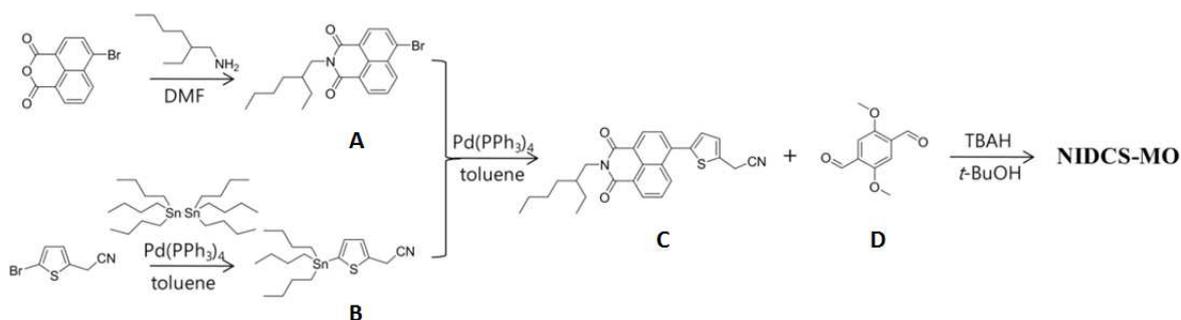


Figure 72 : Voie de synthèse du NIDCS-MO réalisée par Kwon *et al.*¹²⁷.

Les fonctions alcoxysilanes étant sensibles à l'hydrolyse, elles ont été introduites en toute fin de synthèse. Contrairement à la synthèse classique décrite précédemment, nous avons donc décidé de former l'imide par condensation du (3-aminopropyl)triéthoxysilane en fin de synthèse. D'autre part, cette réaction fait intervenir la production d'une molécule d'eau

dont il faudra s'affranchir. En effet, celle-ci risque de provoquer l'hydrolyse de la fonction trialkoxysilane. Pour ce faire, nous allons suivre une stratégie décrite par l'équipe pour la synthèse du précurseur phénylènevinylènediimide silylé²⁶. Il s'agit, dans ce cas, d'éliminer la molécule d'eau en formant un premier imide non hydrolysable avec la 2-aminopyridine puis d'effectuer une transimidation avec l'aminopropyle. Finalement, la synthèse du dérivé NIDCS silylé que nous avons envisagé, (représenté Figure 73), sera également appliqué pour synthétiser le NIDCS-MO de référence, afin d'avoir la certitude que cette voie de synthèse est réalisable.

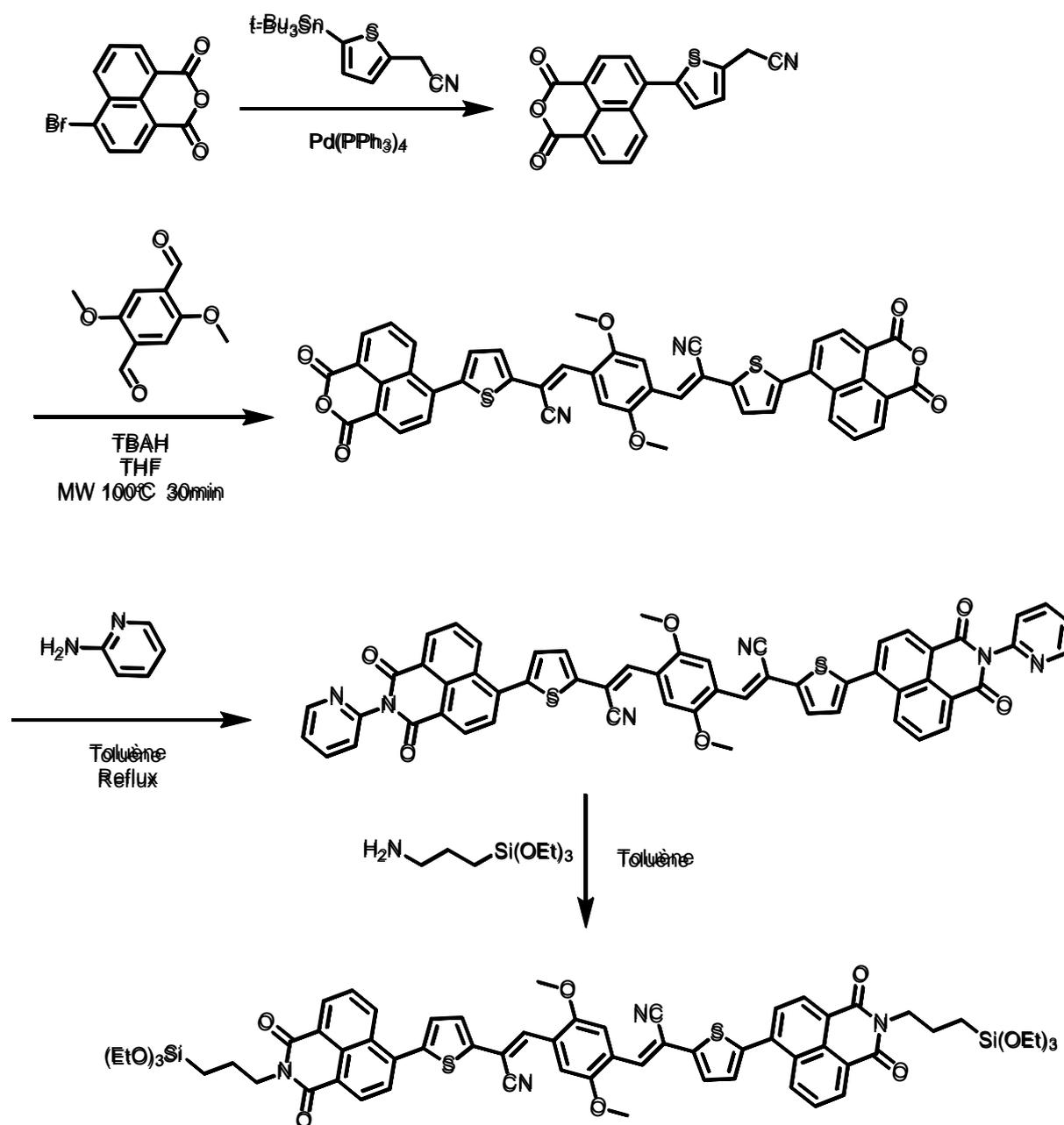


Figure 73 : Voie de synthèse envisagée du dérivé NIDCS silylé.

a. Synthèse du 2-(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)acétonitrile (35)

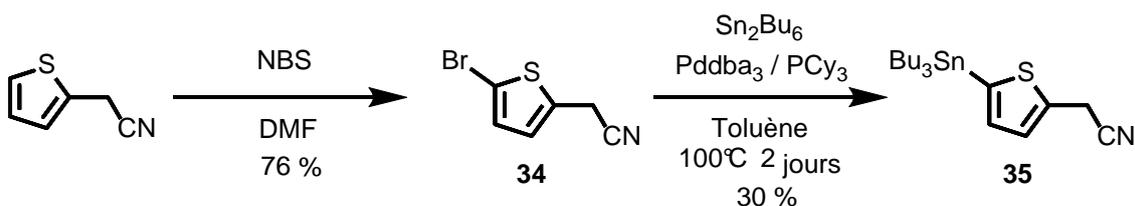


Figure 74 : synthèse du dérivé thiophène stannylé.

Une réaction de bromation est réalisée sur le 2-(thiophen-2-yl)acétonitrile en présence de N-bromosuccinimide (NBS) dans le diméthylformamide (DMF). Le produit **34** a été obtenu avec un bon rendement de 76 % pour ce type de réaction¹²⁸. Nous n'utilisons pas la stannylation standard pour la réaction suivante, en utilisant du butyllithium (BuLi), puisqu'il y aurait déprotonation du carbone en alpha de la fonction nitrile. Le composé **34** a alors été mis en présence de bistrabutylétain, d'un catalyseur de palladium et d'un ligand phosphoré afin de réaliser une réaction de Stille qui permet d'obtenir le thiophène stannylé **35** avec un rendement de 30 %. Les dérivés stannylés ne sont pas très stables en milieu acide et ont tendance à s'hydrolyser. Etant obligé d'effectuer une purification sur colonne de silice flash, le rendement n'est que de 30 %.

b. Synthèse du 2,5-diméthoxyterephthalaldehyde (37)

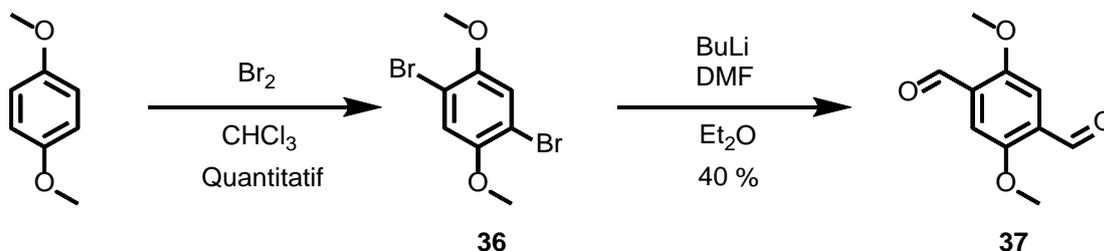


Figure 75 : Synthèse du dialdéhyde.

La synthèse de **37** s'effectue à partir du 1,4-diméthoxybenzène sur lequel une dibromation est réalisée avec du dibrome. Le dibrome étant très réactif sur ce type de composé, nous avons pu obtenir le produit **36** de manière quantitative. La 2^{ème} étape consiste à réaliser une réaction de Bouveault¹²⁹ entre l'organolithien, obtenu après l'ajout du BuLi, et du DMF. Le dialdéhyde **37** est alors obtenu avec 40 % de rendement.

c. Synthèse du dianhydride naphthalique (39)

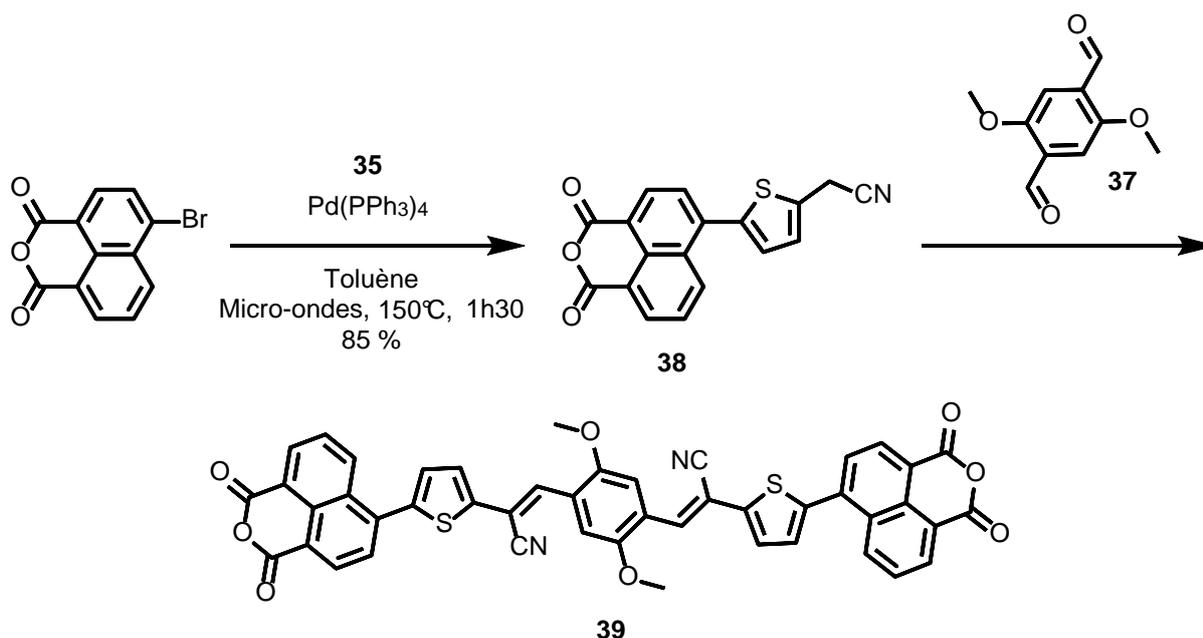


Figure 76 : Voie de synthèse du dianhydride naphthalique possédant comme chaîne solubilisante deux méthoxys sur le cœur.

L'anhydride 4-bromo-1,8-naphthalique est engagé dans une réaction de Stille avec le composé stannylé **35** afin d'obtenir le produit **38** avec un bon rendement de 85 %. Celui-ci est ensuite engagé en réaction avec le dialdéhyde **37** dans les mêmes conditions que Kwon *et al.*¹²⁷ (t-BuOH, 50°C) (Figure 76). On remarque que l'anhydride naphthalique **38** est très difficilement soluble dans le solvant réactionnel. Après suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince, les réactifs de départ ont disparu après une nuit et un produit insoluble dans la plupart des solvants usuels a été obtenu. Le produit dianhydride naphthalique **39** escompté n'a pas été observé et est susceptible d'être particulièrement insoluble dû au manque de chaînes solubilisantes sur son cœur pi-conjugué. Nous avons alors décidé de rajouter une chaîne plus longue à la place des groupements méthoxys et pour cela nous avons opté pour une chaîne hexyle (Figure 77) utilisée par le groupe de Kwon *et al.*¹²⁷ afin d'obtenir une molécule de référence.

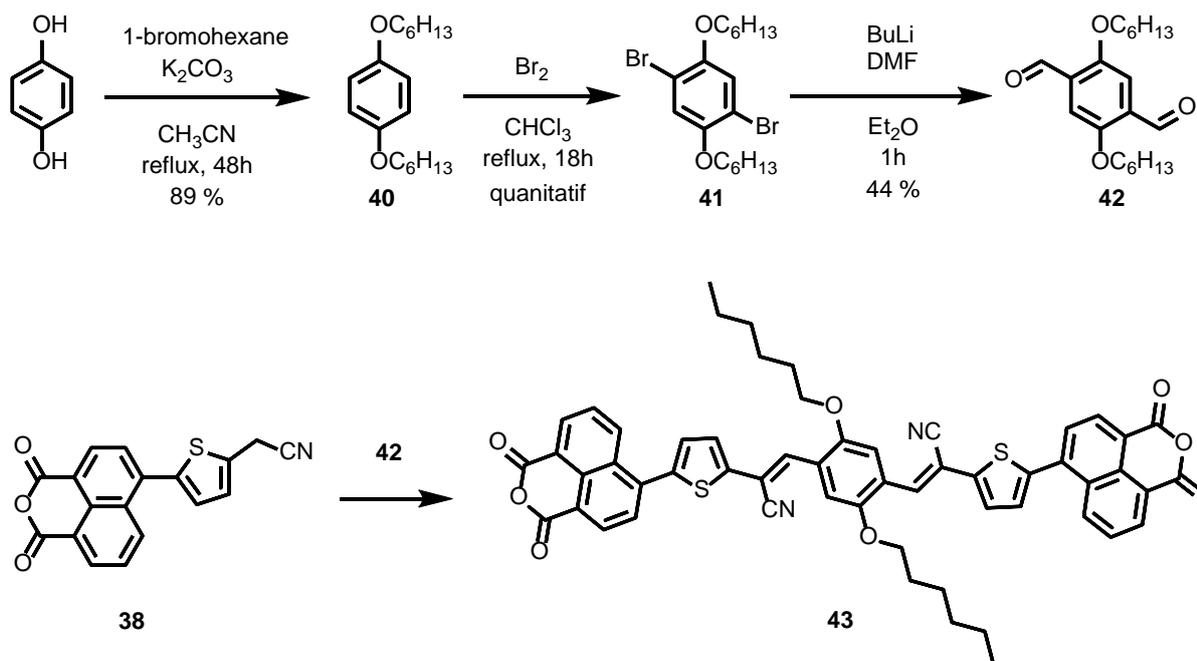


Figure 77 : Voie de synthèse du dianhydride phtalique possédant deux hécylxys sur le cœur en tant que chaînes solubilisantes.

Le produit **40** est obtenu par addition de l'hydroquinone sur le 1-bromohéxane avec un bon rendement de 89 %. Les composés **41** et **42** sont obtenus dans les mêmes conditions que les produits **36** et **37**, avec des rendements similaires. Dans ce cas également, la réaction entre **38** et **42** ne permet pas d'obtenir le dianhydride naphthalique **43** attendu. Nous nous sommes alors penchés sur une chaîne solubilisante encombrée et avons choisi d'utiliser le groupement 2-éthylhexyle (Figure 78).

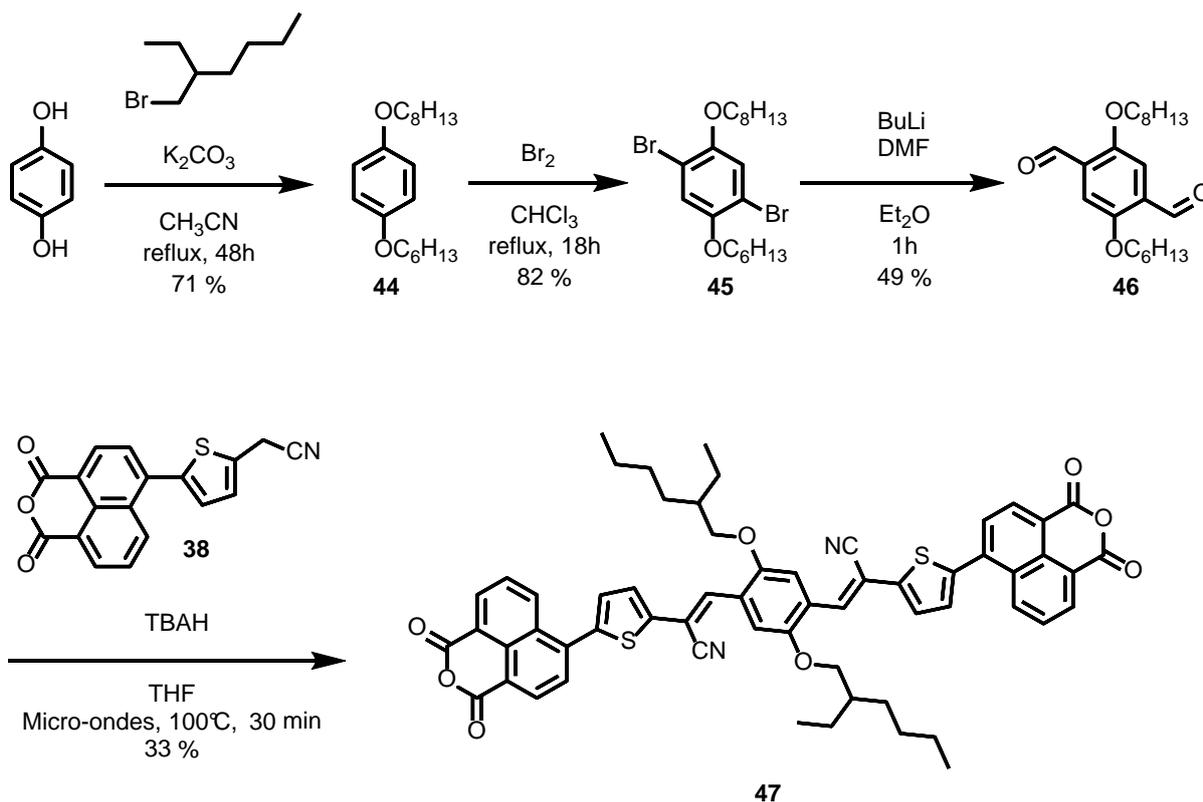


Figure 78 : Voie de synthèse du dianhydride phtalique possédant comme chaîne solubilisante deux 2-éthylhéxyloxys sur le cœur.

Nous avons obtenu les produits **44**, **45** et **46** dans les mêmes conditions que précédemment avec des rendements légèrement inférieurs pour les deux premières étapes. Comme dans les deux précédents cas, le produit n'a pas pu être obtenu dans les conditions de la littérature. Le composé **38** étant très peu soluble dans le t-BuOH, nous avons décidé d'utiliser un autre solvant, le THF, permettant une meilleure solubilisation des réactifs de départ ainsi que le potentiel produit. Dans ce cas, un produit orange, apparaissant par CCM, a été isolé par colonne. Nous avons pu confirmer par RMN 1H que le produit obtenu était le résultat de la mono-addition (Figure 79). Les conditions de réaction n'étant pas assez dure, nous avons, alors, utilisé les micro-ondes afin de monter en température et en pression. Nous avons remarqué par CCM l'apparition d'un composé rouge en plus du composé orange. Les produits n'étant pas séparables par colonne chromatographique, des tests de solubilités ont été réalisés dans différents solvants afin de purifier le produit par précipitation. Nous avons pu confirmer l'obtention du produit **47**, avec un rendement de 33 %, en comparant les déplacements chimiques des protons du cœur pi-conjugué par RMN 1H avec le composé obtenu par Kwon *et al*¹²⁷.

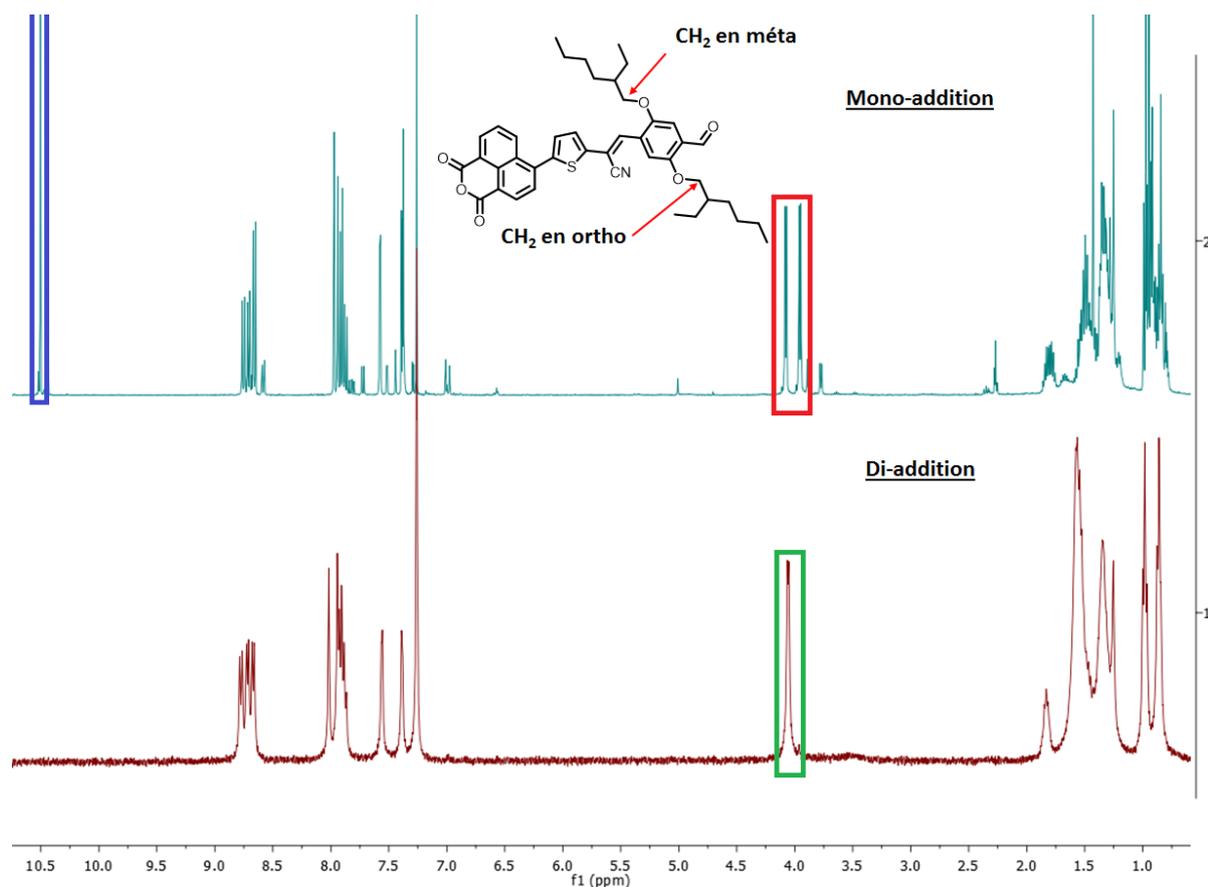


Figure 79 : RMN ¹H des composés de mono-addition et de di-addition de la réaction de couplage entre **38** et **46**.

Nous pouvons remarquer sur le spectre RMN ¹H de la mono-addition le pic caractéristique d'aldéhyde à 10,5 ppm (bleu) alors que celui-ci n'est pas présent sur le RMN ¹H du composé de di-addition (Figure 79). Sur le spectre RMN ¹H du produit de mono-addition, deux pics distincts apparaissent à 4 ppm (rouge), ils correspondent aux CH₂ en alpha de l'oxygène des chaînes 2-éthylhéxyloxy en ortho et en para de l'aldéhyde. Tandis que dans le cas du produit de di-addition, un seul pic est observé (vert), les deux CH₂ étant équivalents.

Par la suite, cette réaction de couplage a été reproduite plusieurs fois sans succès, les conditions de réaction n'étant pas reproductibles. Nous avons, ensuite, tenté de réaliser cette synthèse, dans les mêmes conditions, avec les composés dialdéhydes (**42** et **37**) sans obtenir les produits attendus. Afin d'obtenir rapidement une molécule silylée acceptrice d'électrons, nous avons changé de stratégie en envisageant la synthèse d'un dérivé silylé de la molécule FBR synthétisé par Holliday *et al*¹⁰⁹. Comme nous l'avons présenté, précédemment, dans l'introduction des petites molécules acceptrices, la molécule FBR possède une structure de type A-A-D-A-A. Le FBR présente une forte absorption entre 400 nm et 600 nm, tout comme

le NIDCS-MO, ce qui reste complémentaire à celle du p-DTS(FBTTh₂)₂ (Figure 42). Les niveaux des énergies LUMO, des deux molécules, étant en adéquation (-3,57 eV pour l'accepteur et -3.34 eV pour le donneur), ce couple pourrait permettre d'obtenir de bons rendements lors de leur utilisation en cellule solaire.

2. Synthèse du dérivé FBR silylé

La Figure 80 montre la synthèse effectuée par Holliday *et al.*¹⁰⁹ afin d'obtenir la molécule FBR. Dans un premier temps, ils ont réalisé la synthèse de deux synthons : un dérivé diboré de fluorène (A) et un dérivé aldéhyde de benzothiadiazole (B). Lorsque ces deux composés sont engagés dans un couplage de Suzuki, le précurseur (C) est obtenu. C'est après l'addition du 3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one que la molécule FBR est obtenue.

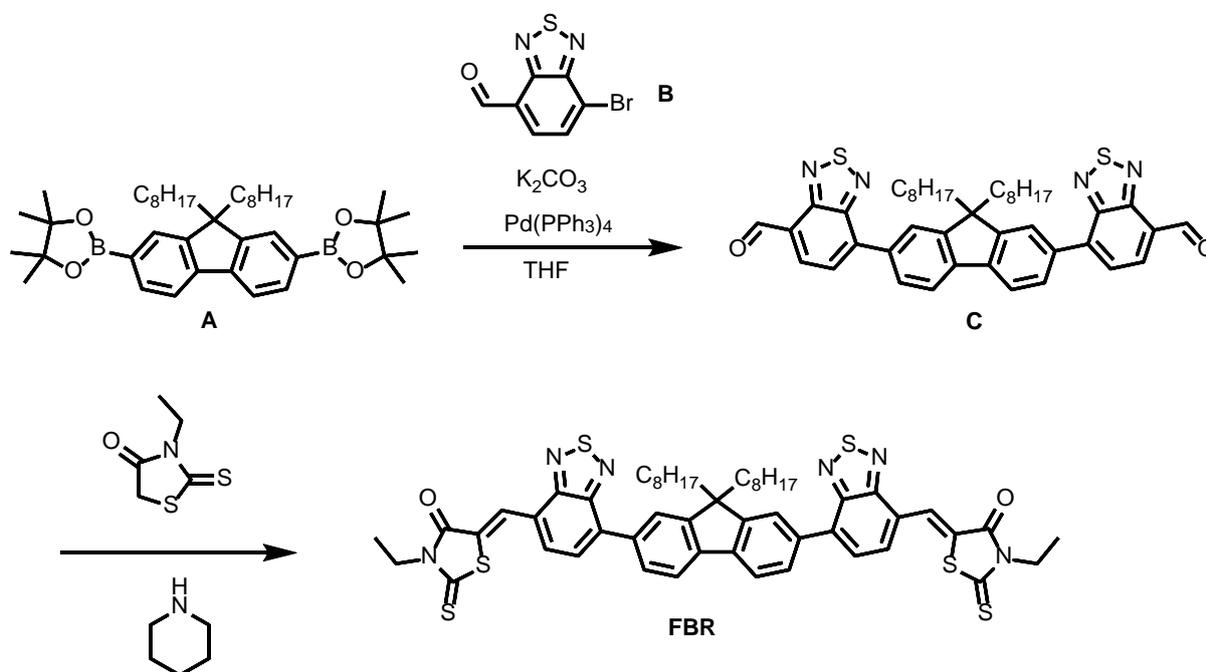


Figure 80 . Voie de synthèse de la molécule FBR décrite par Holliday *et al.*¹⁰⁹

Nous avons choisi de réaliser la synthèse d'un dérivé silylé du FBR sur lequel, comme précédemment, les fonctions triéthoxysilanes seront introduites lors de la dernière étape afin d'éviter toute hydrolyse de ces fonctions au cours de la synthèse. Nous avons alors décidé de remplacer la chaîne C₈ par une chaîne C₁₁ possédant un alcène terminal, permettant ainsi de réaliser une hydrosilylation lors de l'étape finale (Figure 81).

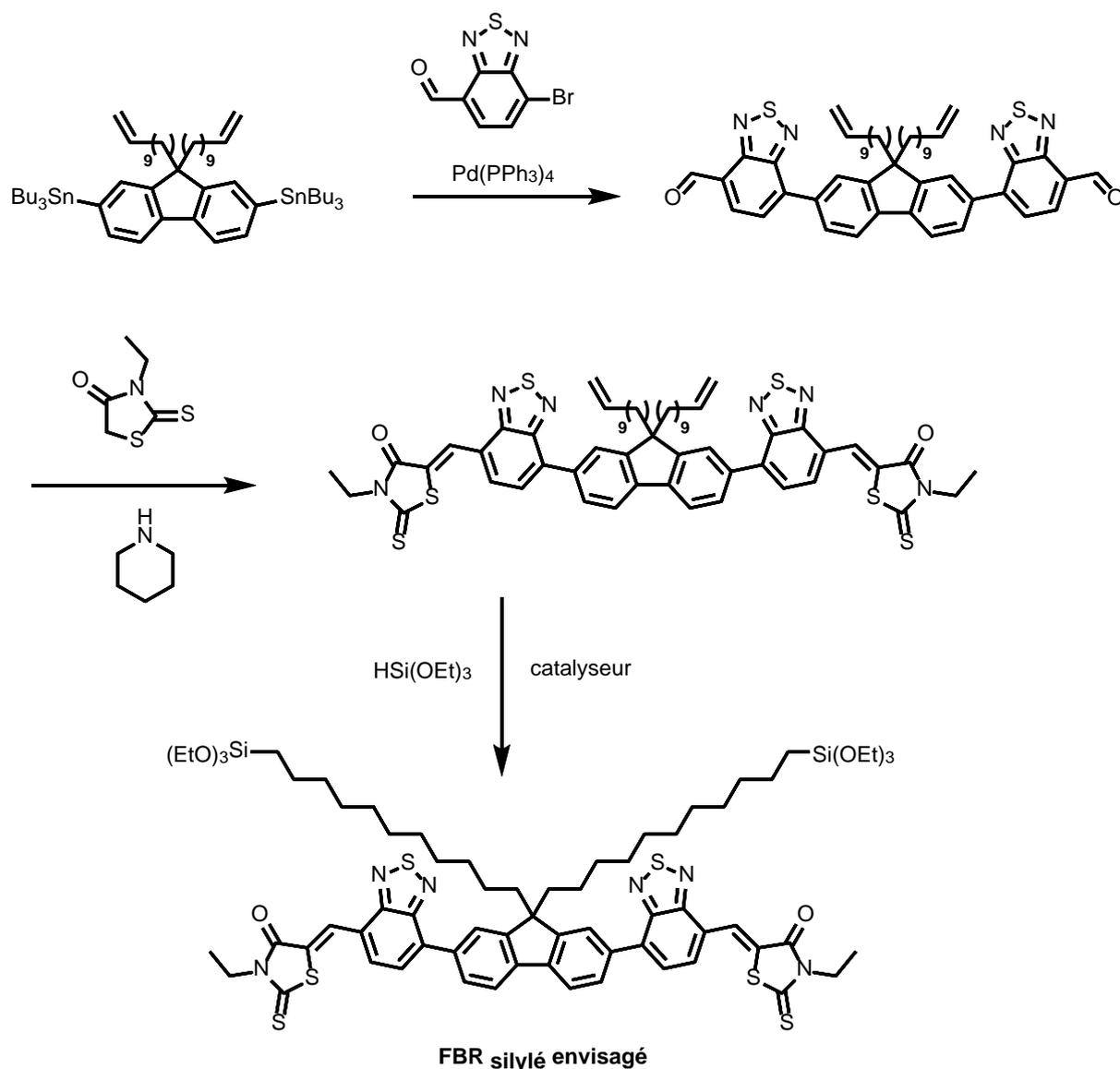


Figure 81 : Voie de synthèse envisagée pour le FBR silylé.

a. Synthèse du (9,9-di(undec-10-en-1-yl)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(tributylstannane)

(48)

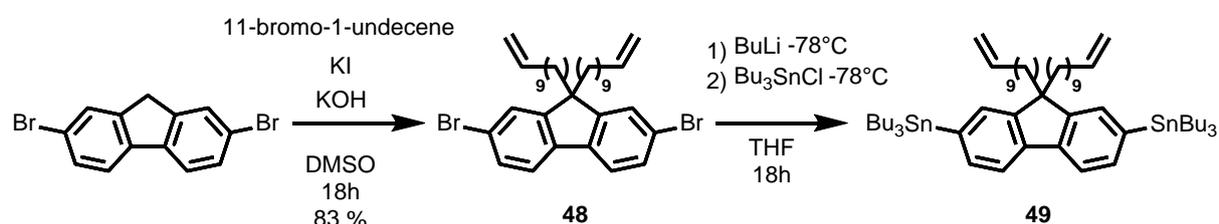


Figure 82 : Voie de synthèse du dérivé fluorène stannylé **48**.

Le 2,7-dibromofluorène a été engagé avec le 11-bromo-1-undécène dans une réaction de substitution nucléophile dans le DMSO afin d'obtenir le produit **48** avec un bon rendement

de 83 %. Celui-ci après une réaction de stannylation en présence de BuLi puis de tributyl étain permet d'obtenir le produit **49**, Ce composé n'est pas purifié afin de ne pas hydrolyser les fonctions stannylées.

b. Synthèse du 7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (52**)**

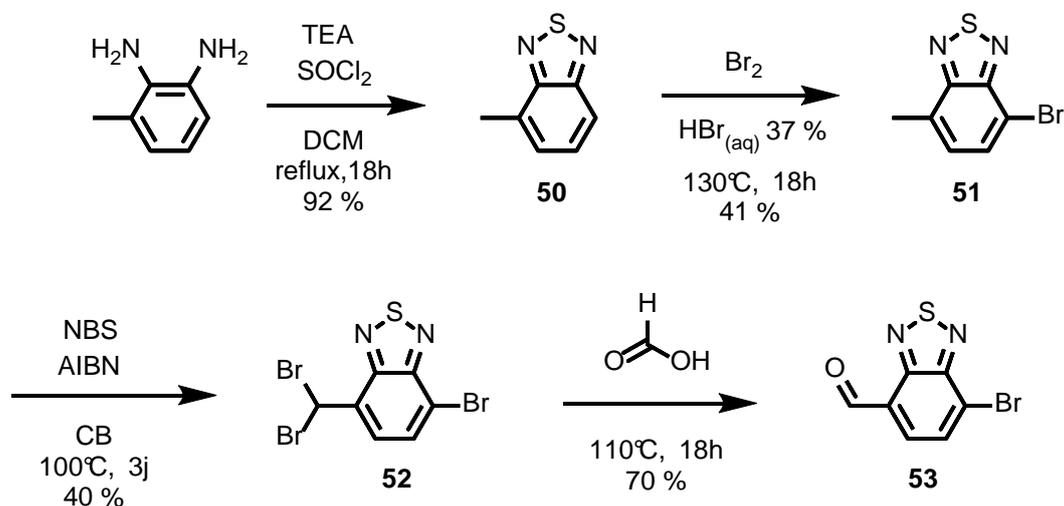


Figure 83 : Voie de synthèse du dérivé benzothiadiazole **53**.

Dans un premier temps, la 3-méthylbenzène-1,2-diamine est engagée dans une réaction avec du chlorure de thionyle (SOCl₂) activé par la triéthylamine (TEA) afin d'obtenir le produit **50** avec un très bon rendement de 92 %. En plus de l'activation de SOCl₂, la TEA permet de piéger l'acide chlorhydrique formé durant la réaction. Le composé **50** a été mis en présence d'un excès de N-bromosuccinimide, dans de l'acide sulfurique concentré. Nous avons obtenu un mélange du produit **51** avec le produit de dibromation **51a** (Figure 84), ce qui n'était pas attendu, et ces deux produits sont inséparables que ce soit par colonne chromatographique ou par cristallisation. L'utilisation d'un seul équivalent, ou moins, de NBS n'a pas permis d'éviter la formation du produit dibromé nous empêchant d'engager le produit obtenu dans la réaction suivante. Nous avons alors réalisé la synthèse dans les mêmes conditions que Holliday *et al.* en utilisant un équivalent de dibrome permettant d'obtenir le produit **50** avec un faible rendement de 41 %. Le produit **52** est obtenu après bromation radicalaire en présence de NBS et d'azobisisobutyronitrile (AIBN) avec un faible rendement de 40 %. Après une réaction dans l'acide formique à 110°C, le dérivé benzothiadiazole aldéhyde **53** est obtenu avec un rendement de 70 %.

Nous avons remarqué qu'en fin de réaction pour obtenir le produit **51**, trois composés distincts étaient présents : le réactif de départ, le produit **51** attendu et le produit de

dibromation **51b** (Figure 84). Ce produit dibromé étant un intermédiaire de la réaction suivante et permettant d'obtenir le composé **17**, nous avons alors décidé d'utiliser un excès de dibrome afin que tout le produit de départ soit converti en **51** et **51b**. Et d'engager ce mélange de produits avec le NBS, afin d'obtenir le composé **52**, ce qui a permis d'augmenter considérablement le rendement sur deux étapes de 16 % à 92 %.

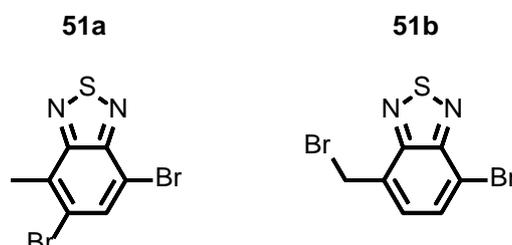


Figure 84 : Sous-produit de la réaction de bromation de **49** avec NBS (**50a**) et Br₂ (**50b**).

c. Synthèse du dérivé FBR silylé

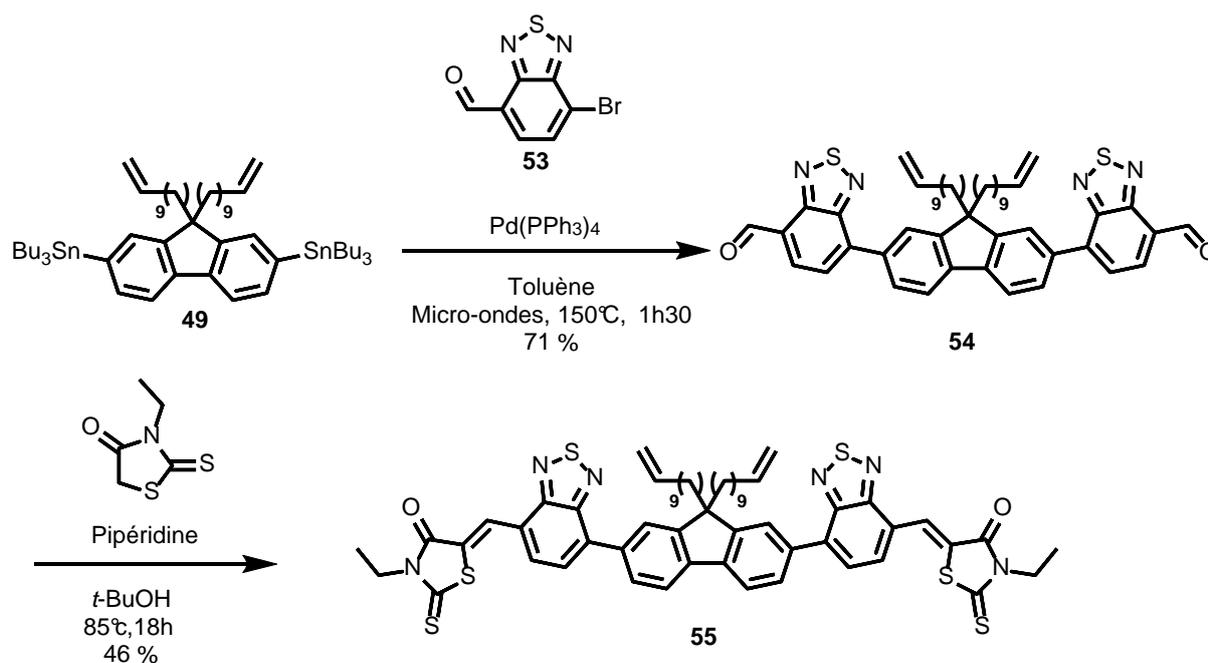


Figure 85 : Voie de synthèse du précurseur FBR bis-undécène **55**.

Les composés **48** et **52** sont engagés dans une réaction de Stille afin d'obtenir le produit **53** avec un bon rendement de 71 %. Lors de la réaction suivante la pipéridine, utilisée en tant que catalyseur, permet d'initier l'addition nucléophile de la rhodanine sur **53** pour donner **54**. Le produit **54** a été obtenu, une unique fois, dans ces conditions. Lors de cette réaction le produit **53** n'est pas très soluble dans le *tert*-butanol et forme une pâte orange à chaud. Nous avons essayé d'utiliser d'autres solvants tel que le THF ou encore le chloroforme

afin de solubiliser tous les réactifs mais, dans aucun des cas, le produit souhaité n'a pu être obtenu.

En parallèle, la synthèse du FBR de référence décrit par Holliday *et al.*¹⁰⁹ a été réalisée. L'ensemble des produits décrits ont été obtenus, mis à part le produit final. Le FBR, décrit par la publication, n'a été aperçu que par RMN du proton et en très faible quantité. Les réactions finales pour obtenir le FBR de référence ainsi que le FBR **55** n'étant pas reproductibles, nous avons, une nouvelle fois, choisi d'abandonner cette synthèse d'accepteurs silylés.

3. Le C₆₀ silylé

En 1997, Bianco *et al.*¹³⁰ ont réalisé la synthèse d'un dérivé silylé du C₆₀ afin de l'incorporer dans des colonnes HPLC. Grâce à cela, ils ont pu moduler la rétention de macrocycles tels que les calixarènes ou les cyclodextrines. Le laboratoire a, alors, développé la synthèse de ce dérivé silylé du C₆₀ afin de l'exploiter dans des cellules solaires à base de perovskites¹³¹. Dans cette étude, il a été montré que l'utilisation d'une couche de fullerène réticulée est un moyen viable pour une amélioration considérable de la collecte des charges de type n (électron) et, donc, par extension leur rendement. Nous avons, alors, décidé d'utiliser cette petite molécule silylé dérivé du C₆₀ comme accepteur (Figure 86) pour les différents dispositifs optoélectroniques décrits dans la suite de ce travail.

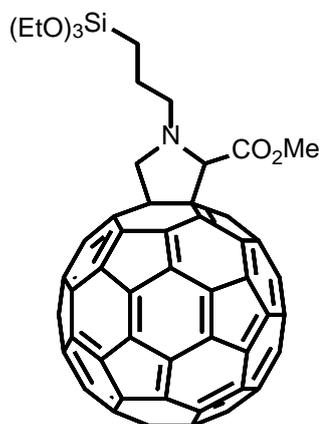


Figure 86 : Structure du C₆₀ silylé¹³⁰.

4. Conclusion

Dans le but d'effectuer la synthèse d'un accepteur d'électrons silylé, nous avons, dans un premier temps, essayé de réaliser la synthèse d'un dérivé de NIDCS décrit par Kwon *et al.*¹³² en modifiant légèrement la synthèse afin d'ajouter les fonctions triéthoxysilanes en fin de synthèse. Ce léger changement dans la voie de synthèse n'a pas permis d'obtenir le

précurseur dans de grandes quantités à cause de la très faible solubilité de l'anhydride naphthalique **38** ou de sa décomposition dans les conditions utilisées. L'intégration du groupe partant 2-aminopyridine en début de synthèse et non en fin de synthèse aurait, peut-être, permis d'obtenir le composé envisagé.

Il a, ensuite, été envisagé de réaliser la synthèse d'un dérivé du FBR décrit par Holliday *et al.*¹⁰⁹, en ajoutant, dans ce cas, aussi, les fonctions triéthoxysilanes lors de l'étape finale. Le remplacement de la chaîne solubilisante octyle par une chaîne undécène aurait permis, après hydrosilylation de la double liaison lors de l'étape finale, d'obtenir le dérivé FBR silylé. Mais la reproductibilité de la réaction permettant d'obtenir le précurseur étant trop faible, la synthèse de ce dérivé silylé a été abandonnée. Nous avons alors choisi d'utiliser un dérivé silylé du C₆₀, dont la synthèse a déjà été développée et reproduite sans problème par le laboratoire.

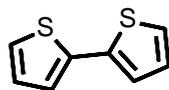
Les propriétés électrochimiques des différentes molécules donneuses d'électrons montrent que ces composés possèdent des niveaux d'énergies HOMO et LUMO adaptés à ceux du PCBM et du C₆₀ silylé¹³¹.

Dans la prochaine partie, nous allons réaliser des cellules solaires organiques avec les différents composés synthétisés et comparer leurs performances à celles des composés de référence. Le but de la prochaine étude est d'obtenir des dispositifs stabilisés par le réseau hybride formé après hydrolyse-condensation, afin de leur apporter une résistance à hautes températures.

D. Partie expérimentale

Tous les produits chimiques et les solvants utilisés sont de qualité « réactif » sauf indication contraire. Le DCM et le DMF ont été séchés sur tamis moléculaire 4 Å et l'acide acétique sur tamis moléculaire 3Å. Les réactions au micros-ondes ont été réalisées avec un CEM Discover Explorer S. Les spectres RMN ont été enregistrés sur un Bruker 400 MHz dans du chloroforme deutéré. Les spectres de masse ont été réalisés avec un RapidX (Bruker) qui est un spectromètre de masse de type MALDI-tof-tof. Les expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées en boîte à gants sous une atmosphère inerte d'azote en utilisant un dispositif conventionnel à trois électrodes (travail, référence et contre électrode) sur un Model VersaSTAT 4 de Princeton Applied Research. Pour l'électrode de travail et la contre électrode, un fil de platine a été utilisé, tant dis qu'un fil d'argent a été utilisé comme pseudo électrode. L'analyse a été effectuée avec un électrolyte (solution de [Bu₄N⁺][PF₆⁻] (0,1 M) dans DCM) à température ambiante avec une vitesse de 100 mV/s. Dans le cas des films le DCM a été remplacé par de l'acétonitrile sec et dégazé. Le couple redox ferrocène/ferrocénium (Fc/Fc⁺) a été ajouté comme référence externe (E_{1/2} = + 0.44 V mesuré dans les conditions identiques). L'expérience d'FT-IR en fonction de la température a été réalisée sur un spectromètre Spectrum 100 FT-IR de Perkin Elmer. Les spectres d'absorption UV-visible Hewlett Packard 8453. Les analyses DSC ont été obtenues sur un DSC 200 F3 Maia de Netzsh et les analyses ATG sur un TGA Q50 de TA Instruments.

2,2'-bithiophene (1)¹³³

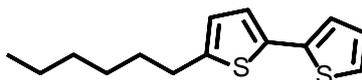


Dans un tricol sec, du magnésium en poudre est séché sous vide. Sous N₂, Et₂O (18 mL) est ajouté, le milieu est mis à 0° et le 2-bromothiophene (22 g, 135 mmol), dilué dans Et₂O (65 mL), est ajouté avec une ampoule d'addition en 30 min. Le mélange est porté à reflux pendant 1h30 avant un retour à température ambiante (TA). Le mélange obtenu est ajouté à la seringue, petit à petit, dans un bicol contenant une solution de 2-bromothiophene (18.5 g, 113,5 mmol) et de NiCl₂(dppp) (615 mg, 1,13 mmol) dans Et₂O (55 mL) à 0°C. Le mélange est porté à reflux pendant 18h puis 80 mL de HCl 1M sont ajoutés et la phase aqueuse est extraite avec Et₂O (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec HCl 1M, de l'eau et de la saumure. Elles sont ensuite séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide.

Le produit obtenu est filtré sur silice avec du pentane comme éluant. Après concentration du filtrat sous vide, le produit **1** est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 95 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,22 (dd, $J = 5,1, 1,2$ Hz, 1H), 7,19 (dd, $J = 3,6, 1,2$ Hz, 1H), 7,02 (dd, $J = 5,1, 3,6$ Hz, 1H).

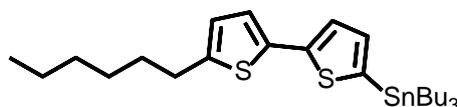
5-hexyl-2,2'-bithiophene (2)¹³⁴



Dans un ballon, **1** (8,5 g, 0,051 mmol) est dilué dans 200 mL de THF. La solution est portée à -78°C et 38,75 mL de BuLi 1.6M (38,75 mL, 0,061 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2h à -78°C . Le 1-Bromohexane (7,1 mL, 0,051 mmol) dilué dans 50 mL de THF est ajouté lentement à -78°C . Lorsque l'addition est terminée, le mélange est mis à TA et laissé réagir pendant 18h. De l'eau est ajoutée et la solution est extraite avec Et_2O (3x). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau (3x), à la saumure, séchées sur MgSO_4 et concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée par distillation sous vide. Le produit **2** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 45 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,16 (dd, $J = 5,1, 1,2$ Hz, 1H), 7,09 (dd, $J = 3,6, 1,2$ Hz, 1H), 6,98 (dd, $J = 5,1, 3,6$ Hz, 2H), 6,67 (dt, $J = 3,5, 1,0$ Hz, 1H), 2,79 (td, $J = 7,7, 1,0$ Hz, 2H), 1,74 – 1,63 (m, 2H), 1,44 – 1,25 (m, 6H), 0,93 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, 3H).

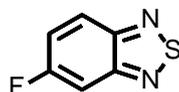
tributyl(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)stannane (3)¹³⁵



Dans un ballon sec, **2** (6,44g, 25,7 mmol) est dilué dans 50 mL THF. Le mélange est refroidi à -78°C et 11,32 mL de BuLi 2.5 M (11,32 mL, 28,3 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. La température est laissée remonter à -40°C et le mélange est agité à cette température ambiante pendant 1h. Bu_3SnCl (9,21 g, 28,3 mmol) est ajouté goutte à goutte à -78°C . Le milieu réactionnel est laissé remonter à TA et agité pendant une nuit. Le mélange est filtré sur alumine neutre et lavé avec du cyclohexane. Le produit brut **3** est utilisé tel quel.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,21 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 7,03 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 3,5 Hz, 1H), 6,66 (dt, J = 3,5, 1,0 Hz, 1H), 2,78 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 1,74 – 1,24 (m, 22 H), 0,90 (m, 16H).

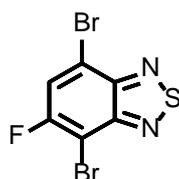
5-fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (4)¹⁰¹



Dans un bicol sec, la 4-fluorobenzene-1,2-diamine (3 g, 23,78 mmol) est diluée dans 300 mL de CHCl_3 et 18 mL de TEA (18 mL, 133,2mmol) sont ajoutés puis le ballon est placé dans un bain d'eau glacée. 4 mL de SOCl_2 (4 mL, 54,71 mmol) sont ajoutés goutte à goutte et à la fin de l'ajout le mélange est laissé agiter pendant 10 min à RT puis porté à 80°C pendant 18h. Le mélange est ramené à RT puis 150 mL d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec du CHCl_3 (3x) puis les phases organiques combinées sont lavées à l'eau (3x), séchées sur MgSO_4 et concentrées sous vide. Le solide obtenu est purifié sur colonne flash avec comme éluant Cyclohexane/ CH_2Cl_2 (1:1 -> 3:7). Le produit **4** est obtenu sous la forme d'un solide orangé avec un rendement de 80 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,00 (ddd, J = 9,5, 5,2, 0,6 Hz, 1H), 7,62 (ddd, J = 8,8, 2,5, 0,6 Hz, 1H), 7,44 (ddd, J = 9,5, 8,5, 2,5 Hz, 1H).

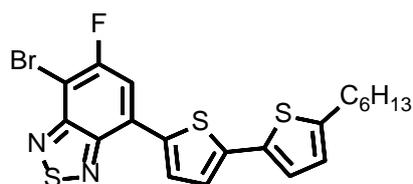
4,7-dibromo-5-fluorobenzo[c][1,2,5]thiadiazole (5)¹⁰¹



²Dans un ballon, **4** (2,530g, 12 mmol) est ajouté dans 150 mL de H_2SO_4 , NBS (8,543 g, 48 mmol) est, ensuite, ajouté. Le mélange est chauffé à 80°C dans le noir pendant 18h. Le mélange est laissé redescendre à TA et est ensuite versé dans de l'eau glacée. Le précipité formé est alors filtré sur un fritté. Le solide est lavé à l'eau, plusieurs fois, puis par du MeOH. Le solide obtenu est purifié par recristallisation dans le MeOH. Le produit **5** est obtenu sous la forme d'un solide gris avec un rendement de 56 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,79 (d, J = 8,3 Hz, 1H).

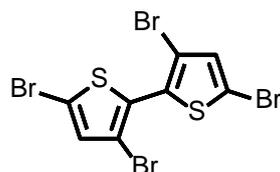
4-bromo-5-fluoro-7-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5] (6)¹⁰¹



Dans un tube à micro-ondes, **5** (710 mg, 227 mmol), **3** (1,22 g, 2,27 mmol), Pd(PPh₃)₄ (132 mg, 0,114 mmol) sont dissouts dans 20 mL de toluène. La solution est, ensuite, dégazée par un bullage de N₂ pendant 10 min, puis, le tube est placé aux micro-ondes à 300 W, à 120°C pendant 1h30. La réaction est, ensuite, concentrée sous vide. Le mélange est récupéré dans un minimum de CH₂Cl₂, puis, du MeOH est ajouté. Le précipité est récupéré par centrifugation (répété 5x). Un dernier lavage avec un minimum d'acétone est réalisé, afin, d'enlever le produit de bis-addition restant. Le produit **6** est obtenu sous la forme d'un solide rouge avec 87 % de rendement.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,03 (d, J = 4,0 Hz, 1H), 7,67 (d, J = 10,1 Hz, 1H), 7,18 (d, J = 4 Hz, 1H), 7,12 (d, J = 3,7 Hz, 1H), 6,73 (d, J = 3,7 Hz, 1H), 2,82 (t, j = 7,5 Hz, 2H), 1,76 – 1,62 (m, 2H), 1,44 – 1,28 (m, 6H), 0,95 – 0,78 (m, 3H).

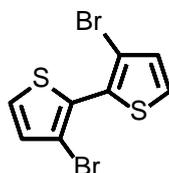
3,3',5,5'-tetrabromo-2,2'-bithiophene (7)¹³⁶



Dans un bicol, **1** (20,33 g, 122 mmol) est dilué dans 100 mL de CHCl₃ et 45 mL d'AcOH. Une solution de Br₂ (82,14 g, 541 mmol) dans 30 mL de CHCl₃ est ajouté pendant 1h. Le mélange est laissé réagir à TA pendant 3h, puis porté, à 70°C. La réaction est laissée réagir pendant 18h. Le mélange est mis à TA et du CHCl₃ est ajouté jusqu'à dissolution complète du solide formé lors de la réaction. Une solution de Na₂S₂SO₃ est ajoutée afin de quencher le dibrome restant et la solution est filtrée sur célite. Le filtrat est lavé à l'eau, à la saumure, séché sur MgSO₄ et concentré sous vide. Le produit **7** est obtenu sous la forme d'un solide marron avec un rendement de 95 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,05 (s, 1H).

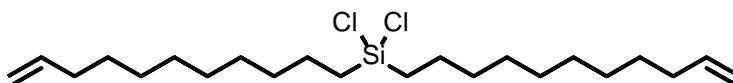
3,3'-dibromo-2,2'-bithiophene (8)¹³⁶



Le produit **7** (44,53 g, 92,4 mmol) est ajouté dans 1080 mL d'isopropanol, 25 mL d'eau et 50 mL d'AcOH puis 33,27 g de Zn (33,27 g, 500,9 mmol) sont additionnés par portion quand le milieu est à reflux. Le mélange est laissé à reflux pendant 18h. Le lendemain la réaction est laissée remonter à TA, filtrée sur célite et lavée à l'EtOH. Le filtrat est concentré sous vide, puis, repris à l'Et₂O et H₂O. Le produit est extrait avec Et₂O (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Le solide obtenu est purifié par recristallisation dans l'hexane. Le produit **8** est obtenu sous la forme d'un solide orange avec un rendement de 63 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,41 (d, J = 5,3 Hz, 1H), 7,08 (d, J = 5,3 Hz, 1H).

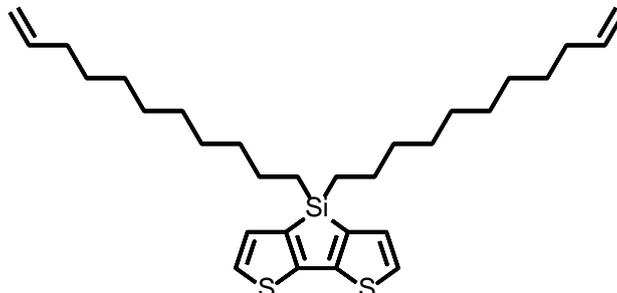
Dichlorodi(undec-10-en-1-yl)silane (9)



Dans un bicol, 2,83 g de Mg (2,83 g, 117 mmol) sont séchés sous vide. Sous N₂, 8 mL de THF sont ajoutés, puis, 25 g de 11-bromo-1-undécène (25 g, 107 mmol) dilués dans 100 mL de THF sont ajoutés, goutte à goutte, en 30 min. Le mélange est, ensuite, porté à reflux pendant 3h. Le mélange est ramené à TA, puis, ajouté à une solution de SiCl₄ (5,36 mL, 47 mmol) dans 80 mL de THF à -78°C. Le mélange est laissé remonter à TA et laissé sous agitation pendant 18h. Le mélange est concentré sous vide. Du pentane est ajouté, puis, le mélange est filtré sur célite. Le filtrat est alors concentré sous vide. L'huile obtenue est alors purifiée par distillation sous vide (170°C, 7.10⁻³ mbar). Le produit **9** est obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 63 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 5,81 (m, 2H), 5,13 – 4,81 (m, 4H), 2,04 (m, 4H), 1,62 – 1,43 (m, 4H), 1,43 – 1,20 (m, 24H), 1,16 – 1,05 (m, 4H).

4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene (10)



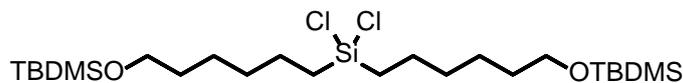
Dans un bicol sec sous N_2 , 220 mL de THF sec sont refroidis à -78°C et 26 mL de BuLi 2.5 M (20,6 mL, 51,24 mmol) sont ajoutés, puis, une solution de **8** dans 40 mL de THF est ajoutée, goutte à goutte. On laisse sous agitation pendant 1h tout en laissant la température remonter. La solution est remise à -78°C et une solution de **9** dans 40 mL de THF est ajoutée, goutte à goutte. Le mélange est laissé remonter à TA et agité pendant 18h. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait avec du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau (3x), à la saumure, séchées sur MgSO_4 et concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice flash avec du pentane comme éluant. L'huile obtenue, contenant du 2,2'-bithiophene, est, alors, purifiée par distillation à l'aide d'un Kugelrohr sous vide à 150°C , puis, filtrée sur de la silice, avec du pentane. Le filtrat est concentré sous vide. Le produit **10** est obtenu sous forme d'huile incolore avec un rendement de 16 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) δ : 7,20 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H), 7,06 (d, $J = 4,7$ Hz, 2H), 5,89 – 5,74 (m, 2H), 5,07 – 4,90 (m, 4H), 2,10 – 1,99 (m, 4H), 1,43 – 1,17 (m, 28H), 0,91 (m, $J = 8,0$ Hz 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 149,34, 141,72, 129,75, 125,09, 114,24, 77,48, 77,16, 76,84, 33,99, 33,30, 29,62, 29,34, 29,29, 29,11, 27,09, 24,35, 12,04.

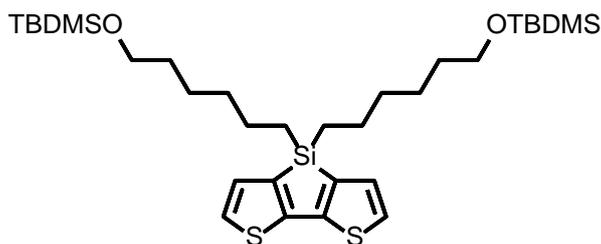
^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3) δ : -5,35.

6,6-dichloro-2,2,3,3,9,9,10,10-octamethyl-5,7-di(513-pentyl)-515,715-4,8-dioxa-3,6,9-trisilaundecane (11)



Dans un bicol, 938 mg de Mg (938 mg, 36,8 mmol) sont séchés sous vide. Sous N₂, 3 mL de THF sont ajoutés, puis, le ((6-bromohexyl)oxy)(tert-butyl)dimethylsilane (10 g, 35,5 mmol) dilué dans 40 mL de THF sont ajoutés, goutte à goutte, sur 30 min. La réaction est portée à reflux pendant 3h. Le mélange est ramené à TA puis ajouté à une solution de SiCl₄ (1,77 mL, 154 mmol) dans 30 mL de THF à -78°C. La température du mélange est, alors, remontée à TA et le mélange agité à cette température pendant 18h. Le mélange est concentré sous vide. Du pentane est ajouté et les sels sont filtrés sur alumine neutre. Le filtrat est, alors, concentré sous vide. Le produit **11** est obtenu sous la forme d'une huile jaune et est utilisé, tel quel, pour la réaction suivante.

4,4-bis(6-bromohexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene (12)



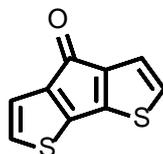
Dans un bicol sec sous N₂, 110 mL de THF sec sont ajoutés, puis, refroidis à -78°C. 13,5 mL de BuLi 2M (13,5 mL, 26,95 mmol) sont ajoutés, puis, une solution de **8** (4,16g, 12,8 mmol) dans 20 mL THF est ajoutée goutte à goutte. La réaction est agitée pendant 1h tout en laissant la température remonter. La solution est remise à -78°C et **11** (8,17 g, 15,4 mmol) dans 20 mL est ajouté, goutte à goutte. Le mélange est laissé remonter à TA et agité pendant 18h. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait avec du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau (3x), à la saumure, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice flash avec un mélange pentane/CH₂Cl₂ (1:0 -> 1:1) comme éluant. Le produit **12** est obtenu sous forme d'huile jaune avec un rendement de 23 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,19 (d, J = 4,7 Hz, 2H), 7,04 (d, J = 4,7 Hz, 2H), 3,56 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 1,50 – 1,19 (m, 16H), 0,89 (s, 22H), 0,04 (s, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 149,35, 141,61, 129,74, 125,13, 63,43, 33,06, 32,88, 26,15, 25,50, 24,29, 18,53, 11,99, -5,09.

^{29}Si NMR (79 MHz, CDCl_3) : δ 18,32, -5,41.

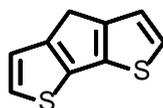
4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophen-4-one (13)¹³⁷



A une solution de **8** (24,125 g, 75,1 mmol) dans 500 mL d' Et_2O à -78°C , 62 mL de BuLi 2,5M (62 mL, 154 mmol) sont ajoutés, goutte à goutte. Après 1h, le chlorure de diméthylcarbamoyle (7 mL, 75,1 mmol) est ajouté, goutte à goutte à -78°C et la réaction est laissée remonter à TA, puis, laissée sous agitation pendant 2 jours. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait avec Et_2O (3x), les phases organiques combinées sont lavées avec eau, saumure, séchées sur MgSO_4 et concentrées. Le produit est purifié sur colonne de silice flash avec pentane/ CH_2Cl_2 (1:0 -> 9:1) comme éluant. Le produit **13** est obtenu sous forme d'un solide rouge avec un rendement de 90 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,04 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H), 7,00 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H).

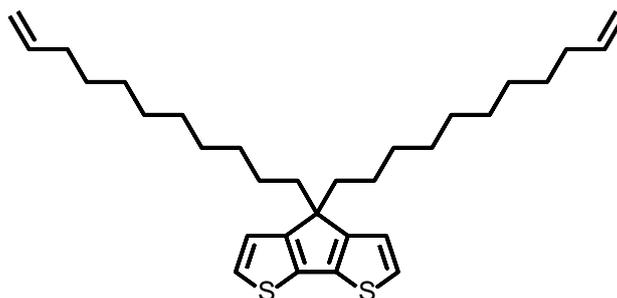
4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (15)¹³⁷



A une solution de **13** (865 mg, 4,5 mmol) dans de l'éthylène glycol (20 mL), sous N_2 , du KOH (1 g) et de l'hydrazine (2 mL) sont ajoutés. Le mélange est porté à 180°C pendant 24h. La réaction est laissée redescendre à TA et de l'eau est ajoutée au mélange. La solution est extraite avec CH_2Cl_2 (3x) et les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO_4 puis concentrées sous vide. Le produit obtenu est filtré sur silice avec CH_2Cl_2 comme éluant. Le **15** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 64 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,18 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H), 7,09 (d, $J = 4,9$ Hz, 2H), 3,54 (s, 2H).

4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (16)



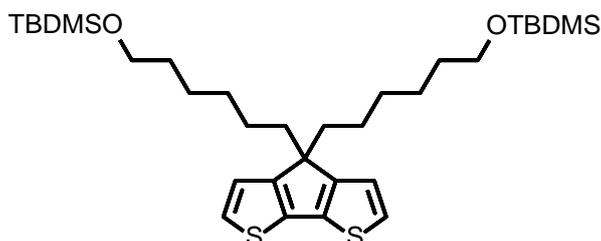
A une solution de **15** (1 g, 5,61 mmol) dans 50 mL de DMSO, sont ajoutés KOH en poudre (1 g, 18 mmol) et KI (28 mg, 0,168 mmol). Le mélange est laissé réagir 10 min à TA puis 3,265 g de 11-bromo-1-undecene (3,265 g, 14 mmol) sont ajoutés. La réaction est laissée agiter pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange et la solution est extraite avec du CH₂Cl₂. Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ puis concentrées. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec un mélange pentane/CH₂Cl₂ (1:0 -> 6:4) comme éluant. L'huile obtenue est alors purifiée par distillation au Kugelrohr (5.10⁻² mbar, 150°C) pendant 6h puis filtrée sur silice avec du pentane et concentré sous vide. Le produit **16** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 68 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,14 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 6,93 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 5,92 – 5,66 (m, 2H), 5,04 – 4,88 (m, 4H), 2,12 – 1,93 (m, 4H), 1,88 – 1,73 (m, 4H), 1,40 – 1,03 (m, 24H), 1,05 – 0,82 (m, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 158,27, 139,38, 136,61, 124,56, 121,78, 114,22, 53,42, 37,91, 33,94, 30,16, 29,65, 29,55, 29,51, 29,24, 29,08, 24,67.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour C₃₁H₄₆S₂ 482,30 : trouvé 482,3.

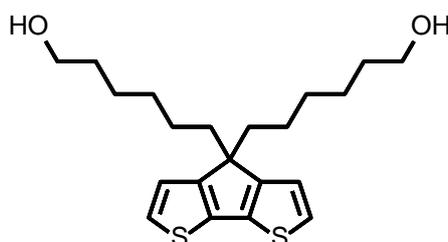
(((4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,4-diyl)bis(hexane-6,1-diyl))bis(oxy))bis(tert-butyl)dimethylsilane) (17)¹³⁸



A une solution de **15** (515 mg, 2,89 mmol) dans 25 mL de DMSO sont ajoutés KOH en poudre (522 mg, 9,3 mmol) et KI (16 mg, 0,087 mmol). Le mélange est laissé réagir 10 min à TA puis ((6-bromohexyl)oxy)(tert-butyl)dimethylsilane (2,034 g, 7,23 mmol) est ajouté. La réaction est laissée mélangée pendant 18h à TA. De l'eau est ajoutée au mélange et la solution est extraite avec du CH₂Cl₂ (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ puis concentrées sous vide. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec pentane/CH₂Cl₂ (1:0 -> 6:4) comme éluant. Le produit **17** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 54 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,14 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 6,92 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 3,53 (t, J = 6,7 Hz, 4H), 1,94 – 1,75 (m, 4H), 1,47 – 1,32 (m, 4H), 1,26 – 1,07 (m, 8H), 1,05 – 0,93 (m, 4H), 0,89 (s, 18H), 0,03 (s, 12H).

6,6'-(4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,4-diyl)bis(hexan-1-ol) (17a)

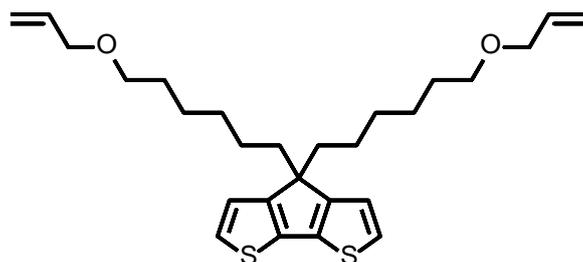


A une solution de **17** (655 mg, 1,08 mmol) dans 6 mL de MeOH et 3 mL de THF, 1 mL de HCl 1M est agitée à TA. Au bout de 20 min, la réaction est arrêtée. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait avec de l'AcOEt (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution de NaHCO₃ saturée, de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Le tert-butyl dimethylsilanol restant est enlevé par coévaporation avec du toluène. Le produit **17a** est obtenu sous la forme d'une huile verte avec un rendement de 87 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,14 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 6,92 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 3,56 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 1,90 – 1,75 (m, 4H), 1,53 – 1,37 (m, 4H), 1,31 (s, 2H), 1,28 – 1,08 (m, 8H), 1,02 – 0,90 (m, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 158,05, 136,70, 124,70, 121,70, 63,10, 53,32, 37,85, 32,81, 29,85, 25,60, 24,57.

4,4-bis(6-(allyloxy)hexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (18)

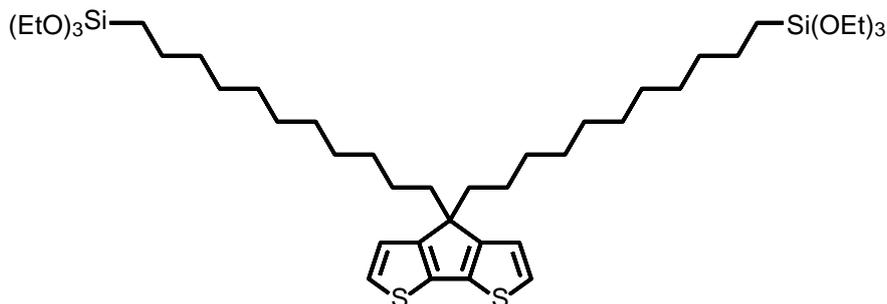


A une solution de **17a** (355mg, 0,94 mmol) dans 20 mL de THF sont ajoutés 632 mg de t-BuOK (632 mg, 5,64 mmol). Le mélange est laissé agiter pendant 2h, puis, le bromure d'allyle (0,65 mL, 7,52 mmol) est ajouté. La réaction est arrêtée au bout de 30 min. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait avec de l'Et₂O (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution d'HCl 1M, de l'eau, de la saumure, puis séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Le produit obtenu est filtré sur silice avec Et₂O, puis, le filtrat est concentré sous vide. Le produit **18** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 98 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,12 (d, J = 4,8 Hz, 2H), 6,89 (d, J = 4,8 Hz, 2H), 6,01 – 5,69 (m, 2H), 5,32 – 5,07 (m, 4H), 3,90 (dt, J = 5,6, 1,5 Hz, 4H), 3,32 (t, J = 6,7 Hz, 4H), 1,87 – 1,74 (m, 4H), 1,53 – 1,36 (m, 4H), 1,26 – 1,06 (m, 8H), 1,00 – 0,79 (m, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 158,11, 136,64, 135,24, 124,64, 121,73, 116,78, 71,92, 70,55, 53,34, 37,89, 29,99, 29,82, 26,09, 24,60.

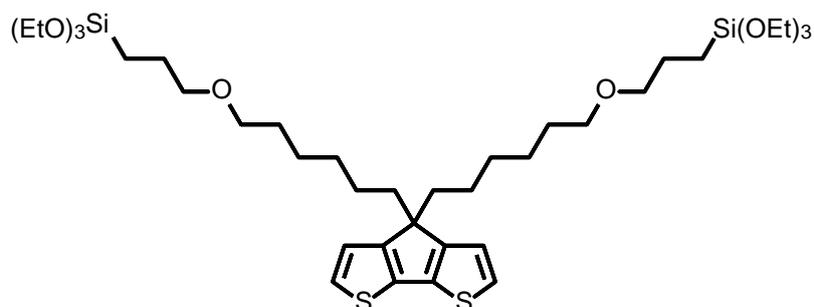
((4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,4-diyl)bis(undecane-11,1-diyl))bis(triethoxysilane) (19)



Dans un ballon, H₂PtCl₆.6H₂O (3mg, 0,006 mmol) et **16** (100mg, 0,2 mmol) sont ajoutés. Le ballon est séché sous vide et, ensuite, mis sous azote, puis, 1 mL de THF est ajouté. Le mélange est mis à 50°C et 0.2 mL de HSi(OEt)₃ est ajouté, goutte à goutte. La réaction est laissée agiter pendant 18h. Le mélange est concentré sous vide. Le produit **19** est obtenu sous la forme d'une huile jaune de façon quantitative.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme- d) : δ 7,14 (d, J = 4,8 Hz, 2H), 6,92 (d, J = 4,8 Hz, 2H), 3,81 (q, J = 7,0 Hz, 12H), 1,86 – 1,76 (m, 4H), 1,44 – 1,03 (m, 46H), 0,97 – 0,78 (m, 4H), 0,71 – 0,55 (m, 4H).

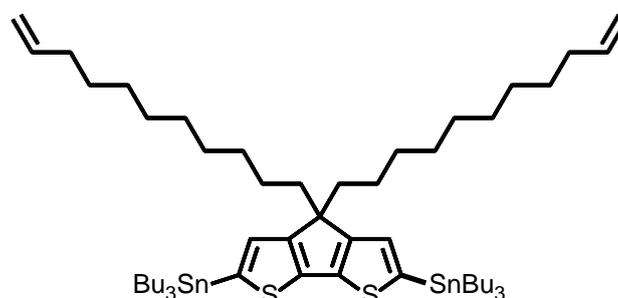
(((4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,4-diyl)bis(hexane-6,1-diyl)bis(oxy))bis(propane-3,1-diyl)bis(triethoxysilane) (20)



Dans un ballon, le catalyseur de Karstedt (2.1-2.4 % dans du xylène) (0,05 mL, 0,0025 mmol) est ajouté à une solution de **18** (120 mg, 0,273 mmol) dans 3 mL de THF sec à 0°C. HSi(OEt)_3 (0,46 mL, 2,5 mmol) est ajouté, goutte à goutte, puis, le mélange est mis à 50°C. Au bout de 2h, la réaction est concentrée sous vide. Le produit est purifié sur colonne de silice avec un mélange pentane/ Et_2O (1:0 -> 6:4) comme éluant. Le produit **20** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 89 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme- d) : δ 7,13 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 6,90 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 3,80 (q, J = 7,0 Hz, 12H), 3,46 – 3,13 (m, 8H), 1,96 – 1,77 (m, 4H), 1,77 – 1,56 (m, 4H), 1,51 – 1,37 (m, 4H), 1,21 (t, J = 7,0 Hz, 18H), 1,22 – 1,06 (m, 8H), 0,99 – 0,75 (m, 4H), 0,67 – 0,42 (m, 4H).

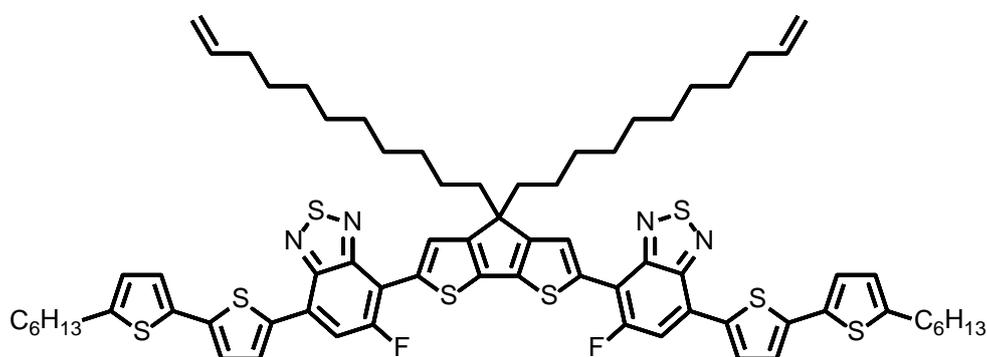
(4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(tributylstannane) (21)



A une solution de **16** (1 g, 2,07 mmol) dans 12 mL de THF à -78°C est ajouté, goutte à goutte, BuLi 2,5M (2,5 mL, 6.21 mmol). Le mélange est laissé remonter à TA et laissé, sous

agitation, pendant 3h. La réaction est, ensuite, mise à -78°C et Bu_3SnCl (2,24 mL, 8,28 mmol) est ajouté, goutte à goutte. Le mélange est laissé remonter, lentement, à TA, puis, et laissé réagir pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange et celui-ci est extrait avec du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO_4 , puis, concentrées sous vide. Le produit **21** est obtenu avec une pureté massique de 59 % sous la forme d'une huile brune et est utilisé par la suite tel quel.

7,7'-(4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole) ou p-CPDT(FBTTh₂)₂ (22)



Dans un tube micro-ondes est ajouté **26** pur à 59 % massique (575 mg, 0,323 mmol), **11** (341 mg, 0,71 mmol) et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (19 mg, 0,016 mmol) dans 3 mL de toluène. De l'azote est fait bullé dans le mélange pendant 10 min. Le tube est ensuite placé aux micro-ondes à 160°C pendant 1h30. Le mélange réactionnel passe d'une couleur orange/rouge à une couleur bleu/violet intense. Le mélange réactionnel est, ensuite, adsorbé sur célite, déposé sur un fritté et lavé par de l'acétone jusqu'à ce que les couleurs orange/rouge puis violet disparaissent. Le produit resté sur la célite est, alors, récupéré avec du chloroforme et le filtrat de chloroforme est concentré sous vide. Le produit est dissout dans un minimum de chloroforme chaud et fait précipiter avec de l'acétone. Il est récupéré par centrifugation. Cette étape est répétée jusqu'à disparition totale de toutes couleurs autre que le bleu. Le produit est, ensuite, fait précipiter avec du MeOH et centrifugé, cette étape est répétée jusqu'à ce que le surnageant soit incolore. Le produit **22** est obtenu sous la forme d'un solide bleu métallisé avec un rendement de 81 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,18 (s, 2H), 7,90 (d, $J = 3,9$ Hz, 2H), 7,57 (d, $J = 13,5$ Hz, 2H), 7,07 (d, $J = 3,9$ Hz, 2H), 7,05 (d, $J = 3,5$ Hz, 2H), 6,69 (d, $J = 3,5$ Hz, 2H), 5,88 – 5,58 (m, 2H), 5,04 – 4,66 (m, 4H), 2,80 (t, $J = 7,7$ Hz, 4H), 2,17 – 1,86 (m, 8H), 1,70 (p, $J = 7,5$ Hz, 4H), 1,52 – 1,09 (m, 40H), 1,03 – 0,78 (m, 6H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 159,69, 159,45, 157,17, 153,17 - 153,05, 149,73, 146,37, 140,68 - 140,60, 140,34, 139,34, 136,05, 134,57, 134,53 - 134,46, 128,95, 125,09, 124,51, 124,40, 124,24 - 124,14, 124,05, 123,85, 116,09 - 115,76, 114,18, 112,12 - 111,97, 54,12, 37,88, 33,92, 31,75, 31,68, 30,40, 30,29, 29,74, 29,62, 29,60, 29,28, 29,06, 28,98, 24,94, 22,76, 14,26.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour $\text{C}_{71}\text{H}_{80}\text{F}_2\text{N}_4\text{S}_8$ 1282,41 ; trouvé 1282,41.

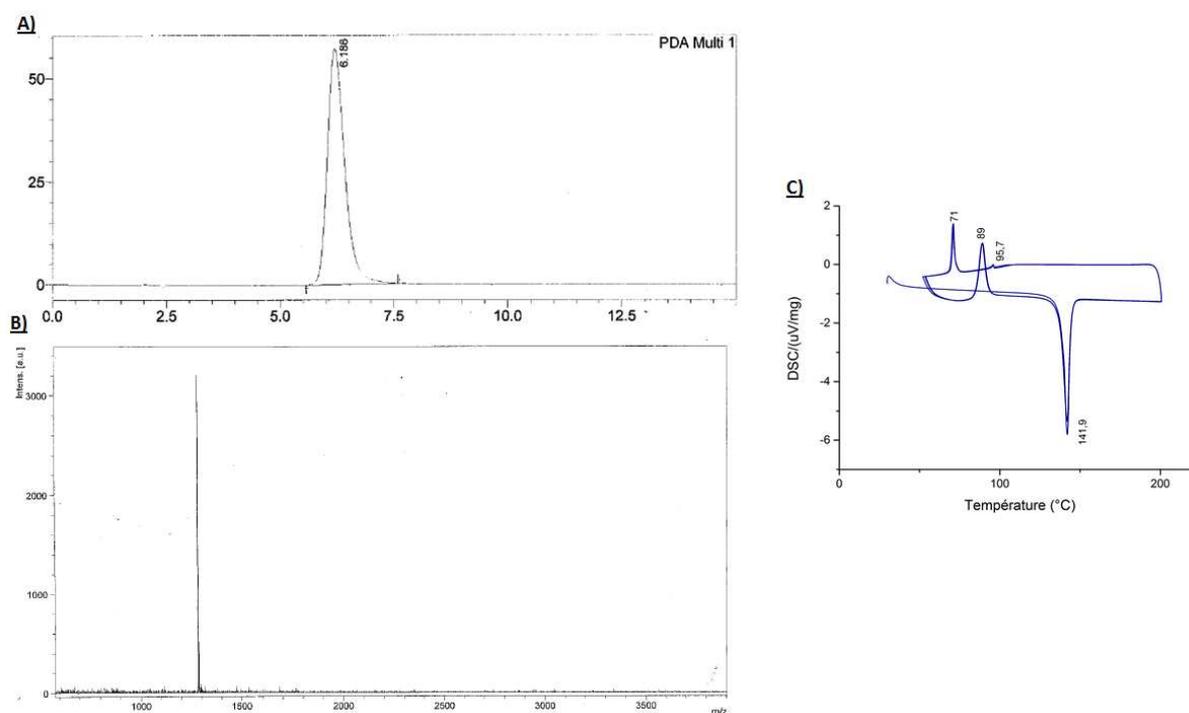
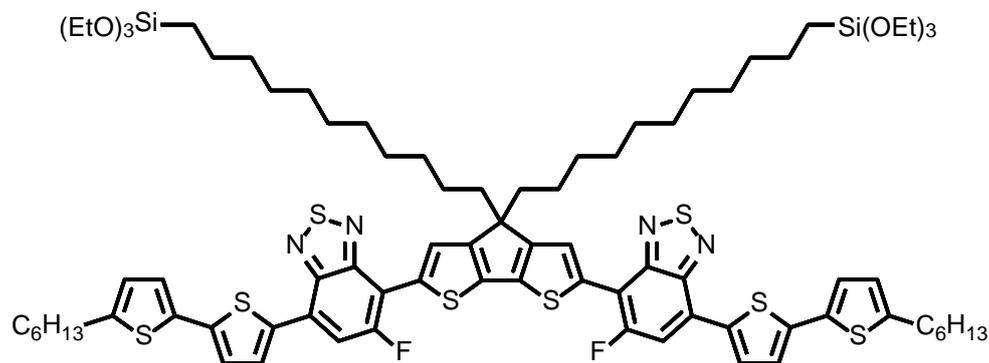


Figure 87 : **A) Chromatogramme HPLC de **22** ; B) MALDI-TOF-MS de **22** ; C) DSC de **22**.
7,7'-(4,4-bis(11-(triethoxysilyl)undecyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophen]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole) (23**)****



Dans un ballon, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,4 mg, 0,005 mmol) et **22** (100mg, 0,078 mmol) sont ajoutés. Le ballon est séché sous vide, ensuite, mis sous azote, puis, 1 mL de THF est ajouté. Le mélange est porté à 50°C et $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ (0,6 mL, 3,11 mmol) est ajouté, goutte à goutte. La réaction est laissée agiter pendant 18h. Le mélange est laissé redescendre à TA et de l'EtOH

est ajouté jusqu'à apparition d'un précipité. Le précipité est récupéré par centrifugation. Le surnageant est jeté et le solide obtenu est dissout dans un minimum de chloroforme à chaud, puis, de l'EtOH est ajouté jusqu'à l'apparition du précipité. Ce dernier est récupéré par centrifugation. Ce procédé est répété 3 fois. Le produit **23** est obtenu sous la forme d'un solide bleu de façon quantitative.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,21 (s, 2H), 7,98 (d, J = 3,9, 2H), 7,67 (d, J = 13,2, 2H), 7,14 (d, J = 3,9, 2H), 7,09 (d, J = 3,6 2H), 6,71 (d, J = 3,6 Hz, 2H), 3,78 (q, J = 7,0 Hz, 12H), 2,81 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 2,09 – 1,96 (m, 4H), 1,76 – 1,64 (m, 4H), 1,47 – 1,07 (m, 64H), 0,97 – 0,84 (m, 8H), 0,63 – 0,50 (m, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 159,78, 159,51, 157,26, 153,16, 149,83, 146,47, 140,43, 136,13, 134,54, 129,02, 125,16, 124,58, 124,43, 124,12, 123,92, 112,21, 58,40, 54,20, 38,00, 33,34, 31,74, 31,71, 30,40, 30,30, 29,84, 29,81, 29,77, 29,69, 29,63, 29,41, 28,95, 24,90, 22,88, 22,75, 18,44, 14,26, 10,47.

^{19}F NMR (377 MHz, Chloroforme-d) : δ -107,84 (d, J = 13,2 Hz).

^{29}Si NMR (99 MHz, CDCl_3) : δ -44,50.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour $\text{C}_{83}\text{H}_{112}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_8\text{Si}_2$ 1610,59 ; trouvé 1610,6.

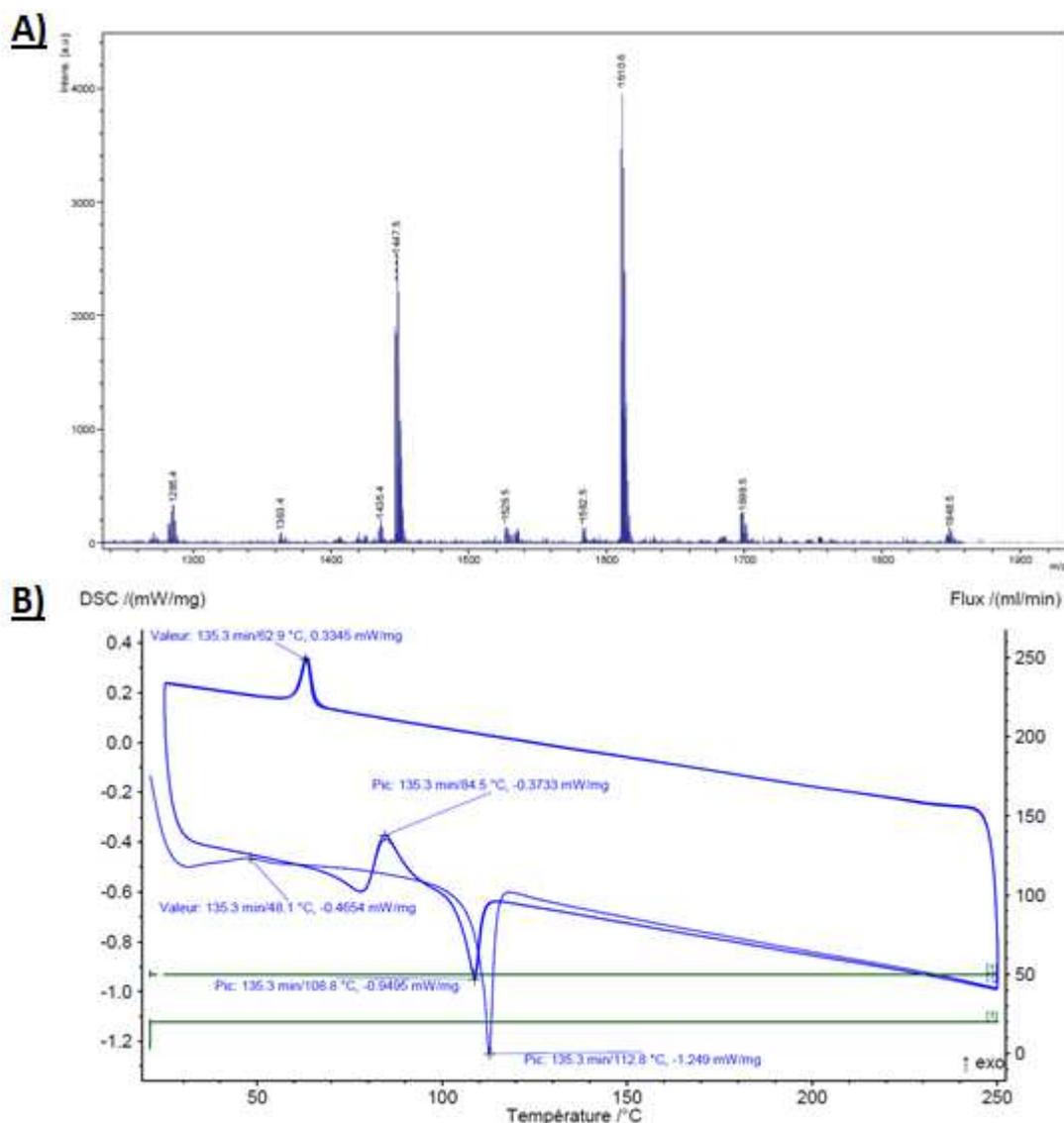
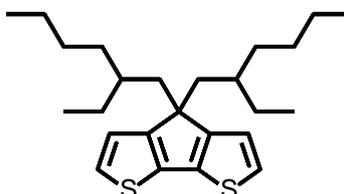


Figure 88 : **A)** Spectre MALDI-TOF-MS de **23** ; **B)** DSC de **23**.

4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene (24)¹³⁷

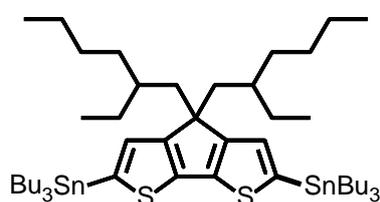


A une solution de **15** (983 mg, 5,5 mmol) dans 50 mL de DMSO est ajouté KOH en poudre (1,232 mg, 2 mmol) et KI (27 mg, 0,165 mmol). Le mélange est laissé réagir 10 min, puis, le 3-(bromométhyl)heptane (2,655 g, 13,75 mmol) est ajouté. La réaction est laissée mélanger pendant 24h. De l'eau est ajoutée au mélange et la solution est extraite avec du

CH₂Cl₂. Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄, puis, concentrées sous vide. Le produit obtenu est purifié sur silice avec pentane comme éluant. Le produit **24** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 60 %.

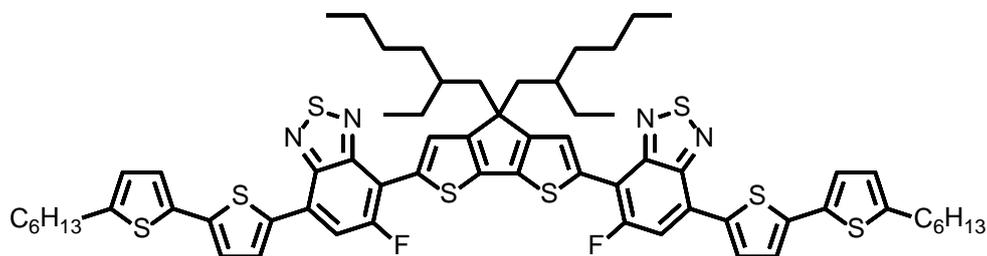
¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,11 (d, J = 4,9 Hz, 2H), 6,94 – 6,90 (m, 2H), 1,98 – 1,78 (m, 4H), 1,06 – 0,81 (m, 18H), 0,75 (td, J = 7,0, 1,2 Hz, 6H), 0,59 (td, J = 7,4, 1,6 Hz, 6H).

(4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diy)bis(tributylstannane) (25)



A une solution de **24** (1 g, 2,48 mmol) dans 15 mL de THF à -78°C est ajouté, goutte à goutte, 3 mL de BuLi 2,5M (3 mL, 7,45 mmol). Le mélange, remonté à TA, est laissé sous agitation pendant 3h. La réaction est, ensuite, mise à -78°C et Bu₃SnCl 1M (2,7 mL, 9,92 mmol) est ajouté goutte à goutte. Le mélange est laissé remonter, lentement, à TA puis laissé réagir pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange et celui-ci est extrait avec du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ puis concentrées sous vide. Le produit **25** est obtenu avec une pureté massique de 96 % sous la forme d'une huile brune et sera utilisé, ultérieurement, tel quel.

p-CPDT(FBTTh₂)₂



Dans un tube micro-ondes sont ajoutés **27** (347 mg, 0,458 mmol), **11** (486 mg, 1,009 mmol) et Pd(PPh₃)₄ (37 mg, 0,032 mmol) dans 3 mL de chlorobenzène. Du diazote est mis à buller dans le mélange pendant 10 min. Le tube est ensuite placé aux micro-ondes 5 min à 100°C, 5 min à 120°C, 20 min à 140°C, 20 min à 150°C puis 40 min à 160°C. Le produit

passé d'un orange/rouge à un bleu/violet intense. Le mélange réactionnel est ensuite adsorbé sur célite, puis, filtré sur un fritté avec de l'acétone jusqu'à ce que le solvant devienne incolore. Le produit resté sur la célite est, alors, récupéré avec du chloroforme et le filtrat de chloroforme est concentré sous vide. Le produit est dissout dans un minimum de chloroforme chaud, puis, le produit est fait précipiter avec de l'acétone puis centrifugé. Cette étape est répétée jusqu'à disparition totale de toutes couleurs autres que le bleu. Le produit est ensuite fait précipiter avec du MeOH et centrifugé, cette étape est répétée jusqu'à ce que le surnageant soit incolore. Le produit **p-CPDT(FBTTh₂)₂** est obtenu sous la forme d'un solide bleu métallisé avec un rendement de 55 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,24 (t, J = 5,9 Hz, 2H), 8,01 (d, J = 3,9, 2H), 7,71 (d, J = 13,3 Hz, 2H), 7,17 (d, J = 3,9 Hz, 2H), 7,11 (d, J = 3,6 Hz, 2H), 6,73 (d, J = 3,6 Hz, 2H), 2,82 (t, J = 7,6 Hz, 4H), 2,15 – 1,96 (m, 4H), 1,81 – 1,64 (m, 4H), 1,47 – 1,28 (m, 12H), 1,13 – 0,79 (m, 24H), 0,74 – 0,59 (m, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 159,71, 158,94, 157,19, 153,27 - 153,15 (J = Hz), 149,77, 146,38, 140,79 - 140,71 (J = Hz), 140,31, 136,09, 136,06, 134,41, 133,79 - 133,73 (J = Hz), 128,93, 125,04, 124,41 - 124,30 (J = Hz), 124,02, 123,83, 116,28 - 115,96 (J = Hz), 112,33 - 112,18 (J = Hz), 54,07, 43,21, 35,31, 34,30, 31,57, 30,27, 28,79, 28,58, 27,54, 22,84, 22,60, 14,10, 14,01, 10,73.

¹⁹F NMR (377 MHz, THF) : δ -111,00.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour C₆₅H₇₂F₂N₄S₈ 1202,35 ; trouvé 1202,3.

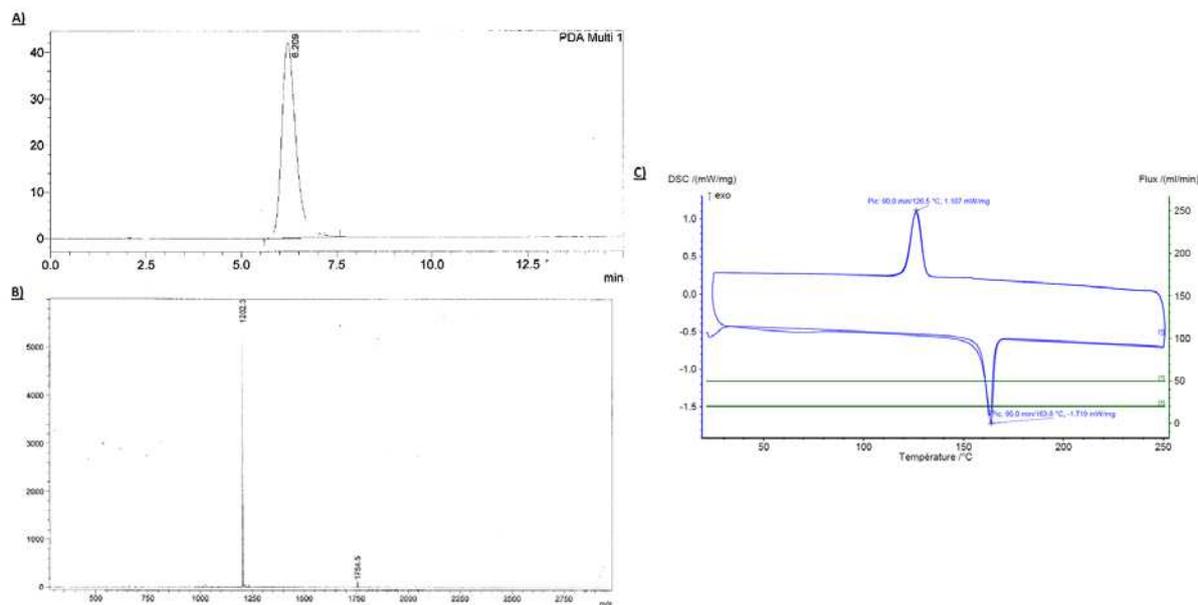
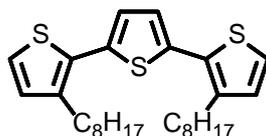


Figure 89 : A) Chromatogramme HPLC ; B) MALDI-TOF-MS et C) DSC du p-CPDT(FBTTh₂)₂.

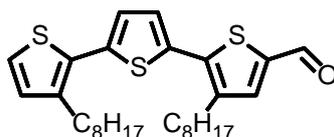
3,3''-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophene (27)¹³⁹



Le 2,5-bis(tributylstannyl)thiophene (2,75 g, 4,15 mmol), le 2-bromo-3-octylthiophene (2,37 g, 8,72 mmol) et Pd(PPh₃)₄ (243 mg, 0,21 mmol) sont dilués dans 25 mL de toluène. Le mélange est porté à reflux pendant 24h. Le solvant est, ensuite, évaporé et 10 mL de chloroforme est ajouté. De la silice avec 10 % de K₂CO₃ est ajoutée jusqu'à recouvrement du solvant, puis, le ballon est placé au congélateur pendant 24h. Le produit adsorbé sur silice est placé sur un fritté et récupéré avec du cyclohexane. Le filtrat est évaporé et l'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice flash avec de l'hexane comme éluant. Le produit **27** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 62 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,18 (d, J = 5,2 Hz, 2H), 7,05 (s, 2H), 6,94 (d, J = 5,2 Hz, 2H), 2,87 – 2,70 (m, 4H), 1,71 – 1,59 (m, 4H), 1,42 – 1,15 (m, 20H), 0,92 – 0,79 (m, 6H).

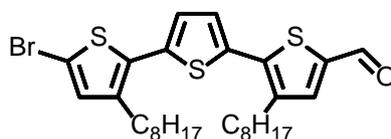
3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde (28)⁹⁷



Dans un ballon, du DMF sec (0,72 mL, 9,26 mmol) est placé sous vide sous agitation pendant 10 min puis POCl₃ (0,0093 mL, 1 mmol) est ajouté sous N₂ et le mélange est laissé agiter pendant 30 min (la solution vire au jaune). Dans un autre ballon, **27** (365 mg, 0,772 mmol) est dilué dans 10 mL de dichloroéthane puis le mélange DMF/POCl₃ est ajouté, goutte à goutte. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange et la solution est extraite avec du CH₂Cl₂ (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution de KOH 1M, de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ puis concentrées sous vide. Le produit est purifié sur colonne de silice flash avec un mélange cyclohexane/ CH₂Cl₂ (5:5). Le produit **28** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement 71 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 9,83 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,24 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 7,21 (d, J = 5,2 Hz, 1H), 7,10 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 6,95 (d, J = 5,2 Hz, 1H), 2,91 – 2,68 (m, 4H), 1,81 – 1,57 (m, 4H), 1,49 – 1,11 (m, 20H), 0,92 – 0,83 (m, 6H).

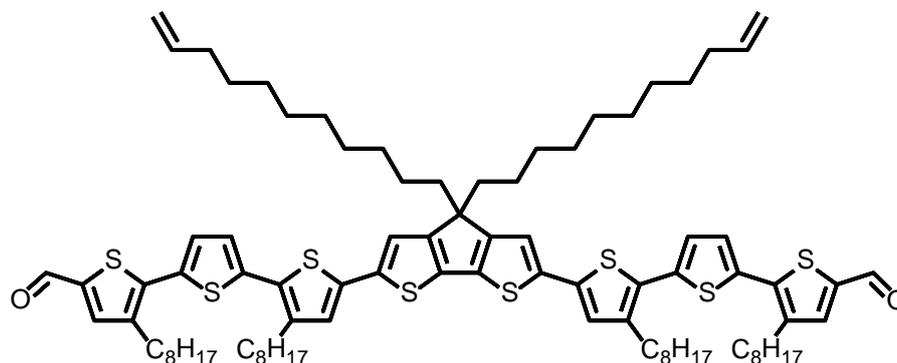
5''-bromo-3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde (29)⁹⁷



NBS (170 mg, 0,956 mmol) est ajouté à une solution de **28** (435 mg, 0,869 mmol) dans 10 mL d'AcOH et 10 mL de chloroforme à 0°C. Le mélange est placé dans le noir et laissé agiter 5h à TA. De l'eau est ajoutée au mélange et la solution est extraite avec CH₂Cl₂ (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution de NaHCO₃ saturée, de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ puis concentrées sous vide. Le produit **29** est obtenu sous la forme d'une huile jaune de façon quantitative.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 9,83 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,22 (d, J = 3,9 Hz, 1H), 7,04 (d, J = 3,9 Hz, 1H), 6,92 (s, 1H), 2,94 – 2,77 (m, 4H), 2,77 – 2,56 (m, 4H), 1,75 – 1,59 (m, 8H), 1,49 – 1,12 (m, 12H), 0,87 (td, J = 6,9, 3,2 Hz, 6H).

5'',5''''-(4,4-di(undec-10-en-1-yl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-divl)bis(3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde) (30)



Dans un tube micro-ondes sont ajoutés **21** pur à 59 % massique (487 mg, 0,27 mmol), **29** (328 mg, 0,568 mmol) et Pd(PPh₃)₄ (16 mg, 0,014 mmol) dans 3 mL de toluène. Du diazote est mis à buller dans le mélange pendant 10 min. Le tube est ensuite placé aux micro-ondes à 160°C pendant 1h30, Le produit passe d'un jaune à un rouge intense, Le mélange réactionnel est ensuite adsorbé sur de la silice et lavé sur un fritté avec de l'EtOH jusqu'à ce que le solvant devienne incolore, Le produit est récupéré avec du chloroforme puis concentré sous vide, Le produit **30** est obtenu sous la forme d'un solide visqueux violet métallisé (rouge en solution) avec un rendement de 80 %,

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 9,84 (s, 2H), 7,60 (s, 2H), 7,26 (d, J = 3,8 Hz, 2H), 7,12 (d, J = 3,8 Hz, 2H), 7,03 (s, 2H), 7,02 (s, 2H), 6,04 – 5,60 (m, 2H), 5,01 – 4,82 (m, 4H), 2,88 – 2,66 (m, 8H), 2,07 – 1,94 (m, 4H), 1,91 – 1,81 (m, 4H), 1,77 – 1,64 (m, 8H), 1,50 – 1,11 (m, 64H), 1,00 (s, 4H), 0,96 – 0,73 (m, 12H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 182,55, 158,82, 141,21, 141,12, 140,30, 140,18, 139,24, 139,12, 138,25, 137,25, 136,75, 135,78, 135,29, 134,33, 131,66, 129,09, 128,13, 127,91, 125,91, 125,76, 124,51, 118,30, 114,08, 54,24, 33,81, 31,89, 30,55, 30,35, 30,02, 29,69, 29,66, 29,58, 29,54, 29,53, 29,49, 29,44, 29,38, 29,31, 29,28, 29,13, 28,93, 22,71, 14,15.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour C₈₉H₁₂₂O₂S₈ 1478,72 ; trouvé 1478,7.

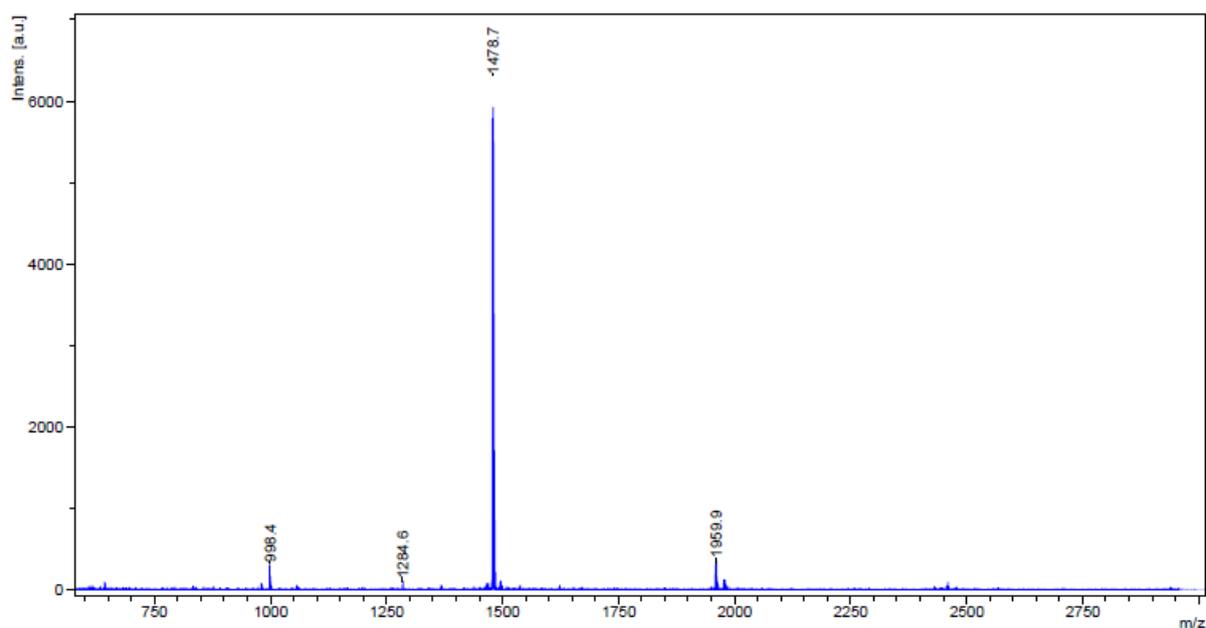
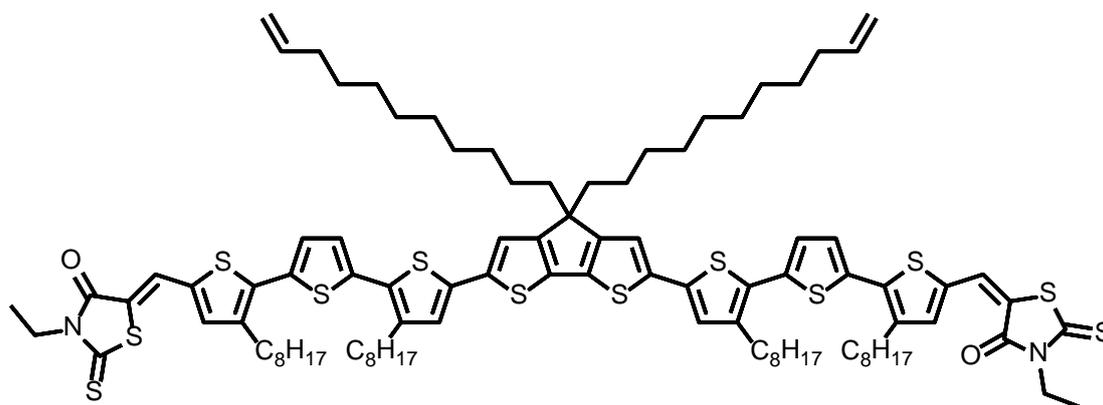


Figure 90 : MALDI-TOF-MS de **30**,

DR3TDTC undécène



30 (340 mg, 0,23 mmol) et 3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one (89 mg, 0,552 mmol) sont dilués dans 50 mL de chloroforme puis 1-2 gouttes de pipéridine sont ajoutées. Le mélange est laissé agiter pendant 24h. Le produit est concentré sous vide puis adsorbé sur silice et lavé sur un fritté avec de l'acétone jusqu'à ce que le solvant devienne incolore. Le produit est récupéré avec du chloroforme, puis, concentré sous vide. Le produit **DR3TDTC undécène** est obtenu sous la forme d'un solide violet (violet en solution) avec un rendement de 77 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,77 (s, 2H), 7,24 – 7,18 (m, 4H), 7,11 (d, J = 3,9 Hz, 2H), 7,05 – 6,98 (m, 4H), 5,89 – 5,65 (m, 2H), 5,04 – 4,77 (m, 4H), 4,18 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 3,19 – 2,57 (m, 8H), 2,12 – 1,95 (m, 4H), 1,95 – 1,80 (m, 4H), 1,84 – 1,63 (m, 8H), 1,52 – 1,09 (m, 70H), 1,09 – 0,94 (m, 4H), 0,97 – 0,76 (m, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 192,15, 167,41, 158,93, 141,20, 141,16, 141,11, 139,72, 139,34, 138,02, 137,48, 137,41, 136,77, 135,91, 135,32, 135,25, 134,47, 128,39, 127,43, 125,97, 125,86, 125,03, 120,62, 118,36, 114,19, 54,33, 40,05, 33,93, 32,01, 30,62, 30,42, 30,17, 29,85, 29,79, 29,72, 29,63, 29,57, 29,52, 29,45, 29,42, 29,25, 29,05, 22,82, 14,28, 12,44.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour $\text{C}_{99}\text{H}_{132}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_{12}$ 1764,69 ; 1764,6.

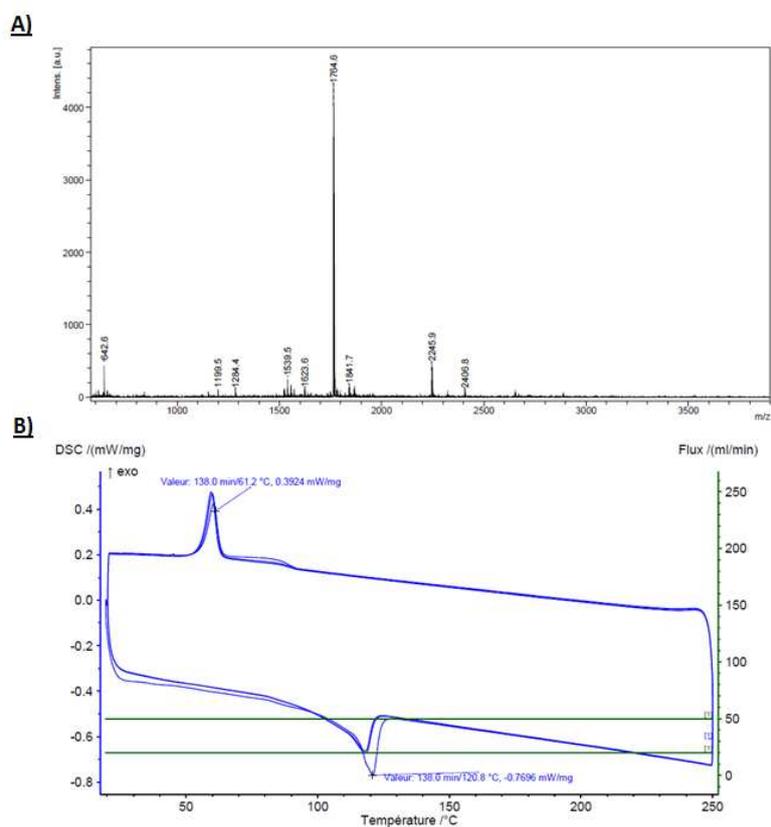
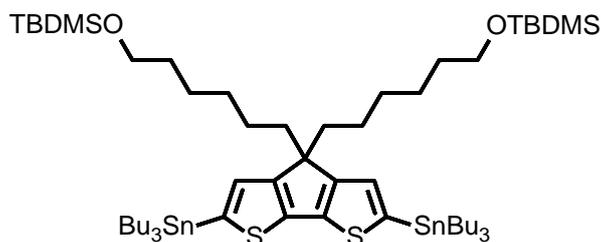


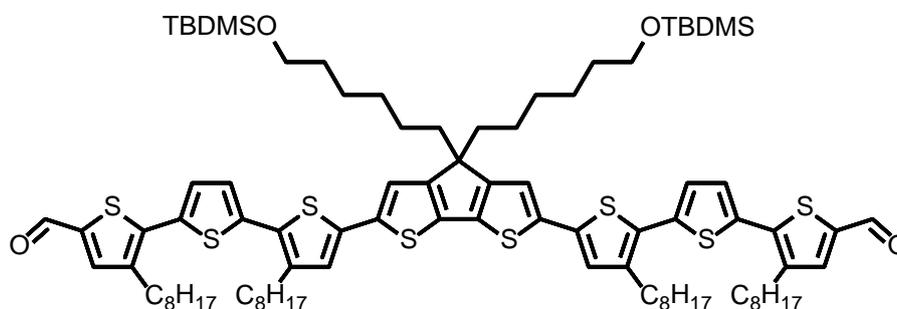
Figure 91 : A) MALDI-TOF-MS et B) DSC du DR3TDTC undécène.

(((2,6-bis(tributylstannyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-4,4-divyl)bis(hexane-6,1-divyl)bis(oxy))bis(tert-butyltrimethylsilane) (31)



A une solution de **17** (3,28 g, 5,4 mmol) dans 30 mL de THF à -78°C est ajouté goutte à goutte BuLi 2,5M (6,5 mL, 16,2 mmol). Le mélange est laissé remonter à TA et laissé sous agitation pendant 3h. La réaction est ensuite mise à -78°C et Me₃SnCl 1M (5,9 mL, 21,6 mmol) est ajouté goutte à goutte. Le mélange est laissé remonter lentement à TA et laissé réagir pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange et celui-ci est extrait avec du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄ puis concentrées sous vide. Le produit **31** est obtenu avec une pureté massique de 64 % sous la forme d'une huile brune et est utilisé par la suite sans autre purification.

5',5''''-(4,4-bis(6-((tert-butyltrimethylsilyl)oxy)hexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-divyl)bis(3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5-carbaldehyde) (32)



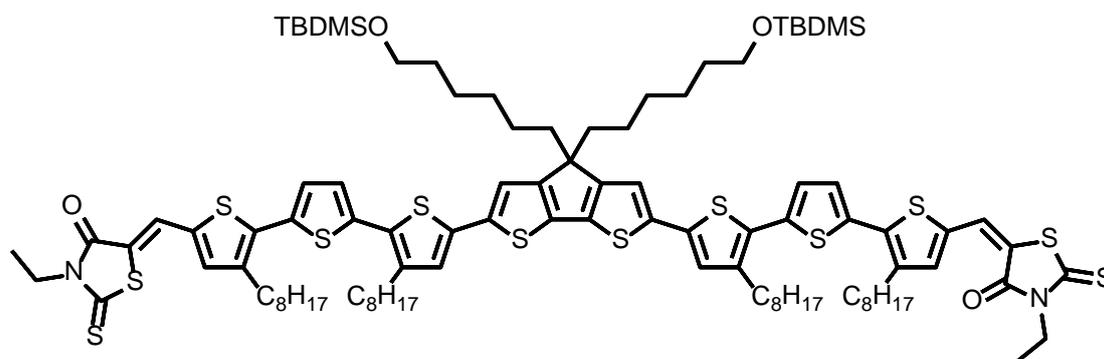
Dans un tube micro-ondes est ajouté **31** pur à 64 % massique (366 mg, 0,198 mmol), **29** (241 mg, 0,416 mmol) et Pd(PPh₃)₄ (1 mg, 0,01 mmol) dans 3 mL de toluène. De l'azote est fait bullé dans le mélange pendant 10 min. Le tube est ensuite placé aux micro-ondes à 160°C pendant 1h30. Le produit passe d'un jaune à un rouge intense. Le mélange réactionnel est ensuite adsorbé sur silice et lavé sur un fritté avec de l'EtOH jusqu'à ce que le solvant devienne incolore. Le produit est récupéré avec du chloroforme puis concentré sous vide. Le produit **32** est obtenu sous la forme d'un solide visqueux violet métallisé (rouge en solution) avec un rendement de 51 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 9,83 (s, 2H), 7,60 (s, 2H), 7,27 – 7,25 (m, 2H), 7,16 – 7,09 (m, 2H), 7,03 (s, 4H), 3,54 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 3,17 – 2,64 (m, 8H), 1,98 – 1,76 (m, 4H), 1,76 – 1,57 (m, 8H), 1,52 – 1,14 (m, 60H), 0,96 – 0,77 (m, 26H), 0,01 (s, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 182,63, 158,82, 141,32, 141,28, 141,23, 140,47, 140,40, 140,30, 139,21, 138,36, 138,15, 137,42, 136,85, 135,92, 135,40, 134,68, 134,44, 129,21, 128,01, 126,02, 63,35, 54,29, 32,92, 32,04, 32,00, 30,67, 30,45, 29,77, 29,65, 29,64, 29,60, 29,55, 29,43, 29,39, 26,12, 22,81, 18,50, 14,26, -5,13.

^{29}Si NMR (99 MHz, CDCl_3) : δ 18,42.

(5Z,5'E)-5,5'-(((4,4-bis(6-((tert-butyl)dimethylsilyl)oxy)hexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-diyl)bis(3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5'',5-diyl))bis(methanylylidene))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one) (33)



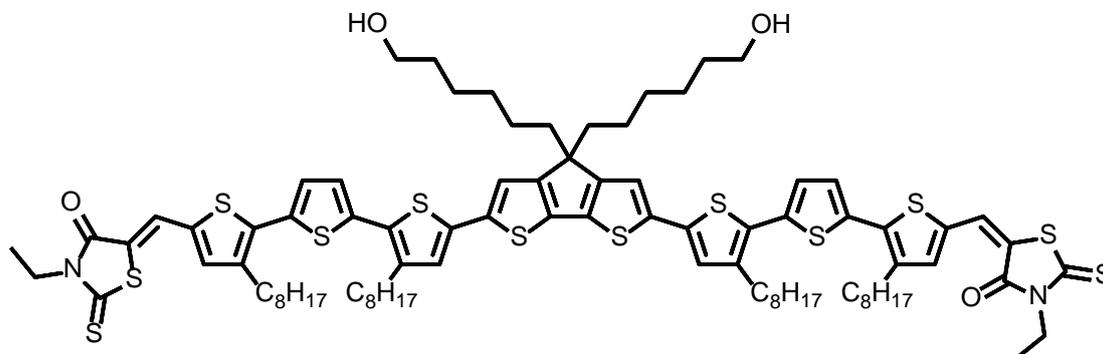
32 (110 mg, 0,0685 mmol) et 3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one (44 mg, 0,274 mmol) sont dilués dans 20 mL de chloroforme puis 1-2 gouttes de pipéridine sont ajoutées. Le mélange est laissé agiter pendant 24h. Le produit est concentré sous vide puis adsorbé sur silice et lavé sur un fritté avec de l'acétone jusqu'à ce que celui-ci devienne incolore. Le produit est récupéré avec du chloroforme, puis, concentré sous vide. Le produit **33** est obtenu sous la forme d'un solide violet (violet en solution) avec un rendement de 52 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,77 (s, 2H), 7,24 – 7,19 (m, 4H), 7,11 (d, J = 3,9 Hz, 2H), 7,05 – 7,00 (m, 4H), 4,18 (q, J = 6,9 Hz, 4H), 3,54 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 2,95 – 2,68 (m, 8H), 1,98 – 1,82 (m, 4H), 1,78 – 1,14 (m, 80H), 0,96 – 0,70 (m, 24H), 0,02 (s, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 192,14, 167,41, 141,16, 141,12, 139,72, 139,61, 137,82, 137,47, 135,93, 135,32, 135,27, 129,35, 127,40, 126,19, 125,99, 125,02, 120,63, 63,36, 40,05, 32,94, 32,05, 32,01, 30,63, 30,42, 29,94, 29,85, 29,79, 29,71, 29,62, 29,57, 29,44, 29,42, 26,13, 25,70, 22,82, 18,50, 14,27, 12,43, -5,12.

^{29}Si NMR (99 MHz, CDCl_3) : δ 18,42.

(5Z,5'E)-5,5'-(((4,4-bis(6-hydroxyhexyl)-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene-2,6-divyl)bis(3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-5'',5-divyl))bis(methanylylidene))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one) (33a)

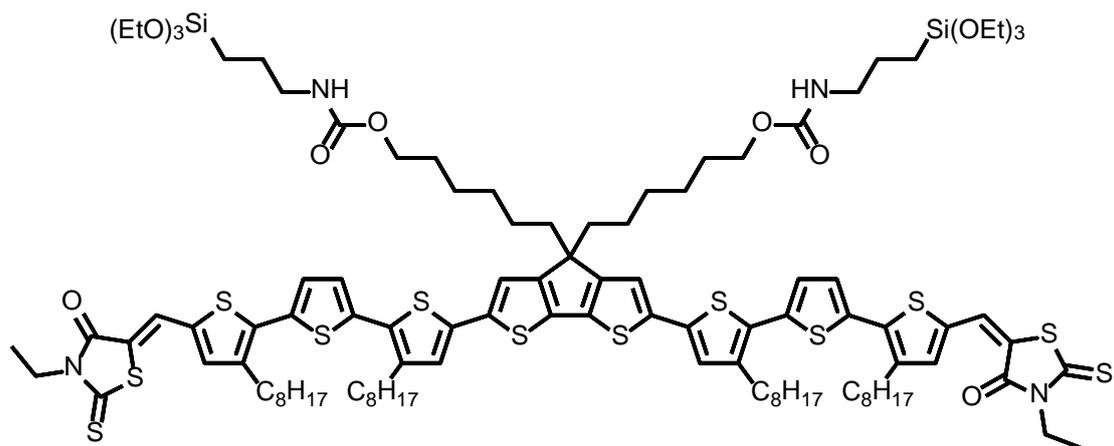


A une solution de **33** (68 mg, 0,036 mmol) dans 10 mL de THF, 2 gouttes de d'HCl 37 % sont ajoutées. Au bout de 18h, la réaction est arrêtée. Le produit est concentré sous vide, puis, adsorbé sur de la silice et lavé sur un fritté avec de l'acétone jusqu'à ce que celui-ci devienne incolore. Le produit est récupéré avec du chloroforme, puis, concentré sous vide. Le produit **33a** est obtenu sous la forme d'un solide violet (violet en solution) avec un rendement de 81 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,79 (s, 2H), 7,25 – 7,21 (m, 4H), 7,12 (d, J = 3,8 Hz, 2H), 7,05 – 6,98 (m, 4H), 4,19 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 3,58 (s, 4H), 2,81 (dt, J = 15,9, 7,9 Hz, 8H), 1,98 – 1,82 (m, 4H), 1,69 (t, J = 7,2 Hz, 8H), 1,54 – 1,11 (m, 60H), 1,02 (s, 4H), 0,88 (td, J = 6,9, 2,4 Hz, 12H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 192,16, 167,43, 158,73, 141,24, 139,70, 137,97, 137,52, 137,51, 136,68, 135,94, 135,27, 134,51, 128,46, 127,44, 126,03, 125,06, 120,63, 118,28, 63,07, 54,23, 40,06, 32,85, 32,05, 32,01, 30,63, 30,42, 29,89, 29,85, 29,79, 29,71, 29,62, 29,57, 29,45, 29,42, 25,65, 22,82, 14,27, 12,44.

DR3TDTC carbamate silylé



33a (49 mg, 0,0295), du triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (16 μ L, 0,0648 mmol) et une pointe de spatule de Bu_2SnO sont mis en solution dans 2 mL de THF sec sous N_2 . La réaction est suivie par CCM et toutes les 4h du triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (16 μ L, 0,0648 mmol) est ajouté pour un total de (64 μ L, 0,260 mmol). Le mélange est concentré sous vide et 2 mL d'EtOH sont ajoutés. Le précipité est récupéré par centrifugation. Le surnageant est jeté et le solide obtenu est dissout dans un minimum de chloroforme à chaud puis EtOH jusqu'à l'apparition du précipité, celui-ci est ensuite récupéré par centrifugation. Ce procédé est répété 3 fois. Le produit **DR3TDTC carbamate silylé** est obtenu sous la forme d'un solide violet de façon quantitative.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,79 (s, 2H), 7,25 – 7,21 (m, 4H), 7,13 (d, J = 3,9 Hz, 2H), 7,07 – 6,98 (m, 4H), 4,19 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 3,96 (t, J = 6,8 Hz, 4H), 3,79 (q, J = 7,0 Hz, 12H), 3,22 – 2,98 (m, 8H), 2,95 – 2,58 (m, 12H), 1,92 – 1,81 (m, 4H), 1,78 – 1,09 (m, 82H), 0,97 – 0,81 (m, 16H), 0,60 (t, J = 8,2 Hz, 4H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) : δ 192,20, 167,46, 141,26, 141,18, 139,70, 137,97, 137,52, 136,69, 135,94, 135,30, 134,52, 127,48, 126,09, 125,96, 125,10, 64,84, 58,57, 40,07, 32,05, 32,02, 30,66, 30,45, 29,91, 29,79, 29,70, 29,62, 29,57, 29,45, 29,42, 29,23, 25,88, 24,62, 23,44, 22,84, 18,42, 14,28, 12,45, 7,74.

^{29}Si NMR (99 MHz, CDCl_3) : δ -44,95.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour $\text{C}_{109}\text{H}_{158}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_{12}\text{Si}_2$ 2154,81 ; 2155,9 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$.

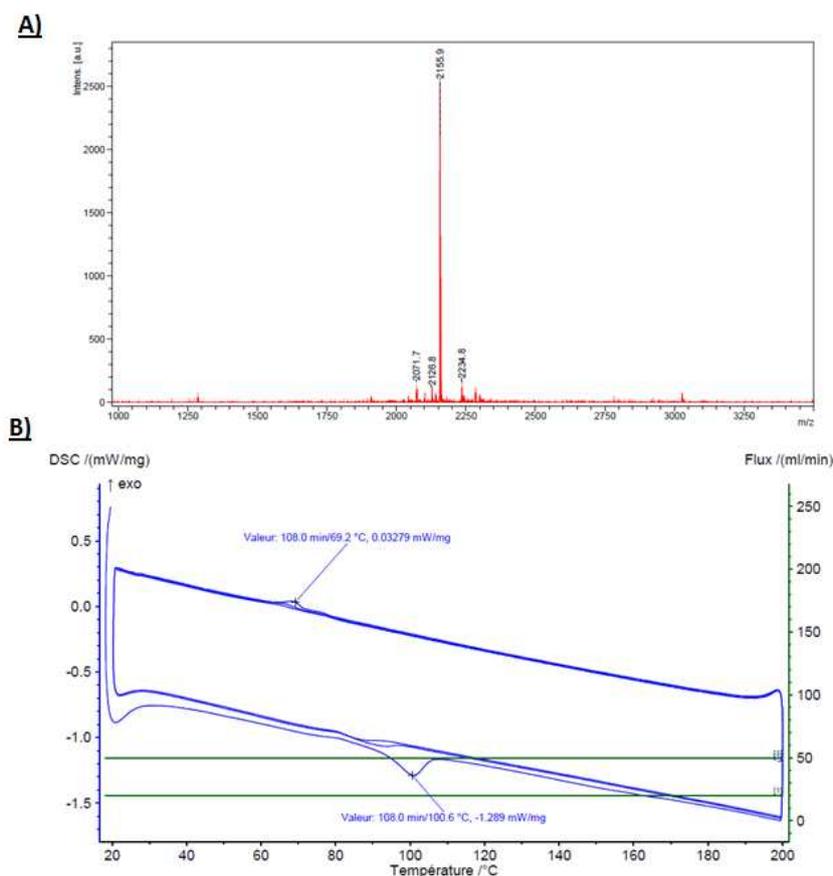
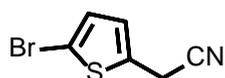


Figure 92 : **A)** MALDI-TOF-MS et **B)** DSC du **DR3TDTC** carbamate silylé.

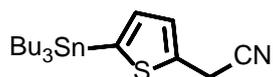
2-(5-bromothiophen-2-yl)acetonitrile (34)¹⁴⁰



A une solution de 2-(thiophen-2-yl)acetonitrile (4,32 mL, 40,6 mmol) dans 38 mL de DMF est ajouté du NBS (7,59 g, 42,63 mmol). La réaction est mise dans le noir et chauffée à 60°C pendant 2h puis à TA sur la nuit. Le produit brut est jeté dans l'eau et ensuite extrait avec du CH₂Cl₂ (3x). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau, par de la saumure puis séchées sur MgSO₄ puis concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice avec mélange pentane/AcOEt (1:0 -> 7:3) comme éluant. Le produit **34** est obtenu sous la forme d'une huile brune avec un rendement de 76 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 6,93 (d, J = 3,8 Hz, 1H), 6,82 (dt, J = 3,8, 1,2 Hz, 1H), 3,83 (d, J = 1,2 Hz, 2H).

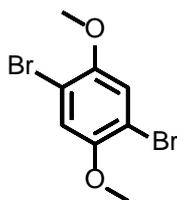
2-(5-(tributylstannyl)thiophen-2-yl)acetonitrile (35)¹²⁷



Le produit **34** (3 g, 14,8 mmol), Bis(tributyltin) (11,3 mL, 22,3 mmol), Pd₂dba₃ (406 mg, 0,44 mmol) et PCy₃ (500 mg, 1,78 mmol) sont dilués dans 30 mL de toluène. Du diazote est mis à buller pendant 10 min. La réaction est portée à 100°C pendant 2 jours. Le produit est concentré sous vide et le mélange obtenu est purifié sur colonne de silice avec un mélange pentane/Et₂O (1:0 -> 8:2) comme éluant. Le produit **35** est obtenu sous la forme d'une huile brune avec un rendement de 30 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,16 (dt, J = 3,4, 1,0 Hz, 1H), 7,03 (d, J = 3,4 Hz, 1H), 3,96 (d, J = 1,0 Hz, 2H), 1,59 – 1,51 (m, 6H), 1,39 – 1,26 (m, 6H), 1,13 – 1,06 (m, 6H), 0,90 (t, J = 7,3 Hz, 9H).

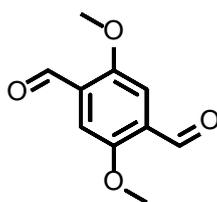
1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (36)¹⁴¹



Le produit 1,4-dimethoxybenzene (10 g, 72,37 mmol) est mis en solution dans 90 mL de CHCl₃ puis Br₂ (8,2 mL, 159 mmol), dilué dans 45 mL de CHCl₃, est ajouté, goutte à goutte, avec une ampoule d'addition. La réaction est laissée 30 min à TA, puis, portée à reflux toute la nuit. Le mélange est dilué dans du chloroforme, puis, lavé avec une solution de Na₂SO₃ (3x), NaHCO₃ 1 M, de l'eau, de la saumure, séché sur MgSO₄, puis, concentré sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice avec du pentane comme éluant. Le produit **36** est obtenu sous la forme d'un solide blanc de manière quantitative.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,10 (s, 2H), 3,85 (s, 6H).

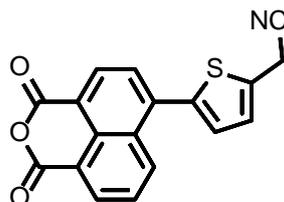
2,5-dimethoxyterephthalaldehyde (37)¹⁴²



36 (5 g, 16,9 mmol) est dissout dans 120 mL d'Et₂O et la solution est refroidie à -15°C. BuLi 2,5M (16,9 mL, 42,3 mmol) est ajouté, goutte à goutte. La réaction est laissée réagir 1h à -15°C. Du DMF (6,6 mL, 84,5 mmol) est ajouté, goutte à goutte. La réaction est laissée à TA pendant 1h. Le milieu réactionnel est, ensuite, stoppé avec 10 mL de HCl 37 %. Le solide formé est filtré et lavé avec de l'eau, puis, du pentane. Le produit **37** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 40 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 10,50 (s, 2H), 7,46 (s, 2H), 3,95 (s, 6H).

2-(5-(1,3-dioxo-1H,3H-benzo[de]isochromen-6-yl)thiophen-2-yl)acetonitrile (38)



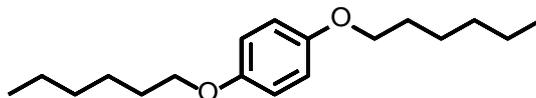
Dans un tube micro-onde sont ajoutés **35** (590 mg, 0,84 mmol), l'anhydride 4-Bromo-1,8-naphthalique (363 mg, 1,3 mmol) et le Pd(PPh₃)₄ (50 mg, 0,044 mmol) dans 5 mL de toluène. Du diazote est mis à buller pendant 10 min, puis, le tube est placé aux micro-ondes à 150°C pendant 1h30. Du pentane est ajouté. Le précipité formé est filtré, lavé au pentane et séché. Le solide est, ensuite, dissout dans un minimum d'AcOEt à chaud, puis, du pentane est ajouté jusqu'à précipitation d'un solide. Le mélange est laissé redescendre à TA puis filtré. Le solide est lavé avec du pentane et séché. Le produit **38** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 85 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,73 – 8,70 (m, 1H), 8,70 – 8,67 (m, 1H), 8,64 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,89 – 7,81 (m, 2H), 7,27 (d, J = 3,7 Hz, 1H), 7,24 (dt, J = 3,7, 1,0 Hz, 1H), 4,04 (d, J = 1,0 Hz, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 160,61, 160,37, 139,86, 139,70, 134,11, 133,83, 133,62, 132,92, 131,09, 130,21, 129,55, 129,16, 128,41, 128,06, 119,28, 118,42, 116,50, 19,04.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour C₁₈H₉NO₃S 319,03; trouvée 319,0.

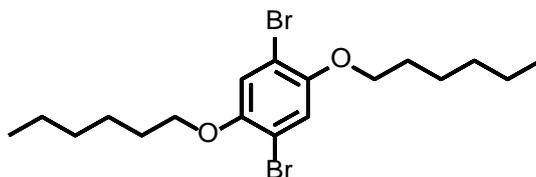
1,4-bis(hexyloxy)benzene (40)¹⁴¹



A une solution de 1-bromohexane (19,1 mL, 136,2 mmol) et d'hydroquinone (5 g, 45.4 mmol) dans 90 mL de CH₃CN, du K₂CO₃ (18,82 g, 136,2 mmol) est ajouté. Le mélange est porté à reflux pendant 48h. 110 mL d'eau sont ajoutés. Le mélange est extrait par du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées à l'eau, à la saumure, puis, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. L'huile obtenu est purifiée sur colonne de silice avec comme éluant pentane/Et₂O (1:0 -> 9:1). Le produit **40** est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 89 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 6,82 (s, 2H), 3,90 (t, J = 6,6 Hz, 4H), 2,05 – 1,66 (m, 4H), 1,52 – 1,40 (m, 4H), 1,40 – 1,23 (m, 8H), 0,90 (t, J = 5,7, 6H).

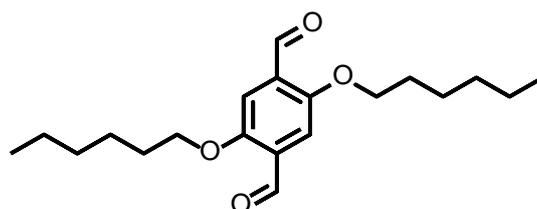
1,4-dibromo-2,5-bis(hexyloxy)benzene (41)¹⁴¹



Le produit **40** (11,2 g, 40,2 mmol) est mis en solution dans 50 mL de CHCl₃ puis Br₂ (4,6 mL, 88,44 mmol) dilué dans 25 mL de CHCl₃ est ajouté, goutte à goutte, avec une ampoule à addition. La réaction est laissée 30 min à TA puis portée à reflux toute la nuit. Le mélange est dilué dans du chloroforme puis lavé avec une solution de Na₂SO₃ (3x), de NaHCO₃ 1 M, de l'eau, de la saumure, séché sur MgSO₄ puis concentré sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice avec du pentane comme éluant. Le produit **41** est obtenu sous la forme d'un solide jaune de manière quantitative.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,08 (s, 2H), 3,94 (t, J = 6,5 Hz, 4H), 2,14 – 1,71 (m, 4H), 1,53 – 1,43 (m, 4H), 1,39 – 1,30 (m, 8H), 0,90 (t, J = 6,7 Hz, 6H).

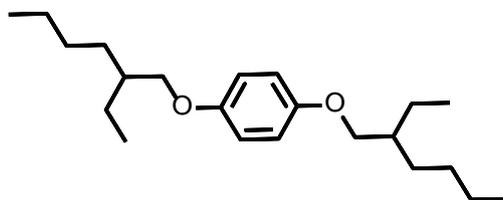
2,5-bis(hexyloxy)terephthalaldehyde (42)¹⁴³



41 (5 g, 11,7 mmol) est dissout dans 85 mL d'Et₂O et la solution est refroidie à -15°C. 11,5 mL de BuLi 2,5M (11,5 mL, 28,7 mmol) sont ajoutés, goutte à goutte. La réaction est laissée réagir 1h à -15°C. 4.5 mL de DMF (4,5 mL, 57,3 mmol) sont ajoutés, goutte à goutte, puis, la réaction est laissée à TA pendant 1h. Le milieu est, ensuite, stoppé par 9 mL d'HCl 37 % et de l'eau est ajoutée. La phase aqueuse est extraite avec Et₂O (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, une solution de LiCl 5 %, de la saumure, séchées sur MgSO₄, puis, concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice avec pentane/ET₂O (1:0 -> 95 :5). Le produit **42** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 44 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 10,52 (s, 2H), 7,43 (s, 2H), 4,08 (t, J = 6,5 Hz, 4H), 2,20 – 1,79 (m, 4H), 1,54 – 1,43 (m, 4H), 1,39 – 1,27 (m, 8H), 0,91 (d, J = 7,1 Hz, 6H).

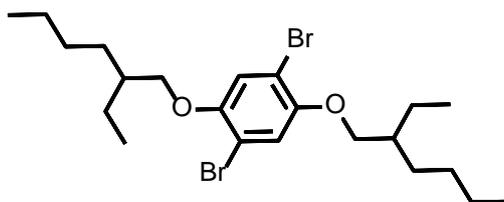
1,4-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzene (44)¹⁴⁴



A une solution de 3-(bromométhyl)heptane (26,3 g, 136,2 mmol) et d'hydroquinone (5 g, 45,4 mmol) dans 90 mL de CH₃CN, K₂CO₃ est ajouté (18,82 g, 136,2 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 48h. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait au pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄, puis, concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice avec comme éluant pentane/Et₂O (1:0 -> 8:2). Le produit **44** est obtenu sous forme d'une huile jaune avec un rendement de 71 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 6,83 (s, 4H), 3,80 (dd, J = 5,8, 1,2 Hz, 4H), 1,77 – 1,62 (m, 2H), 1,60 – 1,16 (m, 16H), 1,04 – 0,77 (m, 12H).

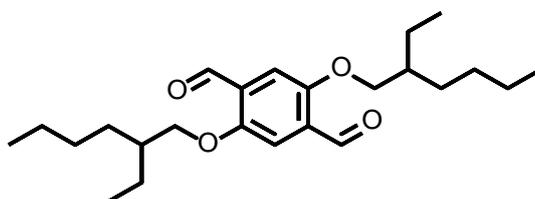
1,4-dibromo-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzene (45)¹⁴⁴



Le produit **44** (10,735 g, 32 mmol) est mis en solution dans 40 mL de CHCl_3 , puis, Br_2 (3,7 mL, 70,4 mmol) dilué dans 20 mL de CHCl_3 est ajouté goutte à goutte avec une ampoule d'addition. La réaction est laissée 30 min à TA, puis, portée à reflux toute la nuit. Le mélange est dilué dans du chloroforme, puis, lavé avec une solution de Na_2SO_3 (3x), de NaHCO_3 1 M, de l'eau, de la saumure, séchée sur MgSO_4 , puis, concentré sous vide. L'huile obtenu est purifiée sur colonne de silice avec du pentane comme éluant. Le produit **45** est obtenu sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 82 %.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,08 (s, 2H), 3,83 (d, $J = 5,6$ Hz, 4H), 1,78 – 1,70 (m, 2H), 1,59 – 1,26 (m, 18H), 0,97 – 0,90 (m, 12H).

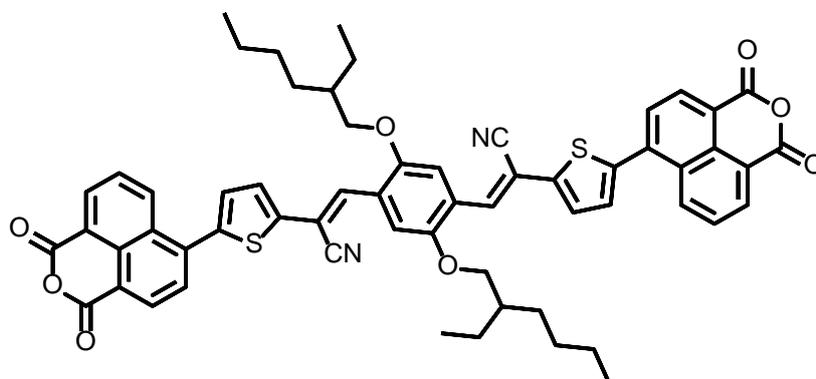
2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)terephthalaldehyde (46)



45 (5,065 g, 10,3 mmol) est dissout dans 75 mL d' Et_2O et la solution est refroidie à -15°C . BuLi 2,5M (10,3 mL, 27,75 mmol) est ajouté goutte à goutte et la réaction est laissée réagir 1h à -15°C . Du DMF (4 mL, 51,5 mmol) est ajouté goutte à goutte puis la réaction est laissée à TA pendant 1h. Le milieu est ensuite stoppé avec 9 mL de HCl 37 % et de l'eau est ajoutée. La phase aqueuse est extraite avec de l' Et_2O (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, une solution de LiCl 5 %, de la saumure, séchées sur MgSO_4 puis concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée sur colonne de silice avec un mélange pentane/ CH_2Cl_2 (1:0 -> 6:4). Le produit **46** est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 49 %.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 10,52 (s, 2H), 7,44 (s, 2H), 3,98 (d, $J = 5,5$, 4H), 1,78 (m, 2H), 1,55 – 1,27 (m, 16H), 1,00 – 0,85 (m, 12H).

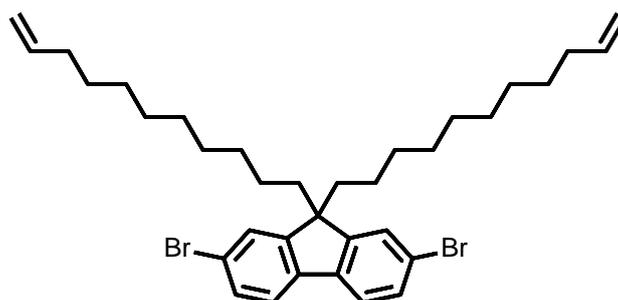
(E)-2-(5-(1,3-dioxo-1H,3H-benzo[de]isochromen-6-yl)thiophen-2-yl)-3-(4-((Z)-2-(5-(1,3-dioxo-1H,3H-benzo[de]isochromen-6-yl)thiophen-3-yl)-2-isocyanovinyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)phenyl)acrylonitrile (47)



Le produit **46** (27 mg, 0,077 mmol), **38** (50 mg, 0,155 mmol) et 23 μ L TBAH 1M dans du MeOH sont mis en solution dans 3 mL de THF dans un tube pour micro-ondes. Le mélange est mis aux micro-ondes à 300W ; à 100°C pendant 30 min. La réaction est concentrée sous vide. Le produit est, ensuite, purifié par colonne de silice avec le CH_2Cl_2 comme éluant. Le solide obtenu est, alors, dissout dans un minimum de CH_2Cl_2 puis de l'éthanol est ajouté. Le précipité obtenu est, alors, récupéré après centrifugation et l'opération est répétée jusqu'à perte de toute coloration du surnageant. Le produit **47** est obtenu sous la forme dans solide rouge avec un rendement de 33 %.

^1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,86 – 8,57 (m, 3H), 8,02 (s, 1H), 7,98 – 7,84 (m, 3H), 7,56 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H), 7,39 (d, $J = 3,9$ Hz, 1H), 4,06 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H), 1,83 (s, 1H), 1,71 – 1,20 (m, 8H), 0,98 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H), 0,87 (d, $J = 7,3$ Hz, 3H).

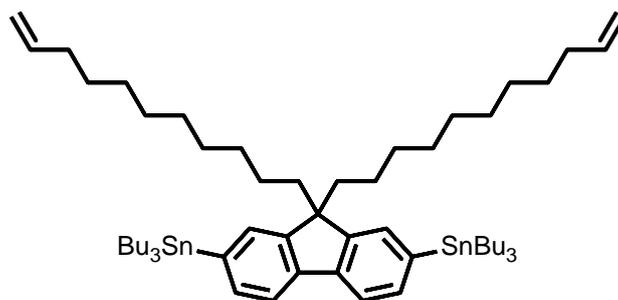
2,7-dibromo-9,9-di(undec-10-en-1-yl)-9H-fluorene (48)¹⁴⁵



A une solution de 2,7-dibromofluorene (5 g, 15,4 mmol) dans 125 mL de DMSO et 25 mL d'eau sont ajoutés KOH en poudre (2,77 g, 49,4 mmol) et KI (75 mg, 0,45 mmol). Le mélange est laissé réagir 10 min à TA puis le 11-bromo-1-undecene (7,5 mL, 33,8 mmol) est ajouté. La réaction est laissée mélanger pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange. La solution est extraite avec CH₂Cl₂. Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, saumure, séchées sur MgSO₄, puis, concentrées. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec le pentane comme éluant. Le produit **48** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83 %.

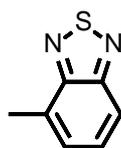
¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,45 (dd, J = 7,8, 0,7 Hz, 2H), 7,39 – 7,35 (m, 4H), 5,82 – 5,59 (m, 2H), 5,03 – 4,58 (m, 4H), 1,98 – 1,88 (m, 4H), 1,87 – 1,77 (m, 4H), 1,32 – 0,88 (m, 24H), 0,60 – 0,40 (m, 4H).

(9,9-dioctyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(tributylstannane) (49)



A une solution de **48** (1,144 g, 1,82 mmol) dans 12 mL de THF à -78°C est ajouté BuLi 2,5M (2,2 mL, 5,45 mmol), goutte à goutte. Le mélange est laissé sous agitation pendant 2h. Bu₃SnCl (2 mL, 7,29 mmol) est ajouté, goutte à goutte. Le mélange est laissé réagir à TA pendant 18h. De l'eau est ajoutée au mélange et celui-ci est extrait avec du pentane (3x). Les phases organiques combinées sont lavées avec de l'eau, de la saumure, séchées sur MgSO₄, puis, concentrées sous vide. Le produit **49** est obtenu avec une pureté massique de 52 % sous la forme d'une huile brune et est utilisé par la suite, sans aucune autre purification.

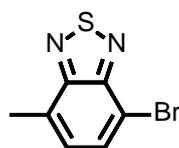
4-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazole (50)¹⁰⁹



La 3-methylbenzene-1,2-diamine (7 g, 57,3 mmol) est diluée dans 250 mL de CH₂Cl₂ sec. TEA (34,8 mL, 258 mmol) est ajouté, puis, le ballon est placé dans un bain d'eau. SOCl₂ (8,8 mL, 120 mmol) est ajouté, goutte à goutte. A la fin de l'ajout, le mélange est laissé agiter pendant 10 min à RT, puis, porté à reflux pendant 18h. Le mélange est ramené à TA, puis, 150 mL d'eau sont ajoutés. La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3x), puis, les phases organiques combinées sont lavées à l'eau (3x), séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Le produit obtenu est filtré sur célite avec de l'AcOEt. Le produit **50** est obtenu sous la forme d'une huile brune avec un rendement de 92 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,83 (dd, J = 8,9, 1,1 Hz, 1H), 7,48 (dd, J = 8,9, 6,7 Hz, 1H), 7,34 (dd, J = 6,7, 1,1 Hz, 1H), 2,75 (s, 3H).

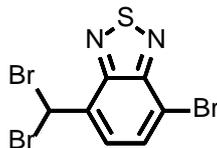
4-bromo-7-methylbenzo[c][1,2,5]thiadiazole (51)¹⁰⁹



A une solution de **50** (3,59 g, 23,3 mmol) dans 30 mL de HBr_{aq} 37 %, Br₂ (1,2 mL, 23,3 mmol) est ajouté, goutte à goutte, puis, la réaction est chauffée à 80°C pendant 30 min, puis, à 130°C pendant 18h. Une solution de Na₂S₂SO₃ est ajoutée, petit à petit, pour stopper la réaction. Le mélange est filtré sur célite et lavé avec de l'eau et du CH₂Cl₂. Le filtrat est extrait avec du CH₂Cl₂ (3x). Les phases organiques combinées sont lavées par de l'eau (3x), du NaHCO₃, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Le solide obtenu est recristallisé dans le MeOH. Le produit **51** est obtenu sous la forme d'un solide brun avec un rendement de 41 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,73 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 7,27 (dq, J = 7,3, 1,3 Hz, 1H), 2,70 (d, J = 1,3 Hz, 3H).

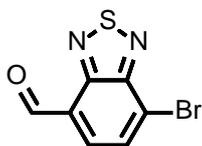
4-bromo-7-(dibromomethyl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole (52)¹⁰⁹



51 (1 g, 4,36mmol), NBS (7,76 g, 43,6 mmol) et AIBN (134 mg, 0,872 mmol) sont mis en solution dans 30 mL de chlorobenzène. Le mélange est porté à 100°C pendant 3 jours. De l'eau est ajoutée et le mélange est extrait avec du CH₂Cl₂ (3x). Les phases organiques combinées sont lavées par de l'eau (3x), de la saumure, séchées sur MgSO₄ et concentrées sous vide. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec cyclohexane/CH₂Cl₂ (9:1) comme éluant. Le produit **52** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 40 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 7,82 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 7,54 (d, J = 7,4 Hz, 1H), 4,94 (s, 1H).

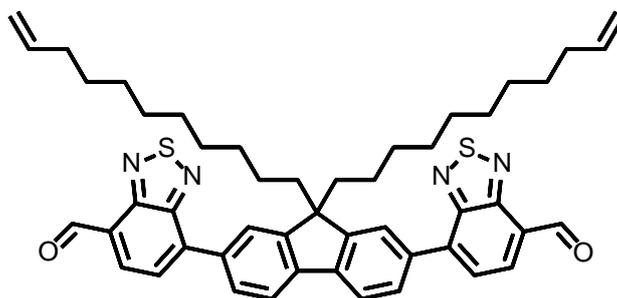
7-bromobenzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde (53)¹⁰⁹



52 (800 mg, 2,37 mmol) est mis dans 10 mL d'acide formique et la réaction est portée à 110°C pendant 18h. Le mélange est jeté dans 20 mL d'eau et le précipité formé est filtré, puis, lavé avec de l'eau et séché sous vide. Le produit obtenu est purifié par colonne de silice avec un mélange cyclohexane/CH₂Cl₂ (1:9 -> 0:1) comme éluant. Le produit **53** est obtenu sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 70 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 10,74 (d, J = 0,5 Hz, 1H), 8,10 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 8,06 (dd, J = 7,6, 0,5 Hz, 1H).

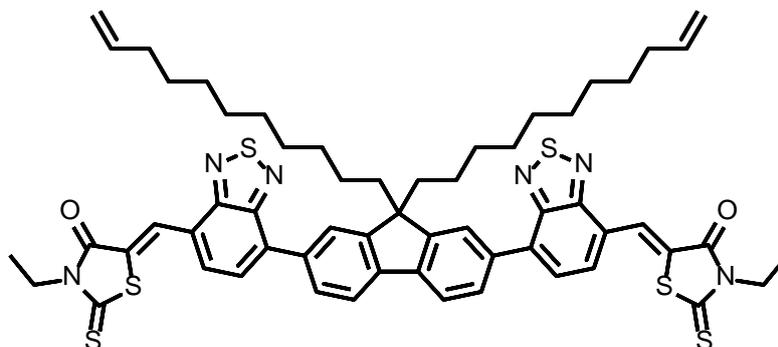
7,7'-(9,9-di(undec-10-en-1-yl)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4-carbaldehyde) (54)



49 (530 mg, 0,748 mol), **53** (0,4 g, 1,646 mmol), K_2CO_3 1M (2,24 mL, 2,24 mmol) et $Pd(PPh_3)_4$ (35 mg, 0,03 mmol) sont mis en solution dans 14 mL de THF, puis, N_2 est laissé buller pendant 10 min dans le mélange. La réaction est portée à reflux pendant 18h. Après ajout d'eau, le mélange est extrait avec du CH_2Cl_2 (3x). Les phases organiques combinées sont lavées par de l'eau (3x), de la saumure, séchées sur $MgSO_4$ et concentrées sous vide. L'huile obtenue est purifiée par colonne de silice cyclohexane/ CH_2Cl_2 (4:6 -> 2:8) comme éluant. Le produit **50** est obtenu sous la forme d'une huile jaune fluorescente très visqueuse avec un rendement de 29 %.

1H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 10,82 (s, 2H), 8,35 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 8,10 – 8,04 (m, 2H), 8,02 – 7,93 (m, 4H), 5,95 – 5,61 (m, 2H), 5,06 – 4,68 (m, 4H), 2,18 – 2,05 (m, 4H), 1,98 – 1,87 (m, 4H), 1,33 – 1,21 (m, 4H), 1,21 – 1,03 (m, 20H), 0,94 – 0,77 (m, 4H).
 ^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$) : δ 189,09, 154,25, 154,06, 152,18, 141,91, 140,93, 139,24, 135,88, 132,66, 129,07, 127,00, 126,38, 124,58, 120,64, 114,23, 55,81, 40,30, 33,86, 30,16, 29,62, 29,52, 29,39, 29,19, 28,99, 24,17.

(5Z,5'Z)-5,5'-(((9,9-di(undec-10-en-1-yl)-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-7,4-diyl))bis(methanylylidene))bis(3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one) (55)



54 (160 mg, 0,201 mmol) et 97 mg de 3-ethyl-2-thioxothiazolidin-4-one (97 mg, 0,604 mmol) sont dissout dans 7 mL de t-BuOH chaud puis 1-2 gouttes de pipéridine sont ajoutées. La réaction est laissée réagir à 85°C pendant 18h. Le produit est concentré sous vide, puis, purifié sur colonne de silice flash avec comme éluant cyclohexane/CH₂Cl₂ (5:5). Le solide obtenu est dissout dans un minimum de chloroforme chaud, puis, de l'EtOH est ajouté jusqu'à précipitation du solide qui est récupéré par centrifugation. Cette étape est répétée trois fois. Le produit **55** est obtenu sous forme d'un solide orange/rouge avec un rendement de 46 %.

¹H NMR (400 MHz, Chloroforme-d) : δ 8,57 (s, 2H), 8,08 (dd, J = 7,9, 1,6 Hz, 2H), 8,04 (d, J = 1,6 Hz, 2H), 7,95 (s, 2H), 7,94 (s, 2H), 7,82 (d, , J = 7,9, 2H), 5,86 – 5,48 (m, 2H), 5,03 – 4,84 (m, 4H), 4,26 (q, J = 7,1 Hz, 4H), 2,38 – 2,06 (m, 4H), 2,05 – 1,83 (m, 4H), 1,34 (t, J = 7,1 Hz, 6H), 1,29 – 0,98 (m, 24H),, 0,86 (d, J = 9,4 Hz, 4H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) : δ 193,25, 167,64, 154,75, 153,67, 152,14, 141,67, 139,26, 137,07, 135,92, 131,19, 128,81, 127,71, 127,39, 125,82, 125,74, 124,30, 120,56, 114,23, 55,75, 40,35, 40,11, 33,87, 30,20, 29,65, 29,54, 29,41, 29,20, 29,01, 24,19, 12,47.

MALDI-TOF-MS : m/z calc. pour C₅₉H₆₄N₆O₂S₆ 1080,34 ; trouvé 1080,3.

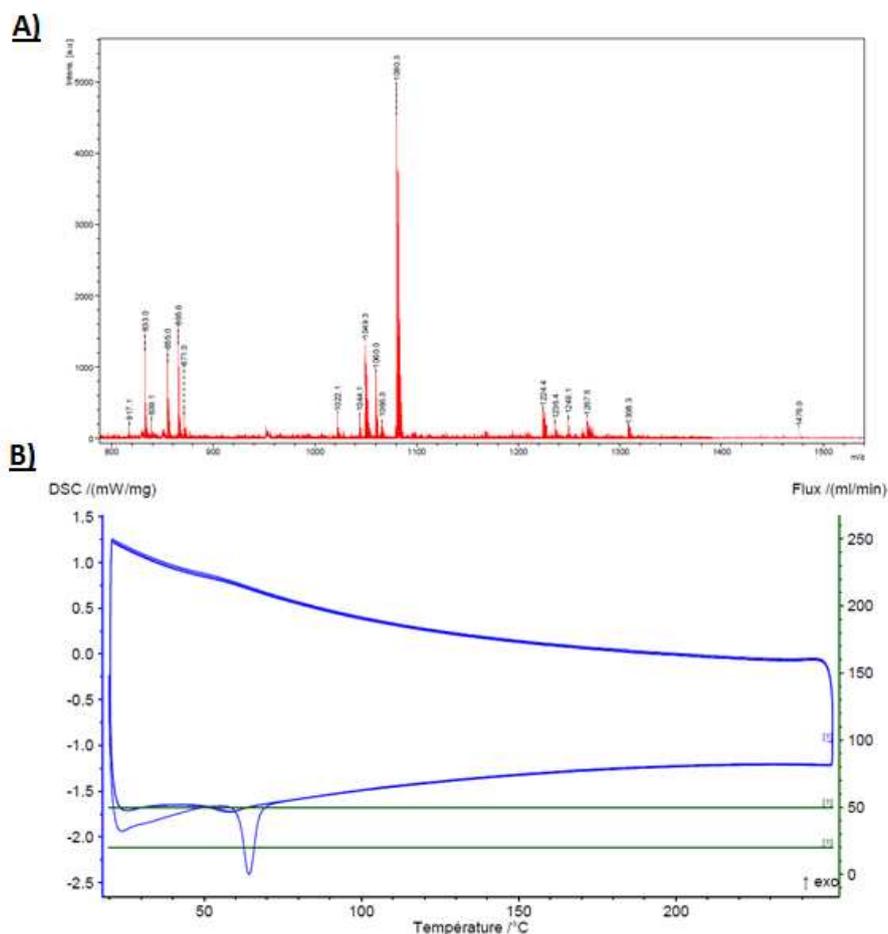


Figure 93 : **A)** MALDI-TOF-MS et **B)** DSC du dérivé FBR **55**.

CHAPITRE III –

Le

photovoltaïque

organique

A. Les cellules solaires organiques

1. Fonctionnement d'une cellule solaire organique

Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à un rayonnement lumineux, ayant une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite, un électron est, alors, transféré sur la bande de conduction. Une charge négative et une charge positive sont, ainsi, respectivement créées dans les bandes de conduction et de valence. Ces charges forment, alors, une paire électron-trou appelée exciton et sont liées par attraction électrostatique. Dans le cas des semi-conducteurs organiques, la dissociation de l'exciton se fait à l'aide d'un deuxième semi-conducteur organique ayant des niveaux énergétiques en adéquation avec le premier¹⁴⁶. Le semi-conducteur fournissant l'électron est appelé donneur d'électrons tandis que celui recevant l'électron est appelé accepteur d'électrons. Afin d'expliquer ce mécanisme de dissociation de l'exciton, nous allons prendre, comme exemple, le couple le plus étudié de la littérature : le P3HT/PC₆₁BM¹⁴⁷⁻¹⁴⁹. Le P3HT est capable, en absorbant un photon, de passer de l'état fondamental à l'état excité. Ainsi, un exciton va être créé (Figure 94).

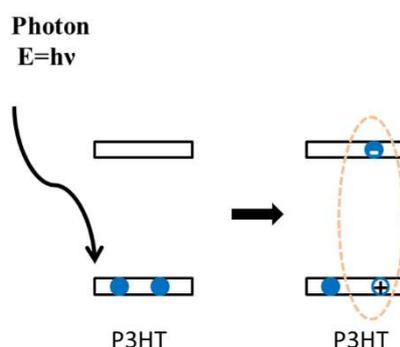


Figure 94 : Création d'un exciton au sein du P3HT.

Cet exciton formé ne peut pas être dissocié à température ambiante. Mais, à l'aide du PC₆₁BM possédant une LUMO plus basse que celle du P3HT, cet exciton peut, alors, être dissocié. Pour cela, l'exciton, créé dans un domaine de P3HT, diffuse jusqu'à l'interface P3HT:PC₆₁BM. La diffusion est un phénomène limitant dans le photovoltaïque organique car la durée de vie d'un exciton est faible, de l'ordre de 10-20 nm¹⁵⁰ (Ceci signifie que s'il ne rencontre pas un domaine de PC₆₁BM dans cet intervalle, alors, il se recombinera et aucune charge ne sera créée). L'électron sur la LUMO du P3HT est alors transféré sur la LUMO du PC₆₁BM, énergiquement plus favorable, formant ainsi deux charges distinctes (Figure 95).

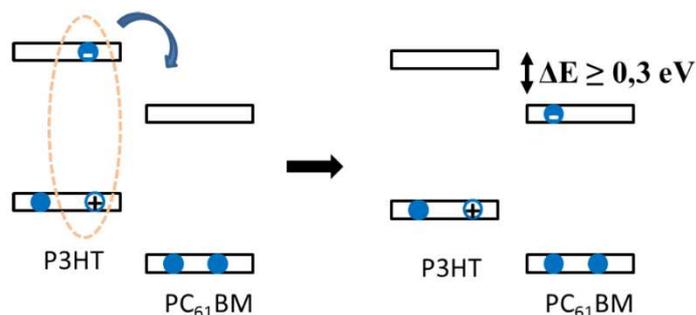


Figure 95 : Dissociation d'un exciton à l'interface P3HT/PC₆₁BM.

Ce transfert de charges n'est possible que si la différence d'énergie entre la LUMO du donneur et la LUMO de l'accepteur est d'au moins 0,3 eV, correspondant à l'énergie de liaison d'un exciton dans la plupart des semi-conducteurs. Afin de laisser passer la lumière dans le dispositif photovoltaïque, une des électrodes doit, obligatoirement, être transparente. Dans le domaine du photovoltaïque organique, on utilise majoritairement une électrode à base d'indium et d'oxyde d'étain (ITO : Indium Tin Oxide)¹⁵¹. La deuxième électrode étant métallique, cela a pour avantage de réfléchir le rayonnement reçu par le dispositif. Les électrodes choisies ayant des potentiels différents, un courant interne (appelé courant de conduction) est, alors, créé permettant la migration des charges vers les électrodes.

Après le transport des charges à l'interface couche active/électrode, permettant la collecte d'un maximum de charges, il est nécessaire de réduire la barrière de potentiel à cette interface. Pour ce faire, nous choisissons un travail de sortie de l'anode proche de la HOMO du donneur et un travail de sortie de la cathode proche de la LUMO de l'accepteur. Une méthode pour modifier le travail de sortie des électrodes consiste à d'incorporer des couches intermédiaires, facilitant, ainsi, la collection des charges, en alignant la fonction de travail de sortie des électrodes avec la LUMO de l'accepteur d'électrons et la HOMO du donneur d'électrons (Figure 96).

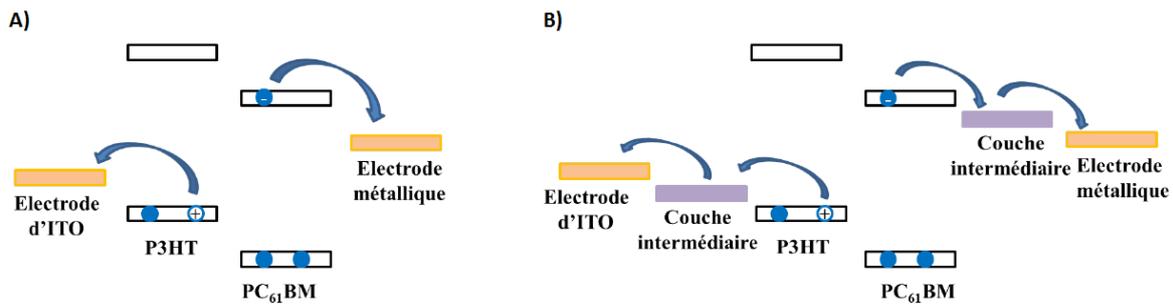


Figure 96 : Schématisation de la collecte des charges dans une cellule solaire organique sans couches intermédiaires A), Schématisation de la collecte des charges dans une cellule solaire organique avec des couches intermédiaires B).

2. Mise en forme des cellules solaires

Les cellules solaires organiques, élaborées au cours de ce travail (Figure 97), sont mises en forme sur un substrat en verre sur lequel est déposé une électrode transparente. Cette électrode, à base d'ITO, est utilisée en tant qu'anode, afin de collecter les trous générés par la couche active. L'électrode supérieure, constituée d'une couche de calcium et d'une couche d'aluminium, permet de collecter les électrons. L'ajout du polymère conjugué poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS) augmente le travail d'extraction des trous et diminue, également, la rugosité de l'ITO. Le calcium permet, aussi, d'améliorer l'extraction des électrons.

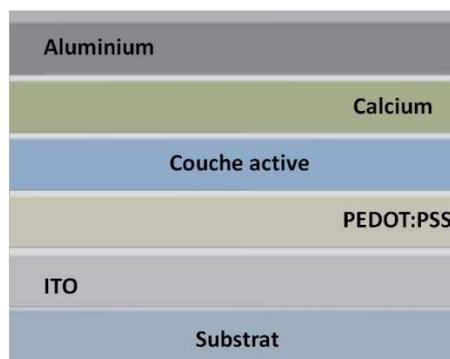


Figure 97 : Architecture des cellules solaires mises en forme durant cette thèse.

a. Préparation des substrats

Des substrats de verre de $15 \times 15 \text{ mm}^2$, recouverts au 2/3 par de l'ITO provenant de Visiontek, ont été utilisés. L'épaisseur de l'ITO est, d'environ, 150 nm et sa résistivité de $10 \Omega/\text{sq}^{-1}$. Afin d'éliminer toutes traces d'impuretés présentes sur les substrats (poussières,

résidus organiques...), nous les avons nettoyé dans cinq bains ultrasoniques successifs, d'eau Milli-Q savonneuse, d'eau Milli-Q, d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol pendant une durée de 10 minutes chacun. Ensuite, un traitement UV-Ozone de 10 minutes est réalisé sur la surface d'ITO de ces substrats, afin d'éliminer toutes traces de résidus organiques.

b. Dépôts de la couche intermédiaire de PEDOT:PSS

Après le nettoyage des substrats d'ITO, une couche de PEDOT:PSS (Clevios PH) fournie par Heraeus est déposée à la tournette. La solution de PEDOT:PSS nécessite une filtration préalable à l'aide d'un filtre de 0,2 μm en cellulose régénérée (RC). Un volume de 60 μL est, ensuite, déposé sur le substrat. En réglant les paramètres de la tournette à 4000 rpm pendant 60 s, un film d'environ 40 nm est obtenu. La présence d'eau dans le film pouvant altérer la CA, le substrat est, alors, placé sur une plaque chauffante à 130°C pendant 1h. Cette étape, ne nécessitant pas de précautions particulières, elle est, entièrement, réalisée à l'air. Les étapes suivantes, étant sensibles à l'oxydation, elles sont réalisées sous atmosphère inerte en boîte à gants.

c. Dépôt de la couche active

Nous ne nous intéresserons ici qu'au dépôt du semi-conducteur. Les méthodes de dépôt diffèrent, selon le type de semi-conducteur utilisé. En effet, les petites molécules, non solubles, sont déposées par évaporation sous vide. Cette technique est basée sur l'évaporation thermique d'un matériau et sa condensation sur un substrat froid pouvant être porté à une certaine température. La mise sous vide de l'enceinte est nécessaire afin d'augmenter le libre parcours moyen des molécules évaporées ayant, ainsi, plus de chance d'atteindre, directement, la surface sans subir de collision avec les molécules de l'air. L'épaisseur déposée est contrôlée par une balance à quartz dont la fréquence de résonance dépend de la masse déposée sur sa surface. Une calibration, avant le dépôt, présente les avantages de permettre le contrôle précis de l'épaisseur et de ne pas polluer l'interface. Néanmoins, le rayonnement thermique, émis par le creuset à haute température, peut engendrer des dégradations thermochimiques sur les matériaux organiques. Cette technique lourde et à faible rendement ne permet pas de travailler sur de grandes surfaces. C'est pourquoi, cette méthode de dépôt est généralement écartée dans les procédés industriels.

Contrairement à l'électronique inorganique, on peut déposer ces matériaux sur des substrats flexibles, en utilisant un mode de dépôt par voie humide. Les semi-conducteurs organiques peuvent être déposés par voie liquide. Les techniques d'impression permettent un

dépôt de bonne qualité, à faible coût et sur une grande surface, particulièrement dans l'impression au déroulé (roll-to-roll). Le dépôt par voie soluble est la plus prometteuse pour la fabrication, à grande échelle et à bas coût, de dispositifs flexibles.

Dans le cas d'un dépôt à la tournette (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), le substrat est maintenu par un système de pompage sous vide sur une plaque tournante dont on contrôle l'accélération, la vitesse de rotation et la décélération. L'étalement de la solution, par force centrifuge, permet d'obtenir une couche mince. La vitesse de rotation, le solvant utilisé ainsi que la viscosité de la solution permettent de faire varier l'épaisseur de la couche. Malgré, des avantages liés au bon contrôle de la rugosité et de l'épaisseur, une structure multicouche est, difficilement, réalisable en raison des risques de re-solubilisation des couches inférieures, lors du dépôt des couches supérieures. Enfin, les pertes de matériau sont importantes et la capacité à la production de masse est faible, par rapport aux procédés roll-to-roll. Différentes techniques d'impression ont été développées, dans le but d'améliorer les vitesses de production. Parmi elles, l'impression jet d'encre a été utilisée pour le dépôt non seulement des électrodes¹⁵², mais également, pour la couche active¹⁵³.

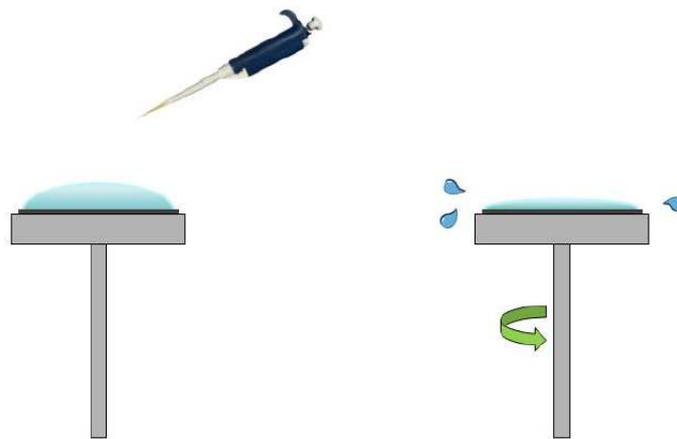


Figure 98 : Principe de dépôt à la tournette (spin-coating).

La couche de PEDOT:PSS étant insoluble dans la plupart des solvants chlorés, nous avons donc déposé la couche active solubilisée dans du chlorobenzène. La solution de la couche active est composée d'un donneur et d'un accepteur d'électron. En tant que donneur, nous avons utilisé le p-DTS(FBTTh₂)₂ et ses dérivés CPDT, et en tant qu'accepteur, le PC₆₁BM et le C₆₀ silylé. Nous avons utilisé un ratio de 0,6/0,4 en masse entre le donneur et l'accepteur, et une concentration de 35 mg/mL, afin de pouvoir comparer avec les rendements

de référence obtenus au laboratoire avec le couple p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM. La solution est, alors, agitée pendant 24 heures à une température de 80°C, afin de solubiliser complètement les matériaux dans le chlorobenzène. Toutes les solutions des mélanges sont filtrées sur un filtre de polytétrafluoroéthylène (PTFE) 0,2 µm afin d'éviter le maximum d'agrégats, pouvant engendrer une perte de rendements, ou même des courts circuits. Un volume de 20 µL est déposé à la tournette à 1000 rpm pendant 60 s, afin d'obtenir un film d'environ 100 nm. Un traitement thermique est, finalement effectué à 90°C pendant 5 minutes, pour permettre l'évaporation des solvants résiduels et l'amélioration de la morphologie de la couche active.

d. Dépôt de l'électrode métallique

Après le dépôt de la couche active, vient le dépôt de l'électrode métallique. Les électrodes supérieures (calcium, aluminium) sont déposées, par sublimation thermique, à l'aide d'un évaporateur (MB20G, Mbraun). Sous un vide secondaire de l'ordre de 10⁻⁶ mbar, le métal est placé dans un creuset en tungstène et se sublime par effet Joule. Le substrat, déposé au-dessus de la source d'évaporation, est muni, d'un masque d'évaporation, afin d'obtenir sur chaque échantillons quatre cellules photovoltaïques ayant une surface active de 10,5 mm². Enfin, l'épaisseur des couches est contrôlée, en temps réel, par une balance à quartz piézoélectrique située à proximité des substrats. Une couche de 20 nm de calcium est déposée, suivie d'une couche d'aluminium de 60 nm.

Un masque d'évaporation est utilisé afin d'obtenir sur chaque lame 4 cellules photovoltaïques ayant une surface active de 10,5 mm².

3. Caractérisation d'une cellule solaire

Afin de caractériser une cellule solaire et de calculer son efficacité, il faut prendre en compte la source lumineuse employée. L'idée étant de s'approcher au mieux de la lumière émise par le soleil, la communauté a établi que le plus pertinent était d'utiliser le spectre d'émission solaire AM (Air Mass) 1,5 G (Global) (Figure 99, A). Ce spectre est représentatif d'un rayonnement solaire reçu par temps clair, lorsque le soleil se trouve à un angle de 48,2° par rapport au zénith (Figure 99, B). Il prend en compte la lumière émise par le soleil après avoir traversé 1,5 fois l'épaisseur de l'atmosphère et les réflexions de ce rayonnement sur le sol.

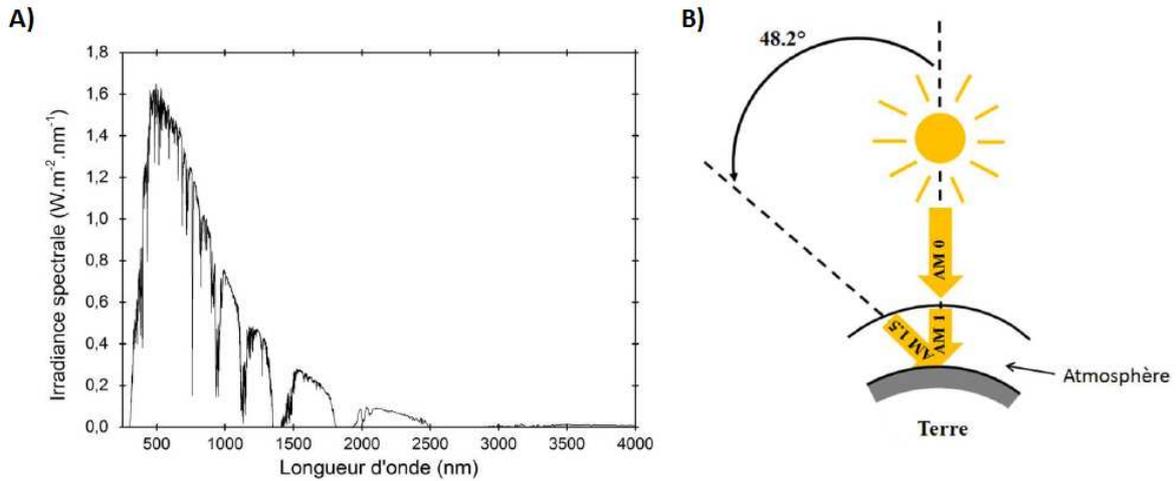


Figure 99 : A) Graphique représentant le spectre AM 1,5G, B) Schéma des conditions pour obtenir un spectre AM 1,5G.

La caractérisation d'une cellule photovoltaïque s'effectue en mesurant le courant aux bornes d'une cellule soumise à une différence de potentiel (Figure 100). Deux mesures sont nécessaires : une première dans le noir, et une seconde sous un éclairement de 100 mW/cm², à l'aide d'une lampe solaire. Dans le noir, une cellule solaire se comporte comme une diode, et sous illumination, elle crée un courant. Grâce aux courbes ainsi obtenues, il est possible de déterminer la valeur de quatre paramètres : J_{sc} , V_{oc} , FF, PCE.

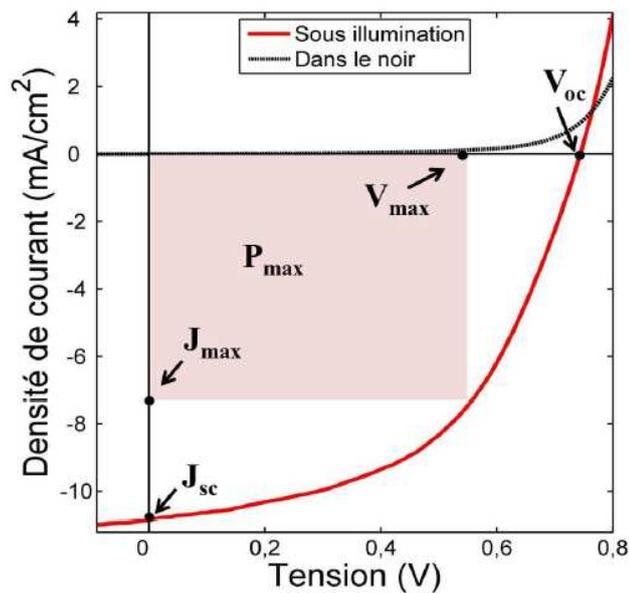


Figure 100 : Courbe caractéristique d'une cellule solaire.

La J_{sc} est la densité de courant mesurée lorsque la cellule est en court-circuit, c'est-à-dire lorsque la tension à ses bornes est nulle. Ce paramètre permet de représenter le nombre de porteurs de charges générés et collectés aux électrodes sous des conditions de court-circuit.

La V_{oc} est la tension mesurée lorsque la cellule est en circuit ouvert, c'est-à-dire lorsque la densité de courant à ses bornes est nulle. Elle est principalement liée à la différence d'énergie entre la HOMO du donneur (E_{HOMO}^D) et la LUMO de l'accepteur (E_{LUMO}^A). Elle a été définie par la formule suivante¹⁵⁴ :

$$V_{oc} = \frac{1}{e} |E_{HOMO}^D - E_{LUMO}^A| - 0,3$$

Avec e la charge électrique d'un proton, égal à $1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

Le FF est le facteur de forme d'une cellule. Une cellule idéale aura un FF s'approchant de 1. A l'inverse, une très mauvaise cellule aura un FF de l'ordre de 0,25. Il se détermine de la manière suivante :

$$FF = \frac{J_{max} V_{max}}{J_{sc} V_{oc}}$$

Le dernier paramètre, le plus important de tous pour une cellule photovoltaïque, est le PCE (Power Conversion Efficiency). Il définit l'efficacité d'une cellule et se calcule avec la formule suivante :

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad \text{or, } P_{max} = J_{max} V_{max} = J_{sc} V_{oc} FF \quad \text{donc, } PCE = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}}$$

Avec P_{in} étant la puissance incidente et valant 100 mW/cm^2 .

B. Fabrication des cellules solaires organiques

Tous les traitements d'hydrolyse et de polycondensation sont réalisés avant les dépôts des électrodes de calcium et d'aluminium afin d'éviter leur dégradation. Le calcium et l'aluminium étant sensibles à l'air, les tests de performances ont été réalisés en boîte à gants (BAG).

1. Optimisation du procédé d'hydrolyse-condensation

Il nous fallait déterminer les conditions optimales d'hydrolyse-condensation afin que, dans ces conditions, les cellules solaires de référence possèdent les mêmes performances et ne soit pas dégradées. Nous avons préparé cinq solutions possédant chacune un mélange différent d'accepteur et de donneur :

CA 1 : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM

CA 2 : p-CPDT(FBTTh₂)₂/PCBM

CA 3 : p-CPDT(FBTTh₂)₂/C₆₀ silylé

CA 4 : p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM

CA 5 : p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/C₆₀ silylé

Comme nous avons pu le montrer, lors de l'étude IR de l'hydrolyse-polycondensation, les vapeurs de TFA ne suffisent pas à l'hydrolyse du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé. Il est, donc, important que l'étape de condensation soit réalisée à l'air pendant 30 minutes à 90°C et non sous atmosphère inerte. Il est connu du laboratoire, que la molécule p-DTS(FBTTh₂)₂ est sensible à la photo-oxydation lors d'un chauffage thermique, il était, donc, nécessaire de trouver des conditions de recuit à l'air et dans le noir. Nous avons opté pour l'utilisation d'une étuve à 90°C, dans laquelle seront placés les échantillons lors de la polycondensation pour éviter, au maximum, toute exposition à la lumière. Afin de connaître l'effet du TFA ou l'effet des recuits thermiques sur la couche active, chaque couche active a été séparée en deux lots de dispositifs : un lot ayant été soumis à des vapeurs de TFA et l'autre non (Figure 101).

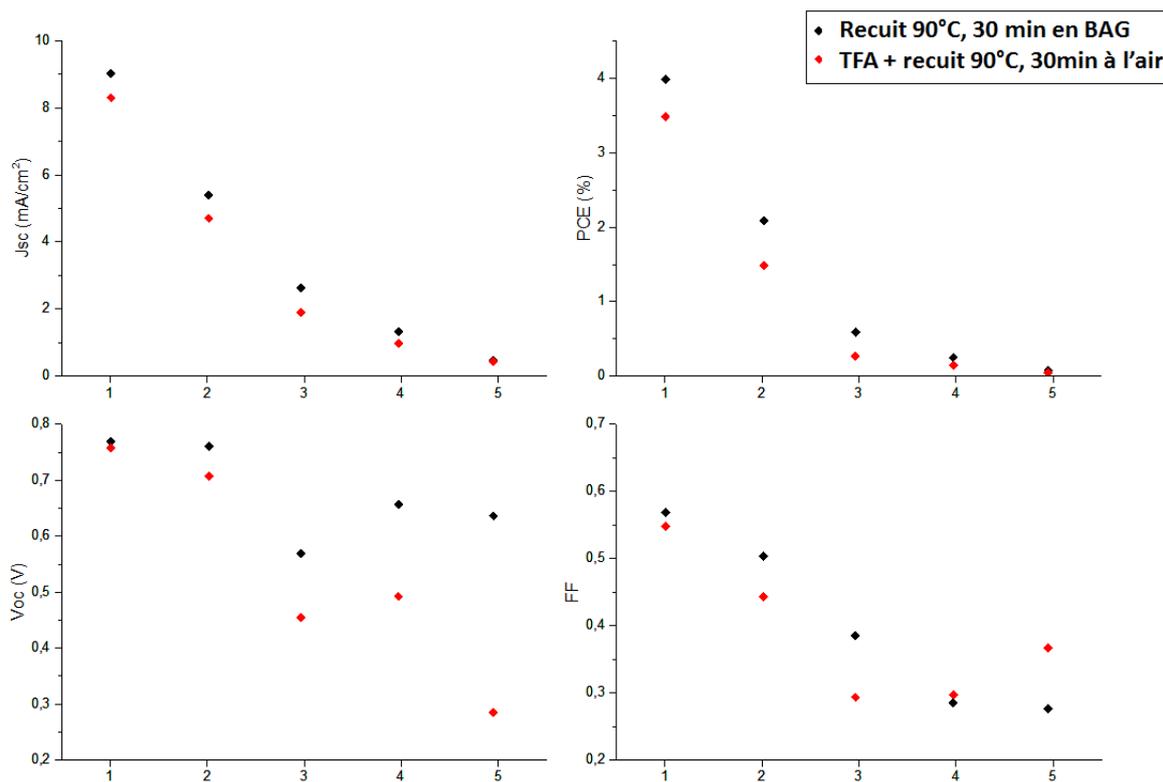


Figure 101 : Performances des cellules basées sur les couches actives 1 à 5 ayant été soumises ou non à des vapeurs de TFA.

Lorsque la couche active de référence (**1**) subit un recuit thermique en BAG, les rendements obtenus ($\approx 4\%$) sont similaires à ceux, habituellement, rapportés au laboratoire de Bordeaux, lorsque l'additif 1,8-diiodooctane est utilisé pour mettre en place la morphologie du film. Ce résultat nous a permis de conclure que le recuit, non seulement ne dégrade pas les cellules, mais permet de mettre en place la ségrégation de phase tout en évitant l'utilisation d'additif étant susceptible de jouer un rôle dans la dégradation thermique des cellules. Lorsque le DTS(FBTTh₂)₂ est remplacé par le CPDT(FBTTh₂)₂ (**2**), les rendements sont divisés par deux et passent de 4 % à 2,1 %. Comme l'a déjà rapporté Welch *et al.*¹⁰², le remplacement de l'atome de silicium par un atome de carbone perturbe l'organisation des molécules de donneurs en réduisant les recouvrements intermoléculaires. Nous pouvons l'observer au travers des valeurs de courant de court-circuit qui passent de 9 mA/cm² à 5,4 mA/cm². Pour les CA **3**, **4** et **5** qui possèdent des molécules silylées, les rendements chutent dramatiquement. Lors de l'utilisation de molécules silylées, nous pouvons clairement remarquer qu'en plus du J_{sc} qui diminue, la V_{oc} diminue également. La chute de Voc peut être le résultat d'une dégradation de la ségrégation de phase, sûrement due à la présence des

triéthoxysilanes. Lors du traitement par des vapeurs de TFA, les dispositifs **1** fonctionnent toujours permettant d'éliminer la dégradation du p-DTS(FDTTh₂)₂ par les vapeurs de TFA, ce qui est contraire à nos prévisions lors de la partie synthèse du DTS. Néanmoins, toutes les cellules voient leurs rendements diminuer après le passage à l'étuve. Lors de celui-ci, bien que les cellules ne soient exposées que très peu de temps à la lumière, nous observons tout de même la dégradation de la couche active et, donc, une chute des performances. Dans le cas des couches actives possédant un ou des matériaux silylés, la V_{oc} diminue dans tous les cas. La formation du réseau de silice fait évoluer la ségrégation de phase entraînant une diminution de la V_{oc}.

Puisque le p-DTS(FDTTh₂)₂ est stable en présence de vapeurs de TFA et que l'utilisation de couches actives, totalement, silylées ne permet pas d'obtenir des rendements exploitables, nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'un mélange ternaire avec la couche active p-DTS(FDTTh₂)₂/PCBM en ajoutant une quantité croissante de C₆₀ silylé ou de p-CPDT(FDTTh₂)₂ silylé.

2. Cellules solaires basées sur un mélange ternaire

Dans un premier temps, nous avons décidé d'utiliser le C₆₀ silylé pour la réalisation de nos mélanges ternaires. Nous avons gardé le même ratio en masse de donneur et d'accepteur (somme de l'accepteur silylé et non silylé), mais avons changé le ratio en masse d'accepteur non silylé et d'accepteur silylé :

CA **6** : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,25:0,75)

CA **7** : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,5:0,5)

CA **8** : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,75:0,25)

CA **9** : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,9:0,1)

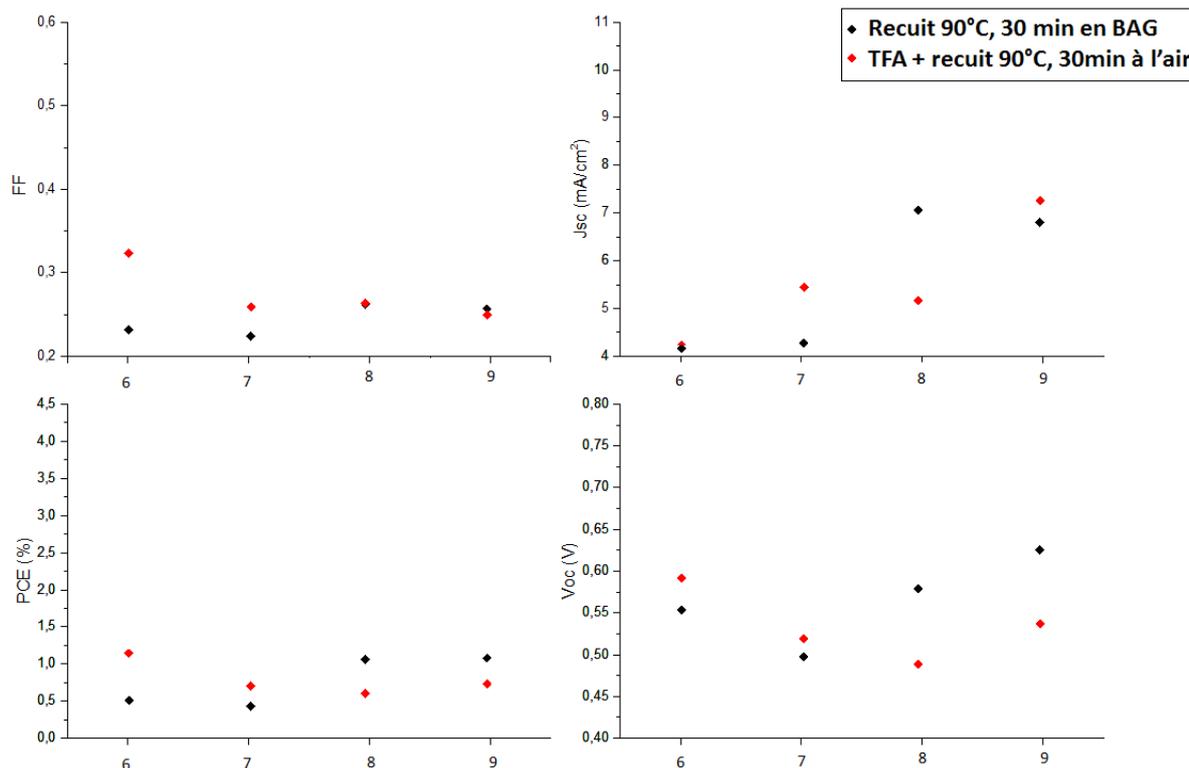


Figure 102 : Performances des cellules basées sur les couches actives 6 à 9 ayant été soumises ou non à des vapeurs de TFA.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 102, les rendements obtenus par ces dispositifs, basés sur un mélange ternaire avec le C₆₀ silylé, sont très faibles. Même lors de l'utilisation d'un ratio 0,9:0,1 entre le PCBM et le C₆₀ silylé, le rendement n'est que de 1,1 % tandis que la référence sans C₆₀ silylé offre un PCE de 4 %. Après traitement par le TFA et formation du réseau de silice, le PCE et la V_{oc} augmentent pour **6** et **7** tandis qu'ils diminuent pour **8** et **9**. Lorsque la quantité de C₆₀ silylé est égale ou supérieure à 50 %, le réseau hybride permet une meilleure ségrégation de phase et une meilleure organisation des molécules dans le film. Les résultats obtenus pour ce type de mélange ternaire ne suivent pas de logique particulière et ne nous permettent pas de tirer de conclusion pertinente. Il semble avant tout que l'ajout de C₆₀ silylé fasse clairement chuter les performances par rapport à la référence **1**. Nous nous sommes, alors, attachés à réaliser des dispositifs en utilisant le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé afin de préparer les mélanges ternaires avec les mêmes ratios que précédemment (Figure 103) :

CA **10** : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,25:0,75)

CA **11** : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,5:0,5)

CA **12** : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,75:0,25)

CA 13 : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,9:0,1)

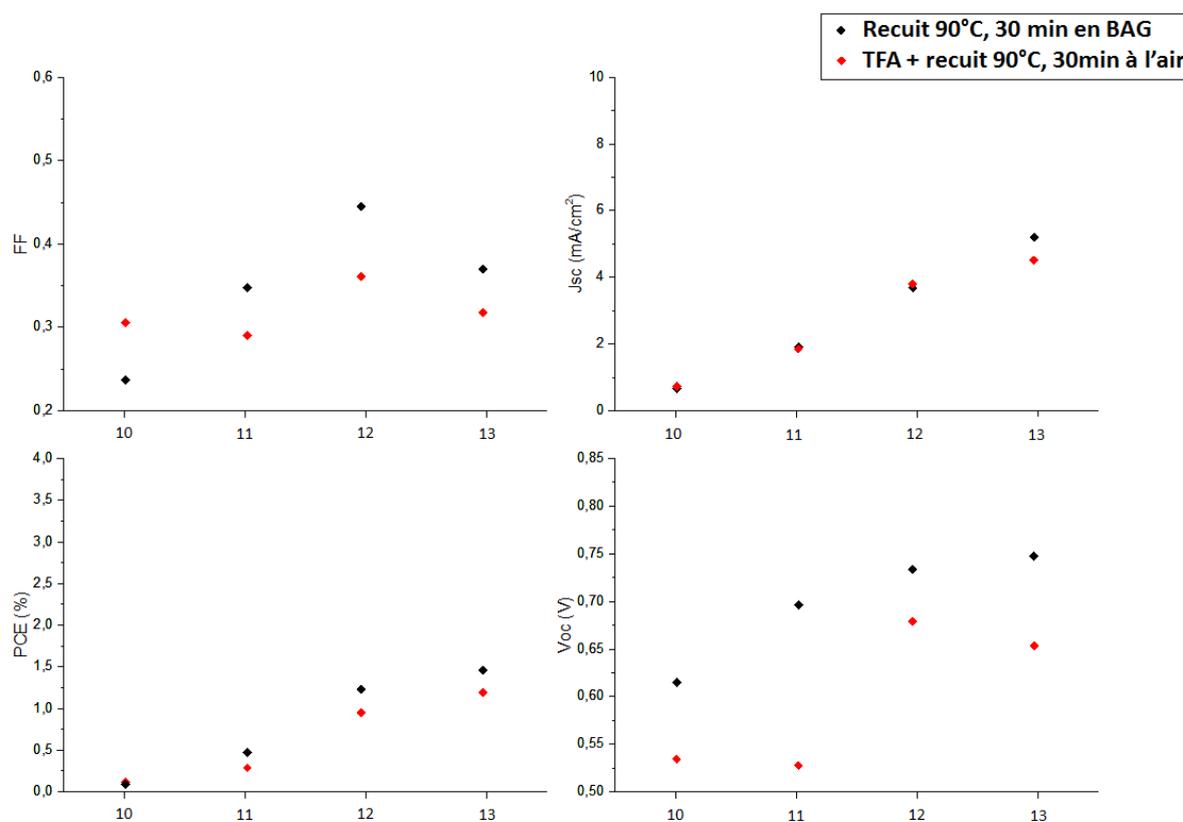


Figure 103 : Performances des cellules basées sur les couches actives 10 à 13 ayant été soumises ou non à des vapeurs de TFA.

Dans ce cas, les rendements sont un peu plus élevés et atteignent jusqu'à 1,5% dans le cas du ratio 0,9:0,1 de p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé. Dans le cas du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, la J_{sc} augmente au fur et à mesure que la quantité de matériaux silylés diminue, ce qui témoigne d'une déstructuration de l'organisation supramoléculaire lors de l'ajout de la molécule silylée. De la même manière, la diminution de la V_{oc} avec l'augmentation de la quantité de p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, nous permet d'affirmer que plus la quantité de triéthoxysilane est grande, plus la ségrégation de phase est perturbée. Enfin, la formation du réseau de silice va lui aussi jouer un rôle sur les valeurs de V_{oc} et donc diminuer les rendements après hydrolyse-condensation dans le cas du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé.

3. Tests de stabilité thermiques des dispositifs

L'objectif premier de ces travaux étant, comme nous l'avons mentionné lors de l'introduction, de stabiliser les dispositifs optoélectroniques en utilisant l'hydrolyse-polycondensation de précurseurs de silsesquioxanes, nous avons soumis ces différents dispositifs à différentes températures afin de connaître leur stabilité lors de stress thermiques. Nous avons décidé de tester les dispositifs ne possédant pas de matériaux silylés (**1** et **2**) en tant que références, ainsi que les différents dispositifs basés sur une couche active ternaire. Tous les dispositifs ont été soumis à des traitements thermiques de 100°C, 130°C, 180°C (Figure 104) :

CA 1 : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM

CA 2 : p-CPDT(FBTTh₂)₂/PCBM

CA 6 : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM:C₆₀ silylé (0,25:0,75)

CA 7 : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,5:0,5)

CA 8 : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,75:0,25)

CA 9 : p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM: C₆₀ silylé (0,9:0,1)

CA 10 : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,25:0,75)

CA 11 : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,5:0,5)

CA 12 : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,75:0,25)

CA 13 : p-DTS(FBTTh₂)₂:p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé/PCBM (0,9:0,1)

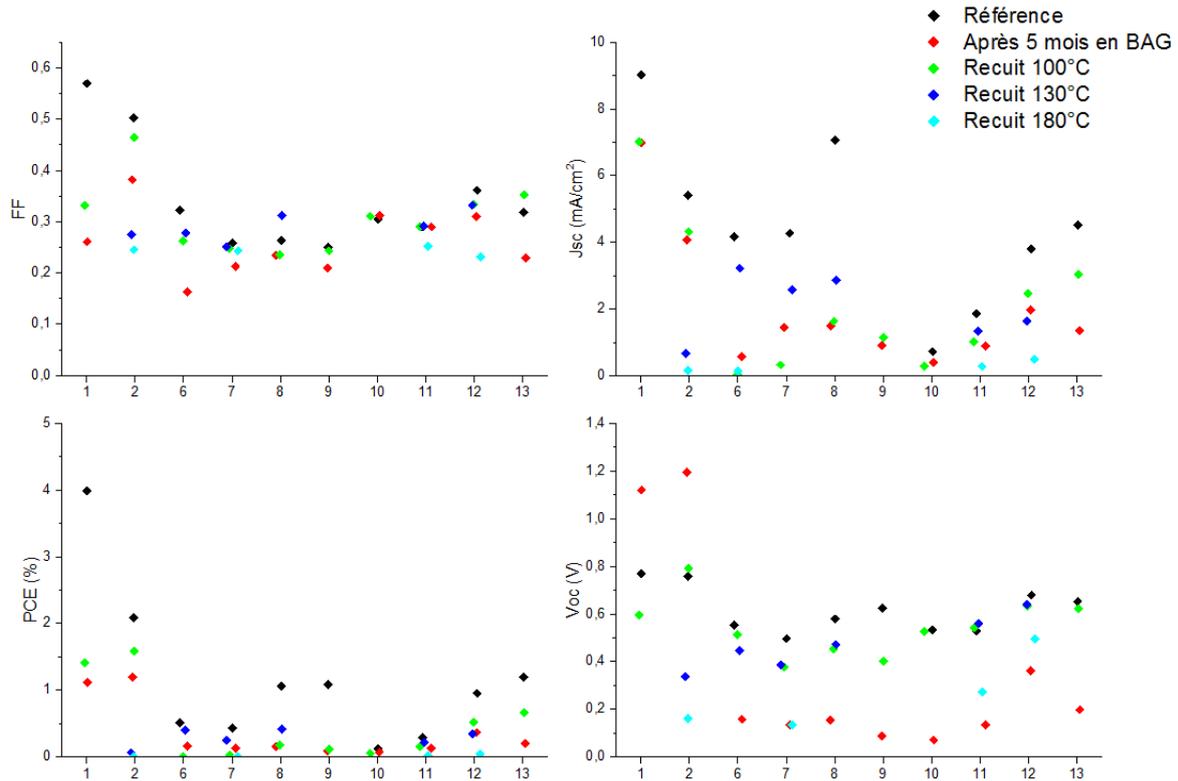


Figure 104 : Performances des cellules basées sur les couches actives 1, 2 et de 6 à 13 après 5 mois en BAG et après 5 minutes de traitements thermiques à différentes températures.

Les tests de stabilité ont été réalisés après que les échantillons soient restés cinq mois en boîte à gants. La lampe solaire en BAG ne fonctionnant plus, il a été nécessaire d'encapsuler les échantillons afin de réaliser les tests de stabilité hors BAG. L'encapsulation des cellules est, dans ce cas, primordiale, d'une part à cause de la sensibilité de la couche active par rapport à la photo-oxydation, et d'autre part, à cause de l'oxydation de l'électrode de Ca/Al.

Après toutes ces modifications par rapport aux cellules de références, nous avons, de nouveau, testé les performances de chaque dispositif avant de réaliser les traitements thermiques. Comme nous pouvons le remarquer sur la Figure 104, les performances ont fortement chuté, entre la première mesure avant stockage (noir) et la mesure après stockage et encapsulation (rouge). Cette perte de performances peut provenir de l'encapsulation, de l'instabilité de la couche active dans le temps ou de la contamination des échantillons.

Après encapsulation, la J_{sc} et la V_{oc} de tous les échantillons diminuent ce qui peut être dû à un changement dans la morphologie de la couche active. Les seuls dispositifs ayant une V_{oc} qui augmente, sont ceux sans matériaux silylés et ces valeurs sont beaucoup plus élevées.

Sachant que la V_{oc} est liée à la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur, et dépend, également, de la ségrégation de phase, la formation du réseau de silice a pu continuer pendant le stockage faisant, ainsi, évoluer la ségrégation de phase. Après un traitement thermique à 100°C (vert), toutes les V_{oc} retrouvent des valeurs équivalentes à celles de références (noir). Plutôt qu'une modification du réseau de silice, une contamination par adsorption de dioxygène ou de molécule d'eau sur la couche active serait réversible, donc, plus probable. La contamination des échantillons serait, alors, réversible, après un chauffage à 100°C. Tous les échantillons possèdent les mêmes rendements avant et après recuit, à part **1**, **2**, et **13** pour lesquels le PCE augmente, ce qui est, probablement, dû à un changement dans la ségrégation de phase. Après un recuit à 130°C (bleu), l'échantillon avec la couche active p-DTS(FBTTh₂)₂/PCBM (**1**) de la littérature ne fonctionne plus, tout comme les échantillons ayant une couche active relativement similaire (**9** et **13**). Les dispositifs **2**, **6** à **8** et **10** à **12**, quant à eux, fonctionnent toujours. Le PCE de la CA avec le p-CPDT(FBTTh₂)₂ diminuent drastiquement pour atteindre une valeur inférieure à 0,1%. Dans le cas des échantillons avec le C₆₀ silylé, la J_{sc} et les PCE augmentent, éventuellement, dû à un changement dans la morphologie de la couche active. Après un recuit à 180°C (cyan), tous les rendements chutent pour atteindre des valeurs inférieures à 0,05%.

C. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons mis en forme des couches actives basées sur les molécules silylées synthétisées. Nous avons, dans un premier temps, fabriqué différents échantillons afin de mettre en place le protocole expérimental le plus adapté au procédé d'hydrolyse-condensation. Nous avons pu remarquer que, non seulement, le TFA ne dégrade pas le p-DTS(FBTTh₂)₂ mais ne joue pas, non plus, de rôle sur les performances des dispositifs. L'échange du DTS par un CPDT a pour conséquence de diviser les rendements par deux. Cette baisse de performance est due à une diminution de la J_{sc} provenant d'un changement d'organisation supramoléculaire. L'incorporation de molécules silylées dans les couches actives binaires ou ternaires diminuent, énormément, les performances, en raison d'une déstructuration de morphologie des films avant et après réticulation.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des tests de stabilité face à des stress thermiques. Les résultats obtenus, lors de cette étude, ne nous permettent pas de conclure sur l'évolution des performances avec assurance. Nous pouvons, uniquement, affirmer que l'utilisation du p-CPDT(FBTTh₂)₂ ou des molécules silylées permet d'augmenter le temps de vie des cellules soumises à des traitements thermiques par rapport au p-DTS(FBTTh₂)₂.

Dans le prochain chapitre, des transistors ont été fabriqués. Dans un premier temps, cela nous permettra d'établir si les faibles performances obtenues dans les cellules photovoltaïques organiques proviennent de la ségrégation de phase ou de la mobilité des différentes molécules synthétisées. Dans un deuxième temps, nous pourrons observer l'effet de la formation du réseau de silice sur la mobilité des matériaux silylés. Enfin, des tests de stabilité seront réalisés afin de connaître la résistance de ces dispositifs lors de stress thermiques ou de leur immersion dans un solvant.

CHAPITRE IV –

Les transistors

A. Généralités

La première fois qu'un semi-conducteur organique (OSC), agissant comme couche active dans un transistor à effet de champ, a été rapporté date de 1986¹⁵⁵. A partir de ce moment-là, les OSCs ont suscité, de plus en plus, d'attention, notamment du fait de leur polyvalence dans la conception de matériau, offrant des possibilités sans limite dans la construction de molécules ayant des propriétés électroniques spécifiques pour divers dispositifs électroniques, tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED), les cellules photovoltaïques organiques, les transistors organiques à effet de champs (OFET) et les transistors organiques électroluminescents (OLET)¹⁵⁶. Les efforts des chercheurs ont conduit ces dispositifs, simple curiosité scientifique, à une potentielle technologie pour l'électronique du grand public¹⁵⁷. Leur adaptabilité chimique, couplée à la possibilité de les exploiter par des méthodes de mise en forme, rapides et peu coûteuses, représente le principal intérêt d'une nouvelle génération d'électronique basée sur des dispositifs imprimables et flexibles¹⁵⁸.

La nécessité d'applications produites à faible coût, sur de grandes surfaces, compatibles avec des substrats flexibles, a conduit la communauté scientifique à penser de nouveaux matériaux semi-conducteurs organiques. Ils se caractérisent par une solubilité élevée dans les solvants communs, avec une bonne stabilité à l'air et une mobilité de porteur de charge élevée pour les OFETs.

Un semi-conducteur organique est un matériau isolant possédant une faible bande interdite permettant aux électrons de passer, facilement, d'une orbitale frontière à l'autre sous l'effet d'une énergie extérieure. Dans le cas d'un semi-conducteur organique (Figure 105), la bande interdite est de l'ordre de 1 eV, alors que, dans un isolant, elle est de l'ordre de 6 eV. L'orbitale la plus haute occupée (HOMO) est définie comme le niveau d'énergie le plus haut, peuplé dans la bande de valence, alors que l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) est donnée comme le niveau d'énergie le plus bas que peut occuper un électron à l'état excité. Pour un conducteur, les bandes de valence (HOMO) et de conduction (LUMO) se superposent. Les électrons sont disponibles très facilement et ils se stabilisent en remplissant les couches inférieures jusqu'à créer le niveau de Fermi.

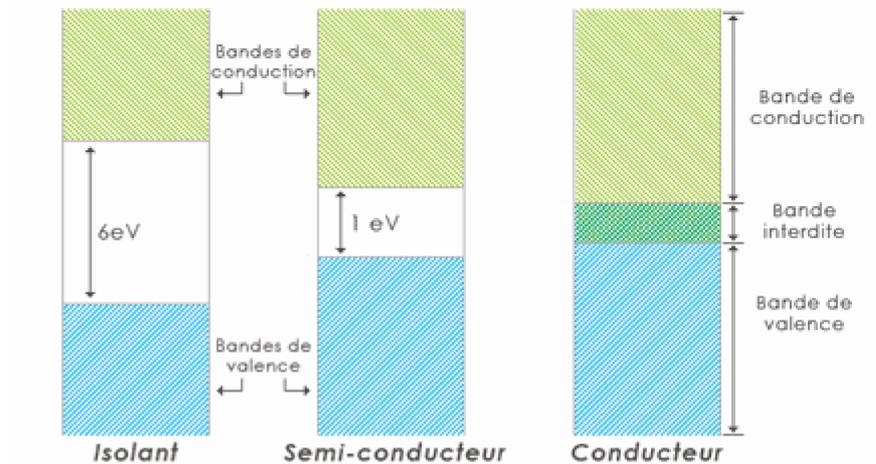


Figure 105 : Représentation schématique des bandes de valence et de conduction au sein des différents matériaux.

B. Principe de fonctionnement d'un Transistor Organique à effet de Champ (OFET)

Un OFET est composé d'une couche de semi-conducteur connectée à deux électrodes, la source S et le drain D, ayant pour rôle d'y injecter ou d'y collecter des charges, et d'une troisième électrode, la grille G, isolée du semi-conducteur par une couche diélectrique permettant de moduler le courant entre la source et le drain. La densité de porteurs de charges, dans les semi-conducteurs organiques, est, naturellement, très faible à cause du gap élevé ne permettant pas la création des porteurs de charges à température ambiante. C'est pourquoi, en l'absence de polarisation de la grille, $V_G = 0$ (position « OFF »), la faible conductivité des semi-conducteurs organiques ne permet le passage que d'un courant I_{off} très faible, pouvant être négligeable. En revanche, lorsqu'une tension V_G supérieure à la tension de seuil V_T est appliquée à la grille (position « ON »), des charges sont attirées à l'interface diélectrique/semi-conducteur et diélectrique/grille. Un canal conducteur se trouve ainsi formé entre les électrodes S et D par accumulation de ces charges. Le signe des charges, composant le canal, étant opposé à la tension de grille V_G appliquée, une tension $V_G > 0$ engendrera un canal de type n et une tension $V_G < 0$ un canal de type p. Le canal est spatialement défini par sa longueur L, distance entre les électrodes source et drain et sa largeur W correspondant à la largeur du canal (Figure 106).

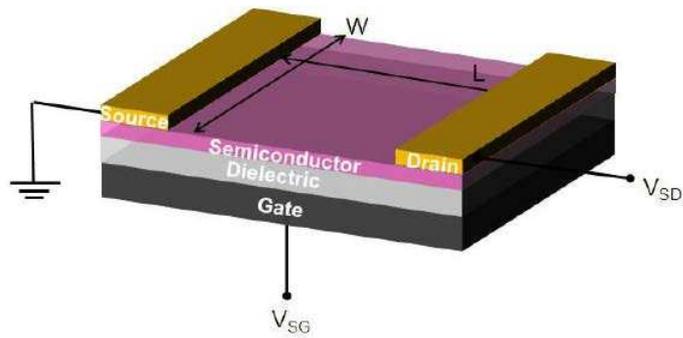


Figure 106 : Schéma d'un transistor organique à effet de champ (OFET).

1. Les différentes structures d'OFET

Plusieurs configurations sont possibles (Figure 107), elles présentent chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Dans un premier temps, si on s'intéresse à la position de la grille, il existe deux types de structures : la « Grille Basse » (BG) et la « Grille Haute » (TG). La configuration TG permet l'étude de semi-conducteurs non stables à l'air, le diélectrique protégeant la couche active de l'oxygène et de l'eau présents dans l'air. Dans ce cas, le dépôt du diélectrique est critique, le semi-conducteur étant la couche assurant le transport des charges, et ne devant pas être détériorée par des hautes températures lors du dépôt par évaporation du diélectrique, ou par solubilisation du semi-conducteur lors d'un dépôt par solution.

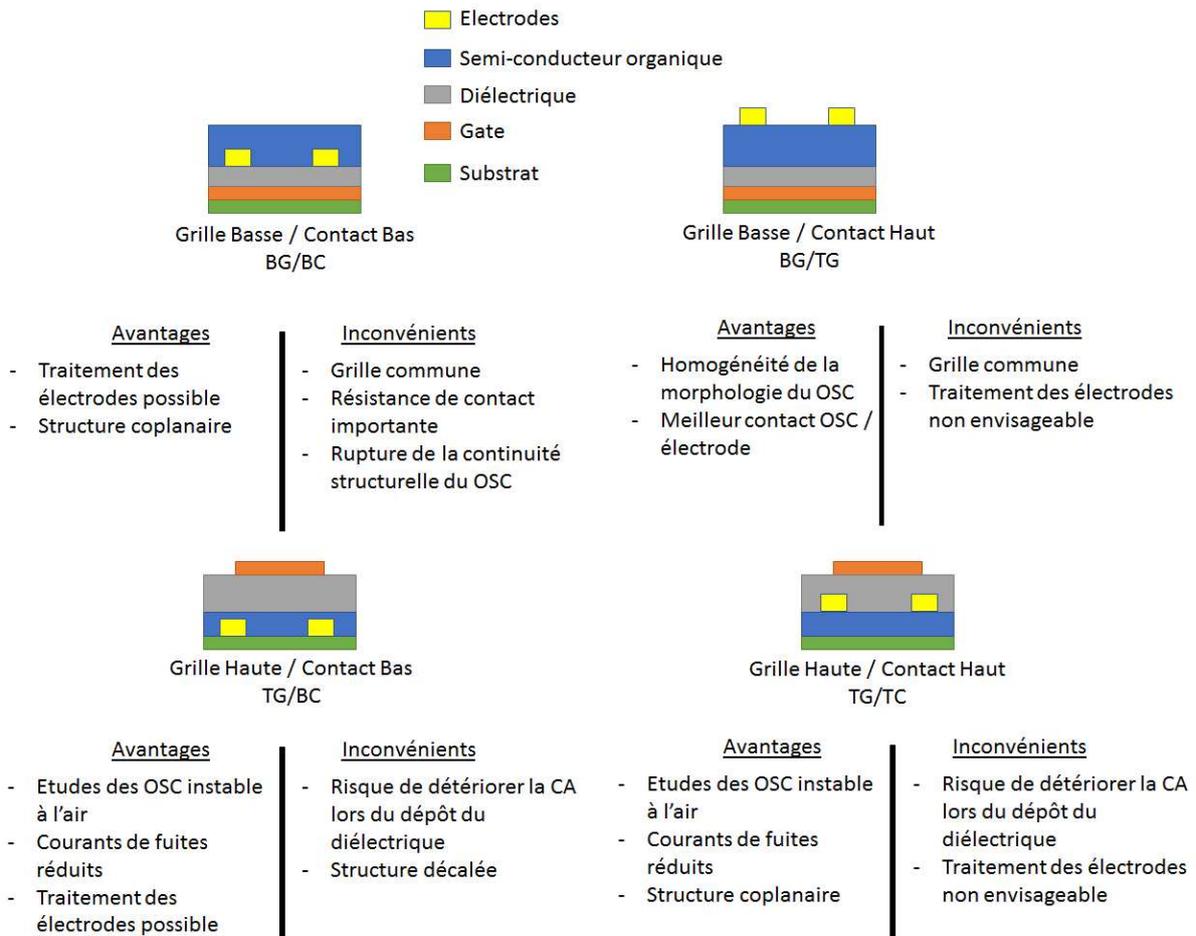


Figure 107 : Représentation schématique des 4 configurations possibles des OFETs avec un récapitulatif des avantages et inconvénients de chacune.

La position des contacts est, aussi, un paramètre influant sur le mode de fabrication ainsi que sur les performances des OFETs. Bien qu'une structure Contact Bas (BC) réduise la complexité de la fabrication, des mobilités plus faibles, ainsi que des résistances de contact importantes, ont été observées dans ce type de structure¹⁵⁹⁻¹⁶⁰. Ces baisses de performances peuvent trouver plusieurs explications. La principale est due à une rupture de la continuité structurale du semi-conducteur à son interface avec l'électrode (Figure 108). Une modification de l'énergie de surface, à l'aide de couches auto assemblées (SAMs) ou de polymères, permet la résolution partielle de ce problème et l'amélioration du dépôt du semi-conducteur à cette interface.

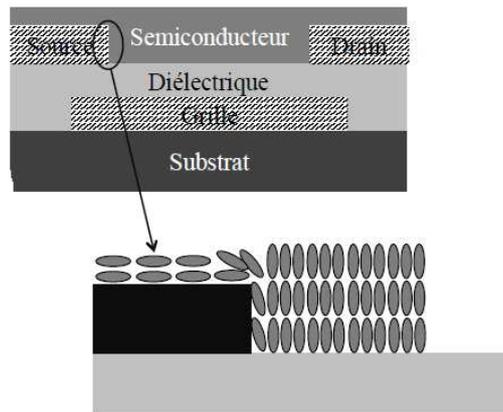


Figure 108 : Représentation schématique de la croissance du pentacène dans le canal et sur les électrodes.

De plus, dans une structure BC, la surface de contact entre les électrodes et l'OSC est inférieure à celle de l'électrode. En effet, l'OSC croît à partir de points de nucléations et il peut y avoir apparition de zones de non contact entre l'OSC et l'électrode. A l'inverse, bien que la structure « Top Contact » (TC) soit plus performante, très probablement en raison d'un meilleur contact électrode/OSC, elle limite la résolution du canal. En effet, il est difficile d'utiliser les techniques classiques de lithographie une fois le semi-conducteur organique déposé. Le dépôt des contacts se fait à l'aide d'un masque métallique, par évaporation sous vide, dont la résolution ne peut descendre en dessous de 30 μm . Par contre, dans les transistors BC, les contacts S et D peuvent être déposés par lithographie, le canal peut atteindre des dimensions inférieures au micromètre (Figure 109).

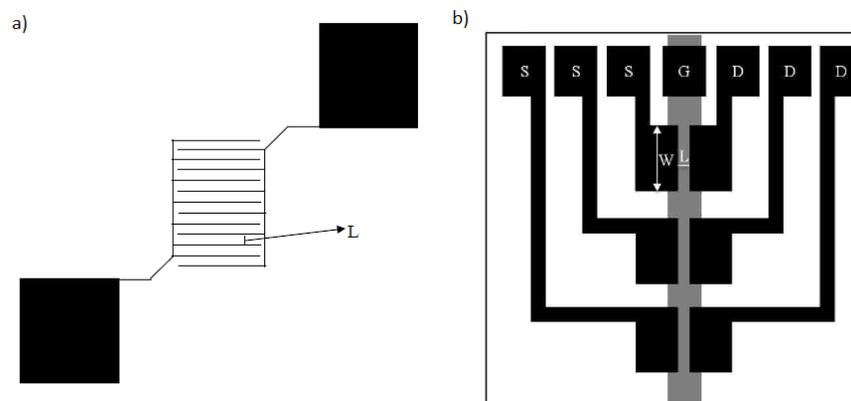


Figure 109 : a) Transistor BC avec une structure d'électrodes inter-digitées avec un L allant de 2,5 à 20 μm . b) Substrat contenant trois transistor TC avec L = 50 μm .

Dans ces quatre types de configurations, deux types de structures peuvent être distinguées : la structure coplanaire et la structure décalée. La structure coplanaire désigne les configurations pour lesquelles les contacts S et D, ainsi que le canal, sont du même côté du semi-conducteur (BG-BC et TG-TC). A l'inverse, les contacts S et D sont du côté opposé au canal, le cas de la structure décalée. Les charges doivent, alors, traverser toute l'épaisseur du semi-conducteur pour être collectées ou injectées.

2. Mode de fonctionnement

a. Caractérisations électriques et régime de fonctionnement

Deux courbes de caractérisations électriques peuvent être définies : la courbe de transfert $I_D = f(V_G)$ à V_D fixe et la courbe de sortie $I_D = f(V_D)$ à différentes tensions V_G (Figure 110).

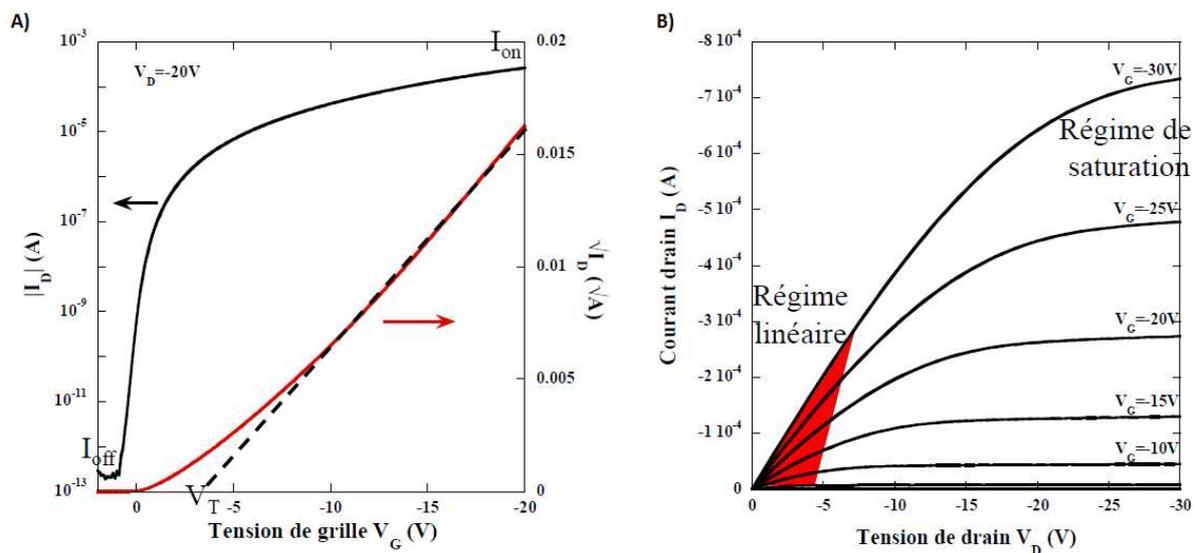


Figure 110 : Courbes caractéristiques des OFETs : la courbe de transfert $I_D = f(V_G)$ (A) et les courbes de sortie $I_D = f(V_D)$ (B).

La courbe de sortie (Figure 110, B) laisse apparaître deux régimes de fonctionnement : le régime linéaire et le régime de saturation. Si un potentiel négatif est appliqué à la grille (cas des transistors de type p), il y a accumulation de charges positives à l'interface semi-conducteur/diélectrique, par effet de polarisation du diélectrique. La densité de porteurs de charges est en fonction du potentiel V_G appliqué. Un canal conducteur s'établit entre la source S et le drain D. Afin de créer un courant drain I_D , une tension V_D doit être appliquée entre S et

D de telle sorte que $|V_D| \ll |V_G|$. Pour les faibles valeurs de V_D , le courant croît linéairement avec V_D , c'est le régime linéaire. Si on continue à augmenter V_D de telle sorte que $|V_G| < |V_D|$, le courant n'augmente plus linéairement, mais tend vers une asymptote, c'est le régime de saturation du transistor. Ce comportement non-linéaire s'explique par un pincement du canal. La densité des porteurs de charges dans le canal dépend de la polarisation au travers du diélectrique. Cette polarisation provient, d'une part, de la différence de potentiel entre la source et la grille V_G et d'autre part, de la différence de potentiel entre le drain et la grille V_{GD} . Lorsque l'on balaye V_D , V_G n'est pas affectée car la source est au potentiel de référence fixe. En revanche, V_{GD} varie lors du balayage en tension de V_D et lorsque les potentiels V_D et V_G sont égaux, il existe une diminution de la polarisation jusqu'à son annulation. Les porteurs de charges, en l'occurrence des trous, arrivent tout juste jusqu'au drain, il y a pincement du canal.

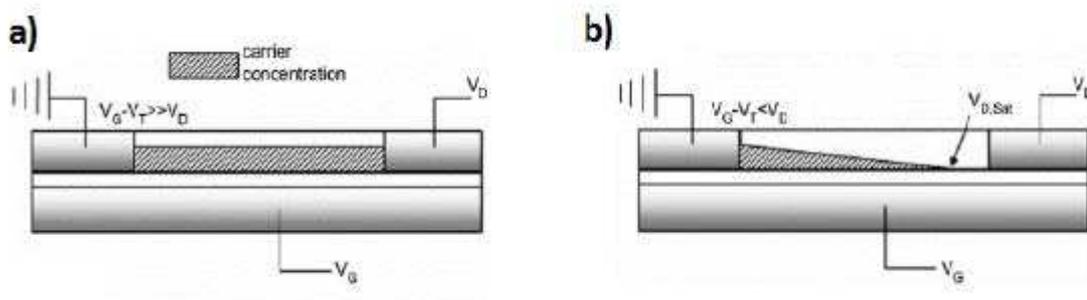


Figure 111 : Différentes répartitions des porteurs de charges a) durant le régime linéaire b) durant le régime de saturation.

Si un potentiel positif est appliqué à la grille, il se passe la même chose pour les électrons en polarisant le drain et la source avec des signes opposés, par rapport à l'exemple ci-dessus.

b. La mobilité des porteurs de charges

La mobilité est un paramètre important, dans la caractérisation des transistors organiques, puisqu'elle désigne la vitesse de déplacement des charges dans la couche active, sous un champ électrique donné. Cette grandeur, extraite à partir du fonctionnement d'une structure transistor, ne désigne pas la mobilité intrinsèque du semi-conducteur. En effet, elle dépend de nombreux paramètres extrinsèques :

- Des défauts dans la couche active, limitant le transport des charges, engendrés par la rugosité du diélectrique
- La présence de dipôle en surface du diélectrique constituant des pièges pour les charges
- La résistance de contact R_C à l'interface semi-conducteur/électrodes.

La mobilité peut être extraite des caractéristiques électriques de deux façons différentes :

- En régime linéaire, à faible V_D , $V_D/2$ est négligé et la formule suivante est obtenue

$$I_D = \frac{WC}{L} \mu \left(V_G - V_T - \frac{V_D}{2} \right) V_D$$

$$\mu_{lin} = \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \times \frac{L}{WC V_D}$$

- En régime de saturation

$$I_D = \frac{WC}{2L} \mu (V_G - V_T)^2$$

$$\mu_{sat} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right)^2 \times \frac{2L}{WC}$$

Avec W et L respectivement la largeur et la longueur du canal, C la capacité par unité de surface du diélectrique, V_G la tension de grille, V_T la tension seuil, I_D le courant de drain et V_D la tension de drain.

La tension de seuil V_T est la tension de grille minimale à appliquer pour permettre l'apparition d'un courant I_D significatif entre la source et le drain (idéalement très proche de zéro).

Dans les transistors organiques, des résistances de contact (R_C), dues aux différences électroniques (différence d'énergie entre le métal et le diélectrique, l'OSC s'empilant différemment à ces interfaces (Figure 108)) ou morphologiques (telle que la rugosité), apparaissent à l'interface OSC/électrode. A faible V_D , l'influence de R_C est significative et provoque une chute de tension V_D importante. En revanche, à des tensions V_D élevées, R_C et la chute de tension deviennent négligeables. La mobilité linéaire étant calculée à faible V_D , celle-ci sera inférieure à la mobilité en régime de saturation (V_D élevées) dans le cas de R_C élevées¹⁶¹. L'influence de R_C sur la mobilité linéaire a été démontrée dans le cas de faibles longueurs de canal L (Figure 112)¹⁶².

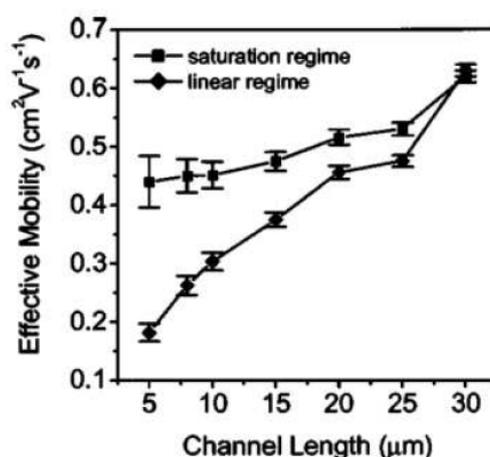


Figure 112 : Mobilité en régime de saturation (carré) et en régime linéaire (losange) en fonction de la longueur de canal L .

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes attachés à déterminer l'origine des rendements faibles des cellules. Ces rendements faibles sont-ils dus à un problème de mobilité de charges ou plutôt à un problème de mise en place de la ségrégation de phase. Pour ce faire, nous avons étudié la mobilité des charges dans des films hybrides, obtenus à partir des précurseurs donneurs et accepteurs silylés au sein de transistors. Nous avons, ainsi, conçu et fabriqué des transistors à effet de champs hybrides (HFET), basés sur une couche active composée des molécules silylées, synthétisées précédemment. Dans un premier temps, ces transistors seront soumis, ou non, à des vapeurs de TFA afin d'obtenir des informations sur l'influence de la formation du réseau hybride sur les mobilités. Enfin, puisque les transistors, résultant de l'exposition aux vapeurs de TFA, sont totalement réticulés, non seulement au sein de la couche hybride mais, également, sur le diélectrique (SiO_2), ils ont été soumis à des tests de stabilité, face à des traitements thermiques et à des immersions dans des solvants.

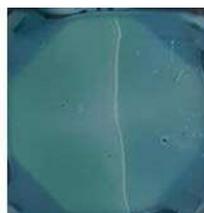
C. Les transistors à effet de champs « contact haut »

1. Conception des différents dispositifs

Pour la réalisation des différents dispositifs, nous avons utilisé des plaques de silicium ayant une couche de SiO₂ comme que diélectrique. Le substrat a été passé, successivement, dans de l'acétone, de l'éthanol, puis, de l'isopropanol, dans une cuve à ultrasons pendant 10 minutes. Afin d'enlever tous résidus organiques à la surface du substrat, il est placé sous ozone pendant 10 min. Dans le cas des molécules de type n telles que le PCBM et le C₆₀ silylé, il est nécessaire d'ajouter une couche de poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) (PVT) afin de s'affranchir des pertes de mobilités dues à la présence d'hydroxyles sur la couche de SiO₂, étant des bloqueurs d'électrons. Une solution de PVT (3mg/mL) dans de l'eau milli-Q est préparée au préalable, puis, filtrée avec un filtre de cellulose régénéré (RC) de 0,2 µm. La solution obtenue est, alors, déposée sur le substrat de silice à 2000 rpm pendant 60 secondes afin d'obtenir une couche de l'ordre de 10 nm. Le masque des électrodes pour les transistors possède un W de 50 µm et un L de 0,5 mm. Toutes les solutions des différents matériaux ont une concentration de 35 mg/mL dans du chlorobenzène (CB) puis sont ensuite filtrées avec un filtre de polytétrafluoroéthylène (PTFE) 0,2 µm afin d'éviter le maximum d'agrégats d'organosilices prématurément formés (Figure 113) pouvant engendrer une perte de mobilité ou même des courts circuits.



Sans filtration



Avec filtration

Figure 113 : p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé sur plaque de verre avant et après filtration avec un filtre PTFE 0.2 µm.

La couche active est déposée à la tournette à 2000 rpm pendant 60 s en boîte à gants afin d'obtenir des épaisseurs d'environ 60 nm ce qui est, largement, suffisant pour les transistors puisque le canal ne se trouve que dans les dix premiers nanomètres de la couche active. Nous avons utilisé, pour les molécules de type p, une électrode d'argent (60nm) avec une inter-couche de MoO₃ (10 nm) afin d'avoir un meilleur contact à l'interface

OSC/électrode. Pour les molécules de type n, nous avons utilisé une électrode d'aluminium (60nm). Les différentes électrodes sont déposées par évaporation thermique sous vide poussé (10^{-6} mbar). Les différents dispositifs ont, ensuite, été traités, ou non, par des vapeurs d'acide trifluoroacétique (TFA) afin d'appréhender l'effet du TFA sur un dopage éventuel des transistors ou sur l'organisation du semi-conducteur organique. Les dispositifs ayant été en contact avec les vapeurs de TFA ont, ensuite, subi un recuit thermique dans une étuve à 90°C dans le noir pendant 2 heures.

2. Les accepteurs en transistors TC

Dans cette étude, nous avons comparé les différentes mobilités des molécules de référence aux molécules silylées synthétisées, ainsi que leur courbe de transfert et de sortie. Tout d'abord, nous avons réalisé la comparaison entre les différents matériaux de type n qui sont le PCBM et le PCBM silylé. D'après les courbes de sortie des différents dispositifs de type n (Figure 114, **A** et **B**), il n'existe pas de différences particulières à part des ordres de grandeurs variant en fonction du dispositif. Il n'y a pas de changement non plus, d'après les courbes de transfert, autres que les ordres de grandeur (**C** et **D**). Les courbes de courant de court-circuit (**C** et **D**), quant à elles, sont dans le même ordre de grandeurs (10^{-10} A, correspondant à un bon courant de court-circuit pour ce type de dispositifs). Tout ceci démontre que le TFA ne perturbe pas le fonctionnement d'un transistor classique.

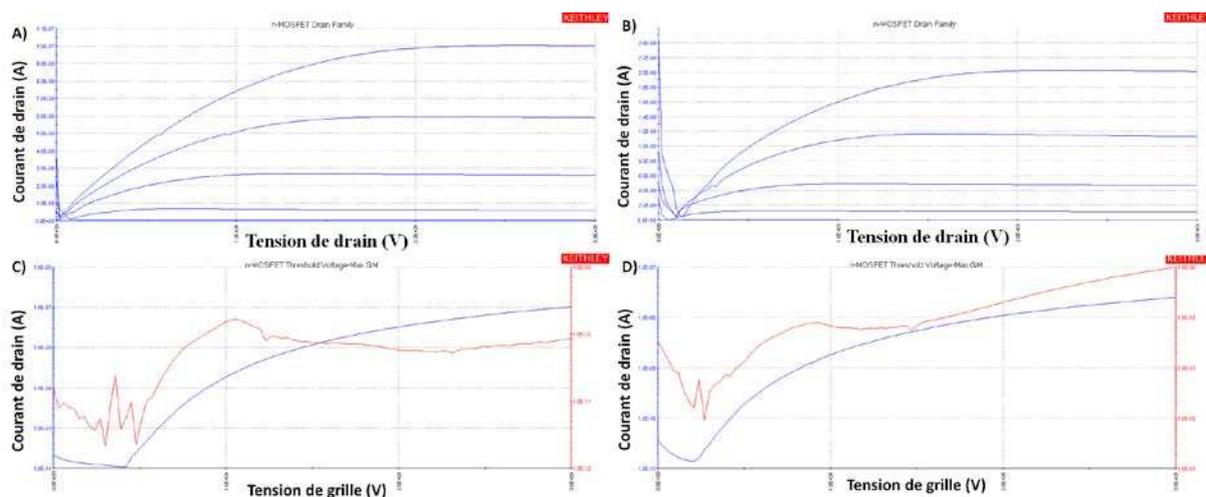


Figure 114 : Courbe de sortie du PCBM **A**) et du C₆₀ silylé **B**) ; courbe de transfert (bleu) et courbe de courant de court-circuit (rouge) du PCBM **C**) et du C₆₀ silylé **D**).

Nous pouvons remarquer sur la Figure 115 que la mobilité du transistor basé sur le PCBM n'est pas affectée par l'exposition à des vapeurs de TFA. Elle est de $2,7 \cdot 10^{-3}$ sans TFA et $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ après une exposition au TFA. Cette observation, nous permet d'affirmer que le TFA ne joue pas un rôle de dopant dans les transistors de type n. Le C₆₀ silylé possède une mobilité de $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Après la réalisation de l'hydrolyse-polycondensation, une mobilité de $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ est obtenue. Cette perte de mobilité peut être expliquée par la présence d'hydroxyles, restant dans la couche active, due à la polycondensation n'étant jamais complète. Ces hydroxyles étant des pièges à électrons, cela va engendrer une diminution de la densité de charges, et par conséquent, une diminution de la mobilité. Enfin, la différence de mobilité entre le PCBM et le C₆₀ silylé, n'ayant pas subi de traitement par TFA, peut s'expliquer par une organisation différente des molécules dans la couche active, ainsi qu'à la possible présence d'hydroxyle provenant des groupements triéthoxysilanes, pouvant être au préalable hydrolysés.

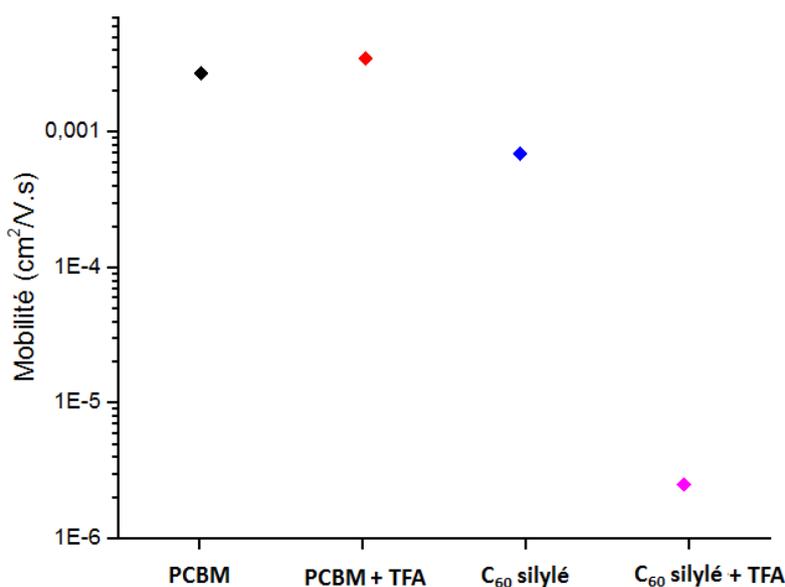


Figure 115 : Mobilités des différents matériaux de type n avec et sans traitement par les vapeurs de TFA.

3. Les donneurs en transistors TC

Dans le cas des molécules donneuses d'électrons, les mêmes résultats, que pour les molécules acceptrices, sont observés au niveau des courbes de sortie et de transfert : tous les matériaux possèdent des courbes de transfert et de sortie similaire (Figure 116). Les seules

différences observées proviennent des disparités entre les valeurs de tension, ce qui a pour conséquence de donner des courbes de transfert moins définies.

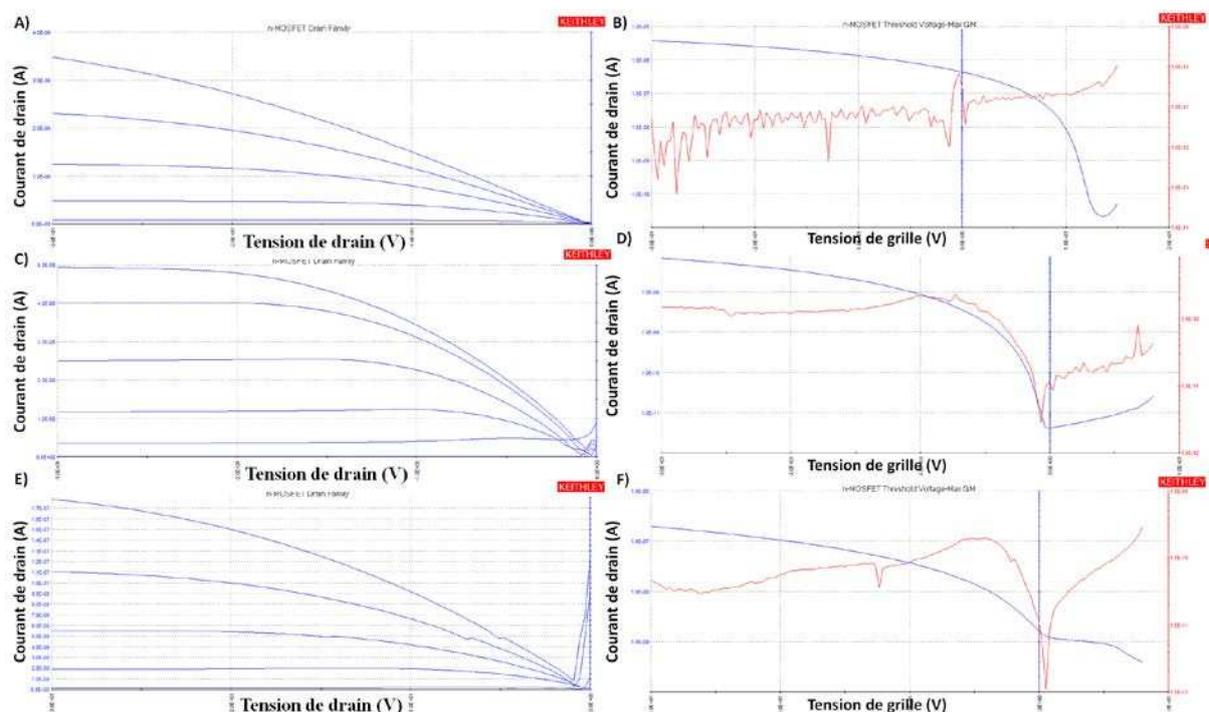


Figure 116 : Courbe de sortie du p-DTS(FBTTh₂)₂, A), du p-CPDT(FBTTh₂)₂ C) et du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé E) ; courbe de transfert (bleu) et courbe de courant de court-circuit (rouge) du p-DTS(FBTTh₂)₂ B), du p-CPDT(FBTTh₂)₂ D) et du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé F).

Le p-DTS(FBTTh₂)₂ de référence offre la plus grande mobilité avec $4,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, contre $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le p-CPDT(FBTTh₂)₂. Le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, quant à lui, offre les mêmes mobilités que le p-CPDT(FBTTh₂)₂, avec une valeur de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 117). Ces résultats nous permettent de déduire que les mobilités dépendent du cœur central donneur de la molécule, le DTS permet d'obtenir de meilleures mobilités que le CPDT. Cette mobilité supérieure, obtenue avec le p-DTS(FBTTh₂)₂, provient d'un meilleur empilement des molécules, permettant ainsi une bonne densité de charges et un bon transport de celles-ci. Le traitement des dispositifs par des vapeurs de TFA ne change pas les valeurs de mobilité, sauf pour le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé qui perd un ordre de grandeur, avec une mobilité de $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Contrairement aux électrons créés dans une couche de type n, les trous créés dans une couche de type p ne sont pas piégés par les hydroxyles subsistant dans le matériau. La perte de mobilité peut, alors, provenir du réseau de silice hybride formé modifiant la morphologie du film.

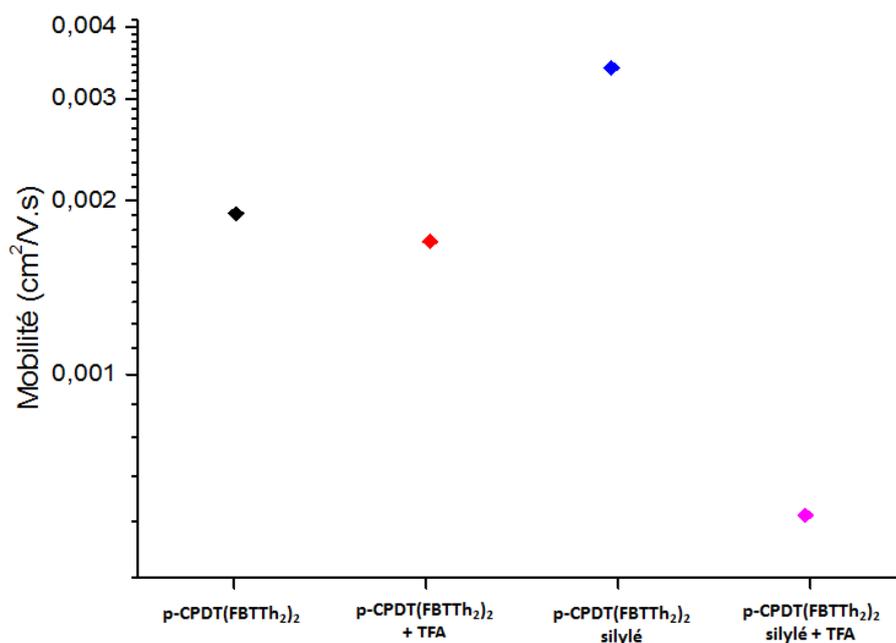


Figure 117 : Mobilités du p-CPDT(FBTTh₂)₂ et p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé avec et sans traitement par TFA.

Cette étude, réalisée sur les transistors TC, montre que le TFA ne dope pas la couche active, tandis que le procédé d'hydrolyse-condensation diminue les performances des dispositifs. Cela peut s'expliquer par le changement de morphologie dû au réseau de silice formé ou encore par le piégeage des électrons dans le cas des molécules de type n. L'objectif de ce travail étant la stabilisation des dispositifs optoélectroniques, nous avons, ensuite, réalisé des tests de stress thermique sur les matériaux, nous permettant d'appréhender la résistance des dispositifs possédant un réseau de silice hybride. Nous avons opté pour des transistors de type grille basse/contact bas, avec des électrodes d'or. L'or étant un matériau stable thermiquement, celui-ci nous permet d'effectuer des tests de recuits thermiques tout en s'affranchissant des problèmes de dégradation de l'électrode.

D. Étude des transistors à effet de champs « Contact Bas »

Dans cette étude, nous avons utilisé des substrats Fraunhofer IPMS sur lesquels les électrodes ITO/Au sont déjà déposées. Chaque substrat comporte 16 transistors avec des longueurs de canal de 2,5, 5, 10 et 20 μm (Figure 118). Les tests de résistance à la température et aux solvants ont pu être réalisés, uniquement, sur les molécules de type p, puisque les niveaux énergétiques de l'or et du PCBM ne sont pas en adéquation.

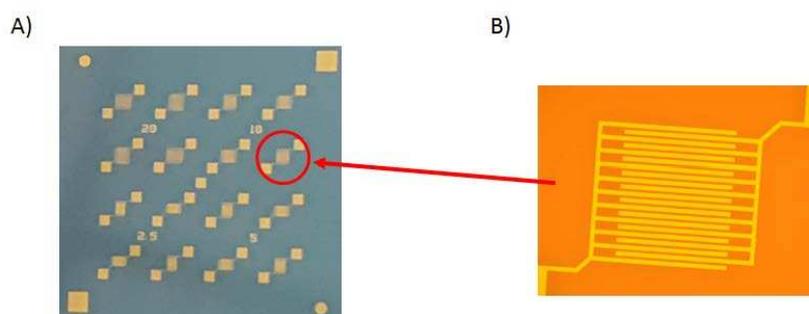


Figure 118 : A) Vue d'ensemble d'un substrat Fraunhofer IPMS, B) Zoom sur un transistor avec une structure d'électrodes inter-digitées.

Les essais de dépôts du $p\text{-DTS}(\text{FBTTh}_2)_2$ n'ayant pas abouti à des films de qualité, en raison d'un démouillage de la molécule, nous nous sommes concentrés sur les molécules possédant un cœur CPDT. Dans ce cas, une partie des substrats ont subi un traitement par le (3-mercaptopropyl)triéthoxysilane (MTES), afin d'ajouter une monocouche d'interface à l'or comme l'ont réalisé Roche *et al.*²⁷. Cette couche permet de lier l'organosilice à l'or, par les fonctions thiols et triéthoxysilanes, rendu possible l'obtention d'une couche hybride, complètement, réticulée au substrat de silicium et aux électrodes. Pour le traitement des électrodes d'or par le MTES, une solution de 20 mM du thiol dans de l'éthanol a été préparée. Les substrats ont été immergés pendant 2h sous agitation magnétique. Ensuite, ils sont rincés à l'EtOH et traités par des vapeurs de HCl 37 % afin d'hydrolyser les triéthoxysilanes et, ainsi, éviter le démouillage de la solution de couche active sur les électrodes (Figure 119). Comme nous pouvons l'observer sur **A**, les régions des électrodes, où le MTES a été mal hydrolysé, restent nues. A l'inverse, lorsque l'hydrolyse est complète, le dépôt du semi-conducteur silylé est, parfaitement, homogène (**B**). Les substrats sont, finalement, rincés à l'EtOH puis séchés.

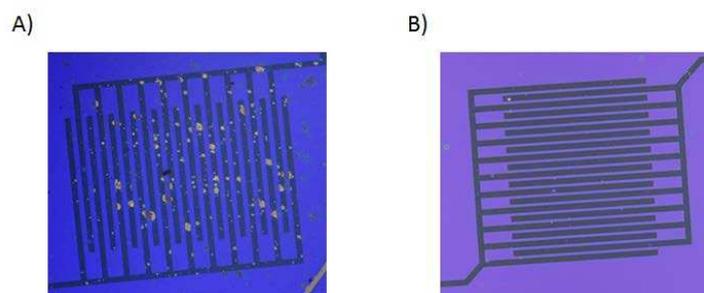


Figure 119 : A) Dépôt d'un semi-conducteur silylé sur un transistor dont la monocouche de MTES déposée sur les électrodes est partiellement hydrolysée. Les zones non hydrolysées restent nues ; B) Dépôt d'un semi-conducteur silylé sur un transistor dont la monocouche de MTES, déposée sur les électrodes, est parfaitement hydrolysée. Le dépôt est homogène.

1. Traitement thermiques des transistors

Dans un premier temps, nous avons réalisé un lot de transistors, avec et sans MTES, afin de voir si ce prétraitement change la mobilité des transistors. Comme nous pouvons le remarquer Figure 120, les dispositifs possédant le même matériau obtiennent des mobilités équivalentes avec ou sans MTES. Nous obtenons des mobilités légèrement inférieures comparées au transistor TC, comme prévu, à cause de l'utilisation d'électrodes d'or. Le p-CPDT(FBTTh₂)₂ possède des mobilités de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, inférieures à son homologue p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé qui sont d'environ $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Après exposition à des vapeurs de TFA, les mobilités du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé condensé diminuent à des valeurs de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, inférieures à celles du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé n'ayant pas subi de traitement par TFA. Ce résultat confirme notre conclusion précédente sur la diminution des mobilités, engendrée par le changement de morphologie du film, due à la formation du réseau hybride de silice.

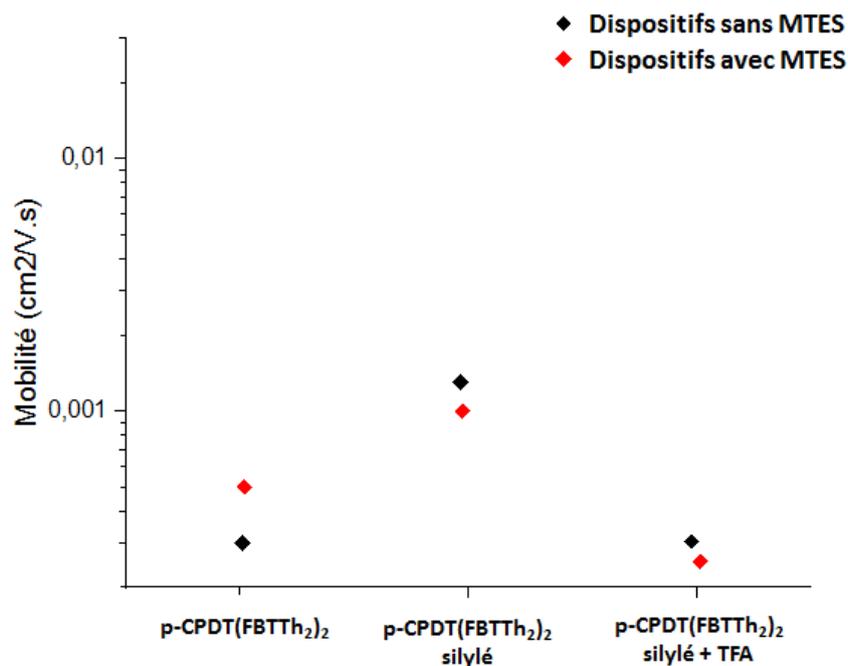


Figure 120 : Comparaison des dispositifs ayant subi ou non un traitement par MTES.

Ces mêmes dispositifs ont, ensuite, subi différents traitements thermiques consécutifs allant de 100°C à 180°C afin de suivre le comportement des mobilités en fonction de la température et du matériau utilisé (Figure 121). Dans un premier temps, nous pouvons observer que l'utilisation du MTES ne joue aucun rôle sur la stabilité thermique des dispositifs. Quel que soit le matériau utilisé, les mobilités possèdent le même ordre de grandeur pour un OSC et une température spécifique, avec ou sans prétraitement avec le MTES. Les recuits à 100°C pendant 5 min font légèrement diminuer les mobilités des dispositifs n'ayant pas subi de traitement par TFA, tandis que le matériau condensé ne subit pas de baisse de performance. Cela peut s'expliquer par l'hydrolyse-condensation du matériau qui permet de stabiliser la morphologie du film à cette température et, donc, de conserver les propriétés électriques. C'est, après un recuit à 150°C, que les mobilités des dispositifs basés sur le p-CPDT(FBTTh₂)₂ condensé chutent pour atteindre les mêmes valeurs que celles des deux autres analogues (1.10⁻⁴ cm².V⁻¹.s⁻¹). Le recuit à 90°C dans l'étuve pendant 2h, a amorcé la condensation sans qu'elle soit complète. En chauffant à 150°C, la condensation s'est poursuivie et a provoqué cette chute soudaine des mobilités. De façon plus surprenante, le dispositif basé sur le matériau silylé, n'ayant pas été hydrolysé par les vapeurs de TFA, continue à fonctionner après le recuit à 150°C, bien que le point de fusion de ce précurseur soit de 110°C. La température de 150°C aurait dû faire fondre le semi-conducteur et détruire le transistor. Une étude plus approfondie, que nous décrirons dans le paragraphe suivant, a

montré que la couche active, en contact avec les hydroxyles de surface du diélectrique (SiO_2), a été hydrolysée et condensée, pour former le réseau d'organosilice à l'interface SiO_2/OSC .

Nous avons, alors, réalisé un traitement à 150°C pendant 3h, afin de condenser au maximum le matériau hybride, tout en évitant la fusion du $\text{p-CPDT}(\text{FBTTh}_2)_2$ ayant un point de fusion de 164°C . Le $\text{p-CPDT}(\text{FBTTh}_2)_2$ non silylé montre une stabilité, plus importante que les matériaux silylé, après les différents recuits successifs avec des mobilités finales de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Les OSC silylés perdent, encore, en mobilité, pour atteindre une mobilité de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. C'est après un recuit à 180°C pendant 30 minutes que le $\text{p-CPDT}(\text{FBTTh}_2)_2$ non silylé ne fonctionne plus. Le produit ayant fondu, la couche active a complètement été détruite. De façon très exceptionnelle, les dispositifs hybrides (basés sur le donneur silylé exposé ou non au TFA) conservent leur mobilité de $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Roche *et al.*²⁷ ont obtenu des mobilités de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, après avoir réticulés leurs matériaux silylé à 150°C . Les mobilités obtenues pour les $\text{p-CPDT}(\text{FBTTh}_2)_2$ silylé, après un recuit un recuit à 180°C , sont cent fois supérieures, ce qui donne bon espoir dans la conception de transistors organosilylés réticulés.

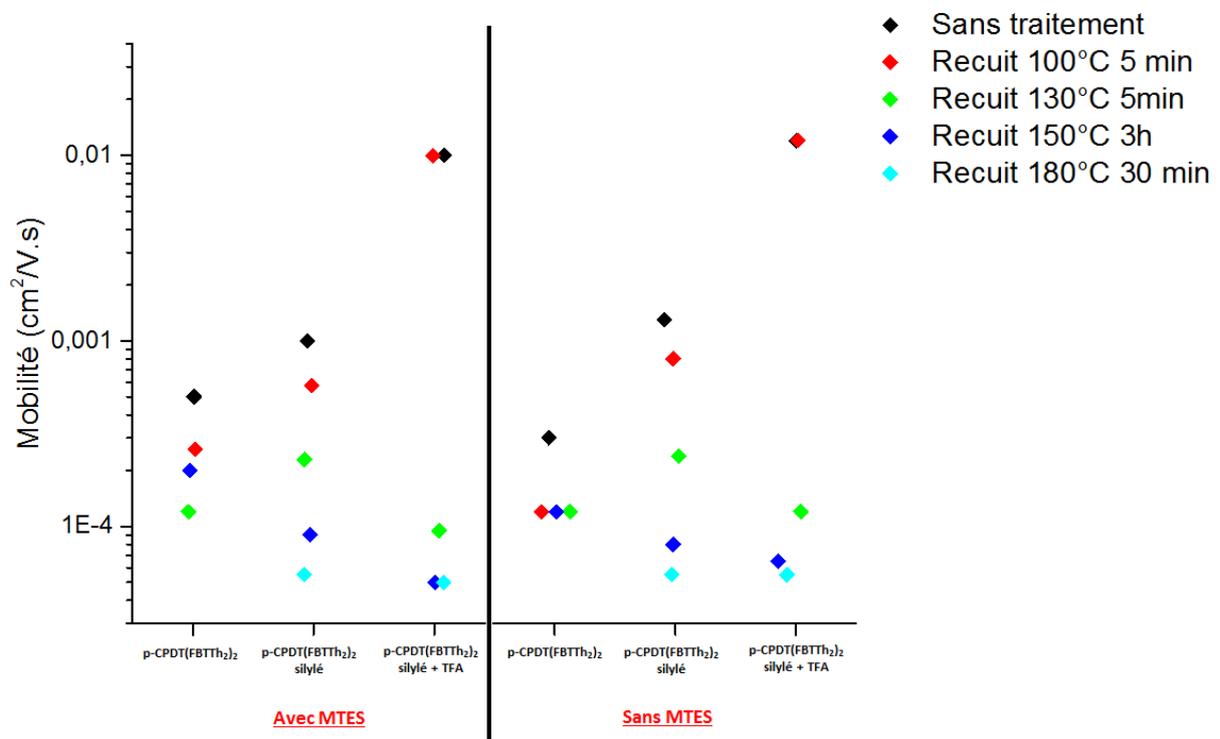


Figure 121 : Graphiques reportant les mobilités des différents matériaux en fonction de la température de recuit (cumulée) et du prétraitement ou non des électrodes avec du MTES.

2. Traitements par immersion dans des solvants sous ultrasons

Après avoir montré que le réseau hybride permettait une stabilité exceptionnelle des HFET à haute température, nous nous sommes attachés à étudier leur comportement face aux solvants. Puisque ces transistors sont, totalement, covalents entre l'organosilice et le diélectrique mais, également, avec les électrodes d'or, nous pouvions raisonnablement envisager d'immerger ces dispositifs dans des solvants. Pour cela nous avons plongé les différents dispositifs dans des solvants, pendant 2 minutes sous ultrasons, avant de les mettre sous vide pendant 1h à 80°C, afin de supprimer toutes traces de solvant. Dans un premier temps, nous avons réalisé ces tests, sur les dispositifs ayant subi le traitement par les vapeurs de TFA (Figure 122). Il est important de noter que, dans ce cas, les dispositifs n'ont pas subi d'autres traitements thermiques que l'étuve à 90°C pendant 2h.

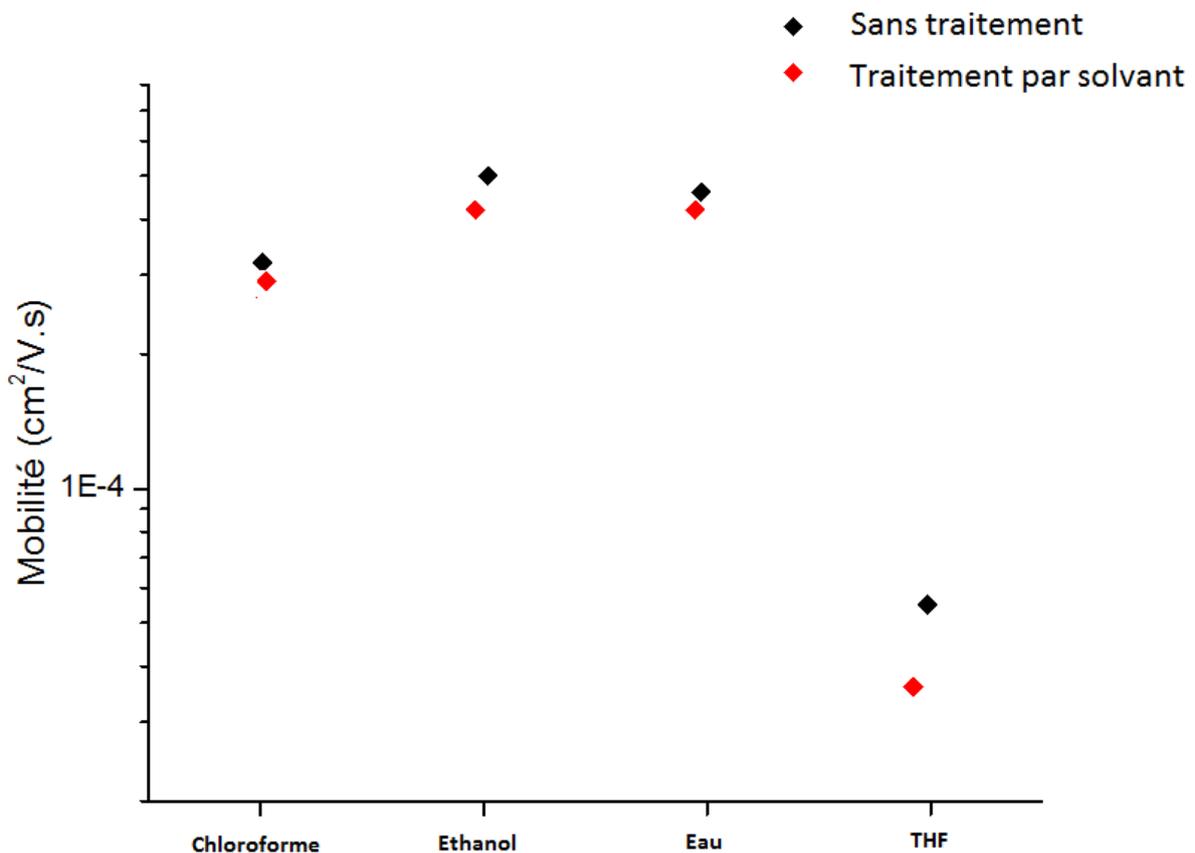


Figure 122 : Mobilités des transistors basés sur le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé condensé ayant subi ou non un traitement par solvant.

De façon très intéressante, l'ensemble des dispositifs continue à fonctionner, après ce traitement, et leur mobilité diminue faiblement pour rester dans le même ordre de grandeur. Ces dispositifs, basés sur le matériau silylé, montrent la même stabilité quels que soit le

solvant sauf dans le cas du chloroforme qui offre un comportement surprenant. En effet, après immersion dans le chloroforme et séchage sous vide pendant 1h à 80°C, les courbes de sortie montrent un caractère conducteur des transistors. Mais après un recuit à 130°C pendant 5 min, ces derniers reprennent leurs propriétés de semi-conducteurs (Figure 123). L'explication, la plus plausible, est l'insertion de molécules de chloroforme dans le matériau hybride, lors du traitement par le solvant. Cela est envisageable, puisqu'à 80°C, le réseau de silice n'est pas complètement condensé. Les molécules, ayant diffusé, dans la couche hybride, vont, alors, modifier les propriétés de l'OSC et le rendre conducteur. Un recuit à 130°C est nécessaire afin d'éliminer le solvant piégé dans le matériau hybride et de récupérer les propriétés initiales. D'autres tests ont été réalisés sur des transistors, ayant subi au préalable un recuit à 180°C, afin de compléter la condensation. Dans ce cas, les dispositifs, plongés dans le chloroforme, ne montrent plus de caractère conducteur. Ce qui nous conforte dans cette théorie d'insertion des molécules de chloroforme dans l'organosilice non entièrement condensée.

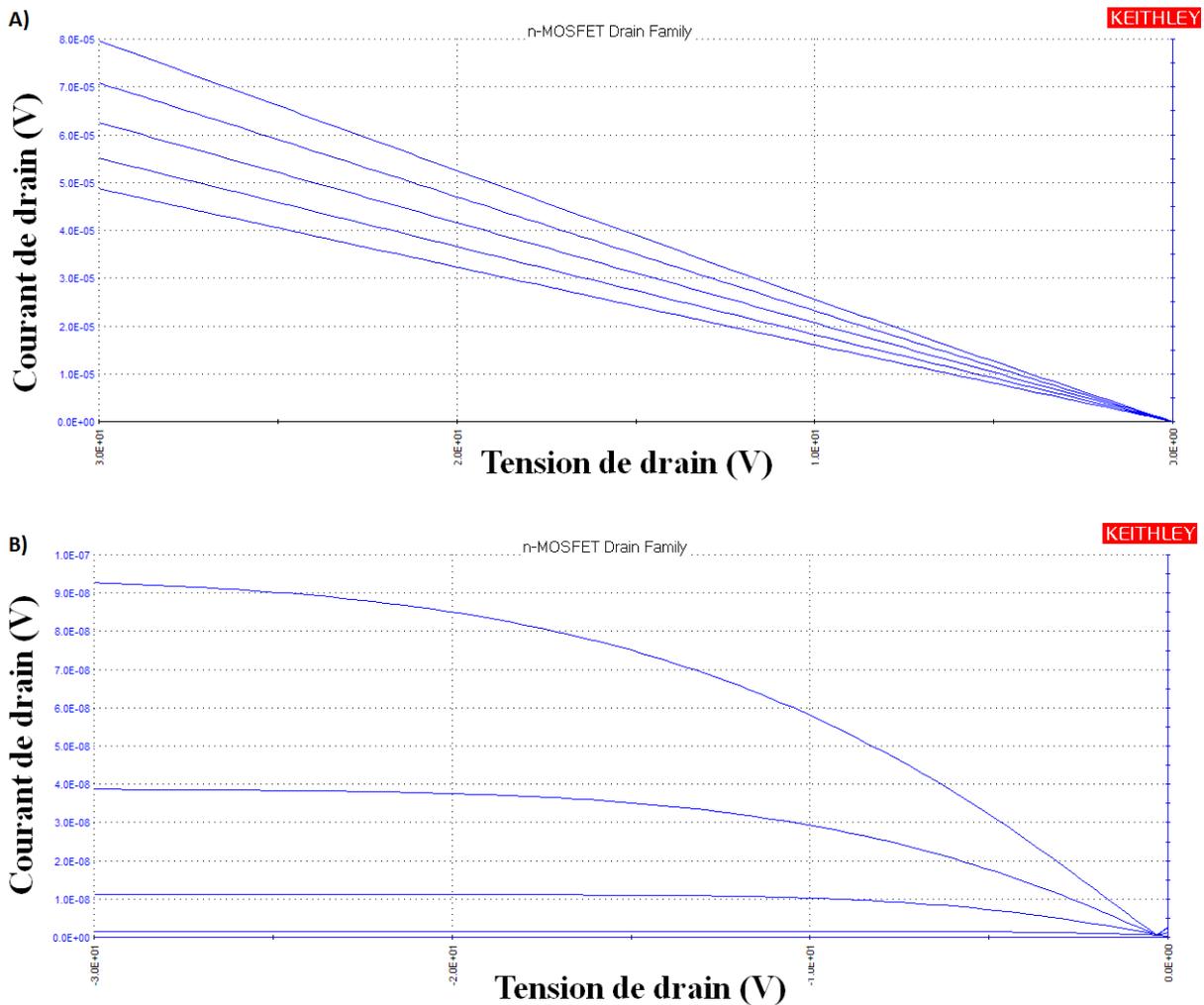


Figure 123 : Courbe de sortie d'un transistor p-CPDT(FBTTh₂)₂ ayant subi un traitement par du chloroforme après un séchage à 80°C sous vide pendant 1h **A**) ; après un recuit à 130°C **B**).

Nous avons, finalement, réalisé des tests d'immersion dans du chloroforme sur le dispositif n'ayant pas subi de traitement par des vapeurs de TFA, mais fonctionnant toujours après les recuits successifs, à 100, 130, 150 et 180°C, reportés précédemment. La couche bleue d'organosilice de CPDT(FBTTh₂)₂ reste greffée sur les transistors lorsque ces derniers ont été préalablement exposés au TFA et condensés, par contre, le précurseur est solubilisé lorsqu'il n'a pas été exposé aux vapeurs de TFA (Figure 124). Contre toute attente, malgré la solubilisation du précurseur, la mobilité des transistors correspondants reste inchangée après le traitement au chloroforme. Comme nous l'avons, déjà, mentionné lors des traitements thermiques à 100, 130, 150 et 180°C, une fine couche du matériau, suffisamment épaisse pour que des charges puissent être injectées et ensuite collectées, a certainement été condensée à l'interface SiO₂/SC. Nous avons pu déterminer la présence et l'épaisseur de la couche active

grâce à une étude par Spectroscopie photo-électronique de rayonnement X (XPS). Cette étude sera décrite dans la prochaine partie.

Aux vues des images de microscopie optique et des mobilités obtenues pour les différents dispositifs, nous pouvons conclure que l'utilisation de METS n'est pas indispensable dans notre cas, contrairement à ce qu'avait observé Roche *et al.*²⁷. D'une part, le p-CPDT(FBTTh₂)₂ ne démouille pas sur les électrodes. D'autre part, la couche active, soumise aux vapeurs de TFA, est suffisamment robuste pour ne pas délaminer au niveau des électrodes. Enfin, l'utilisation de METS sur les transistors, non soumis au catalyseur acide, ne permet pas de former des couches homogènes sur les électrodes, comparées aux transistors sans METS. Finalement, dans nos mains, le METS n'a jamais modifié les mobilités de l'ensemble des transistors conçus. Les mobilités de l'ensemble de ces dispositifs (Figure 124, **B**) sont, quasiment, similaires avant et après immersion dans le chloroforme, avec une valeur moyenne de $5.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.

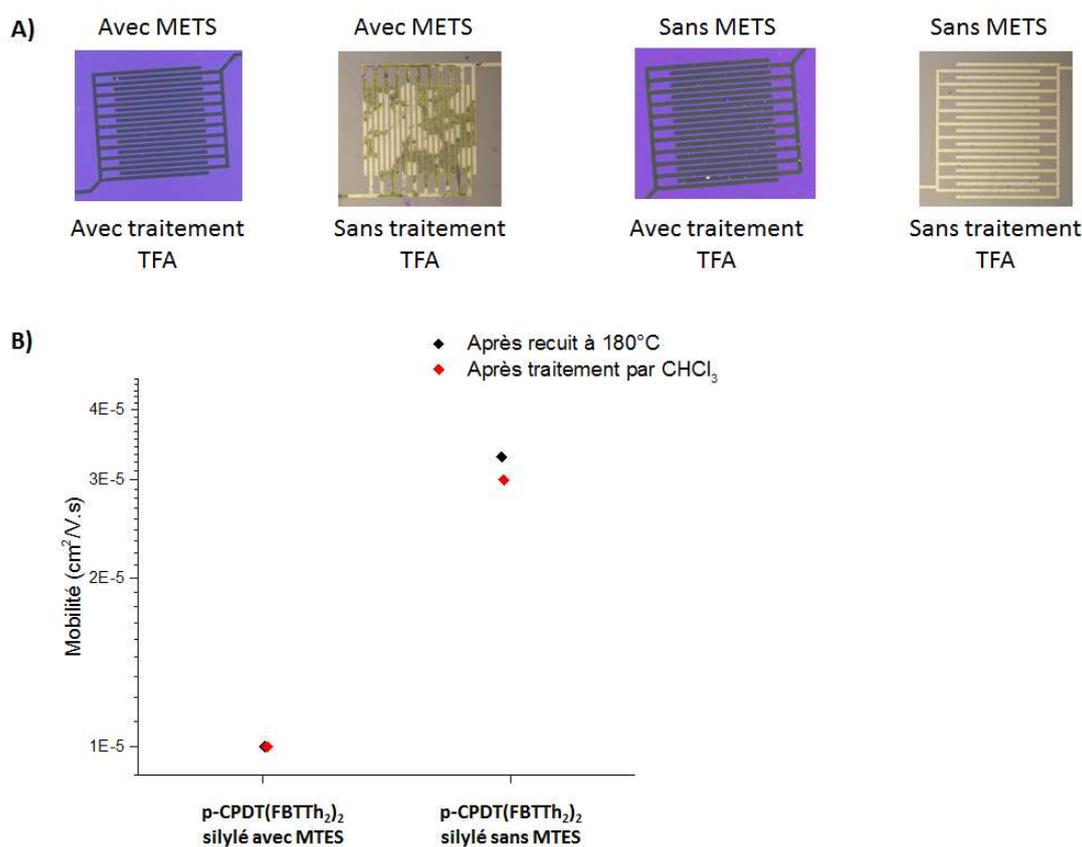


Figure 124 : Images de microscopie optique des dispositifs avec et sans traitement de TFA et avec ou sans METS, plongés dans le chloroforme **A**) ; Mobilités des dispositifs n'ayant pas subi de vapeur de TFA **B**).

3. Étude par Spectroscopie photo-électronique de rayonnement X de la couche active basé sur le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé.

Comme mentionné précédemment, nous avons mené une étude de Spectroscopie Photo-électronique à rayonnement X, afin de déterminer la présence et l'épaisseur de la couche condensée par le traitement thermique d'un transistor, basé sur le CPDT(FBTTh₂)₂ silylé non exposé aux vapeurs de TFA mais ayant subi un traitement thermique à 100, 130, 150 et 180°C.

Pour cela, nous avons étudié trois substrats différents. Le premier, servant de référence, est un substrat de silicium recouvert d'un diélectrique, constitué d'oxyde de silicium (SiO₂), utilisé pour faire des transistors top contact sans dopage particulier et sans dépôt. Il sera noté « SiO₂ » sur l'ensemble des graphiques. Le deuxième est un substrat SiO₂, sur lequel nous avons déposé, à la tournette, une couche de p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé d'environ 30 nm d'épaisseur, soumis ensuite au processus d'hydrolyse-condensation, afin de former la couche hybride. Il sera noté « p-CPDT(FBTTh₂)₂ avec TFA ». Et le dernier substrat est le transistor BC sans METS n'ayant pas été exposé à de vapeurs de TFA, mais qui a été aux différents traitements thermiques (100, 130, 150 et 180°C) et à une immersion dans le chloroforme afin d'obtenir une couche fine d'OSC comme montré précédemment (Figure 125). Il sera noté « p-CPDT(FBTTh₂)₂ sans TFA ».

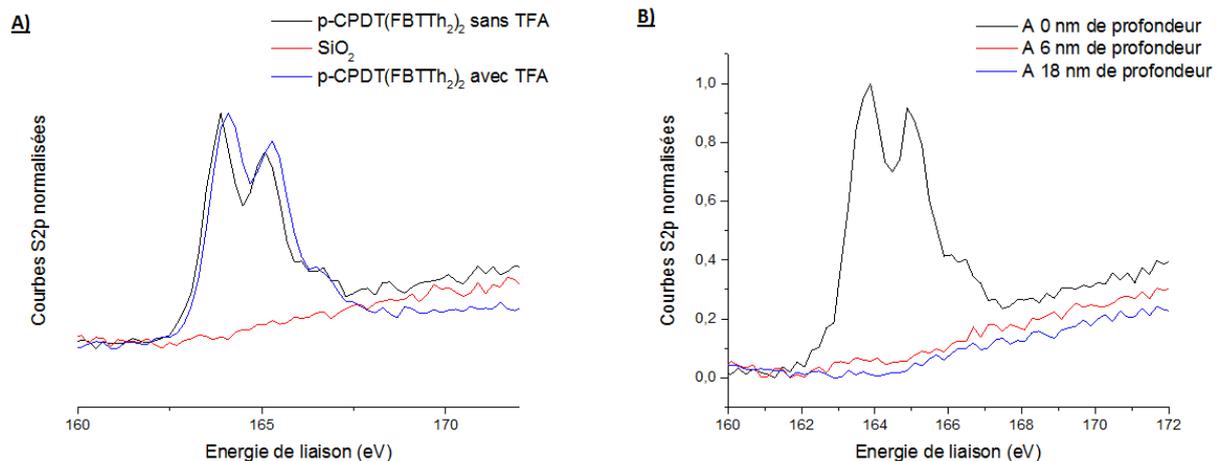


Figure 125 : Signaux XPS du soufre S2p en surface de « SiO₂ », de « p-CPDT(FBTTh₂)₂ avec TFA » et de « CPDT(FBTTh₂)₂ sans TFA » A) ; Signaux XPS du soufre S2p en fonction de la profondeur sur le transistor « CPDT(FBTTh₂)₂ sans TFA » B).

Dans un premier temps, nous avons comparé les signaux du soufre S2p à la surface des différents échantillons. Nous nous sommes focalisés sur le soufre et rien d'autres puisque le l'oxygène et le silicium sont présents sur « SiO₂ ». La possible présence de résidus organiques, à la surface du diélectrique, pourrait, aussi, nous induire en erreur, pour les signaux de carbone. Nous remarquons la présence de pics S2p (Figure 125, **A**) du matériau non seulement sur la surface du transistor « p-CPDT(FBTTh₂)₂ avec TFA » mais, également, sur celle du transistor « p-CPDT(FBTTh₂)₂ sans TFA », tandis qu'il n'existe pas de signaux de soufre pour sur la surface de « SiO₂ ». Ce qui démontre que le traitement thermique a bien provoqué l'hydrolyse-polycondensation à l'interface SiO₂/OSC, comme nous l'avions pensé. Dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude des énergies de liaisons en fonction de la profondeur sur le « p-CPDT(FBTTh₂)₂ sans TFA » (Figure 125, **B**) afin de connaître approximativement l'épaisseur de la couche active. A partir de 6 nm, il y a disparition des pics S2p mais pas des pics C1s, bien que celui à 18 nm soit beaucoup plus faible. Cette information nous fait supposer que le transistor possède une couche très fine de semi-conducteur condensé avec une épaisseur maximum de 6 nm.

E. Conclusion

Bien que, les dispositifs réticulés possèdent une mobilité plus faible que les non silylés, ils montrent une stabilité exceptionnelle face aux traitements thermiques à haute température (180°C) et à leur immersion dans différents solvants. C'est à partir de ces résultats que nous avons mis en évidence une nouvelle façon de réticuler le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, à l'interface SiO₂/OSC, sans l'utilisation de catalyseur, mais uniquement en traitant le semi-conducteur par un chauffage thermique à 100°C. Cela nous a permis d'obtenir un transistor avec une très fine couche de p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, stable thermiquement, ou est soumis à des solvants. La présence de cette fine couche de semi-conducteur à la surface du transistor a été vérifiée par XPS.

A partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'utilisation du MTES n'est pas utile. D'une part, le p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé ne démouille pas sur les électrodes, et la couche active, soumise aux vapeurs de TFA, est suffisamment robuste, afin de ne pas délaminer de la couche hybride, à la surface des électrodes. D'autre part, l'utilisation de MTES sur les transistors, non soumis au catalyseur acide, ne permet pas d'avoir de couche homogène sur les électrodes, comparées aux transistors sans MTES. Finalement, le MTES ne change aucunement les mobilités de tous les transistors conçus.

Ce phénomène de réticulation à l'interface SiO_2/OSC par la température n'est possible, que dans le cas des transistors, car la présence de silanols acides sur le diélectrique. Ce phénomène ne peut pas être obtenu, dans le cas des OPV, car il n'y a pas de diélectrique (c'est du PEDOT-PSS). De plus, le recuit, sans TFA sur l'OPV, a été fait en boîte à gant. Nous avons, alors, vérifié que le précurseur se dissout, après immersion dans le chloroforme. De toute façon, dans le cas des OPV, c'est la couche BHJ d'environ 100 nm qui joue un rôle dans la conversion photovoltaïque. Alors que dans les transistors, ce sont les premiers nanomètres à l'interface SiO_2/OSC qui jouent le rôle de transporteur de charges.

Conclusion générale et perspectives

Actuellement, la majorité des cellules solaires organiques ont une couche active composée de deux semi-conducteurs : un donneur et un accepteur d'électrons. La morphologie de la couche active est un paramètre important pour obtenir de bonnes conversions photovoltaïques. Dans une configuration optimale, les deux semi-conducteurs forment une hétérojonction, permettant d'augmenter le nombre d'interfaces donneur/accepteur, et, ainsi, un transfert et une collecte des charges optimales. Cette morphologie n'est pas thermodynamiquement stable. Au cours du fonctionnement, l'absorption des photons provoque une élévation de la température des dispositifs. L'apport d'énergie fait, alors, évoluer cette ségrégation entre les deux matériaux, entraînant une chute des performances.

La solution envisagée face, à ce problème, dans le cadre de ce travail, a été de figer la morphologie de la couche active en utilisant l'hydrolyse-condensation de précurseur de silsesquioxanes. Plusieurs approches ont été développées : la réticulation du donneur avec lui-même, de l'accepteur avec le donneur ou de l'accepteur avec lui-même.

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse de petites molécules décrites dans la littérature que nous avons fonctionnalisées par des groupements triéthoxysilanes. Notre premier choix de couple donneur/accepteur s'est, tout d'abord, tourné vers le couple p-DTS(FBTTh₂)₂/NIDCS. Ensuite, la synthèse du dérivé DTS silylé n'a pas pu être réalisée en raison de l'instabilité de la liaison C-Si en milieu acide, ce qui aurait pu être un problème lors de la conception des dispositifs. Nous avons, alors, remplacé le cœur DTS par un cœur CPDT afin de s'affranchir de ce problème. Le p-CPDT(FBTTh₂)₂ a été synthétisé et caractérisé. Un dérivé silylé du DR3TDTC a, également, été envisagé en tant que donneur. L'étape finale d'hydrosilylation de sa chaîne latérale undécène ne fonctionnant pas, nous nous sommes tournés vers sa fonctionnalisation par un alcool, permettant l'addition d'un isocyanate silylé pour obtenir le carbamate correspondant. Ce nouveau donneur a été caractérisé. Par ailleurs, les voies de synthèse envisagées pour synthétiser nos deux accepteurs cibles, le NIDCS silylé et le FBR silylé, ne nous ont pas permis d'obtenir les produits. Nous avons, ainsi, décidé de nous tourner vers un dérivé silylé du C60 dont la synthèse a été développée au laboratoire.

Dans un deuxième temps, l'incorporation de ces molécules silylées, dans des cellules solaires organiques, a été réalisée, afin d'étudier la stabilité de celle-ci soumises à différents stress thermiques. Toutefois, les performances et les stabilités des dispositifs résultants sont restées très modestes. Le nombre de paramètres, intervenant sur le fonctionnement d'une cellule solaire, étant très important, nous avons mis en place la fabrication des dispositifs plus

simples que sont les transistors. Contrairement aux cellules solaires, ces derniers ne font pas intervenir de ségrégation de phase.

Finalement, l'utilisation du p-CPDT(FBTTh₂)₂ silylé, nous a permis de fabriquer des transistors à effet de champ hybrides (HFET) « Contact Bas », stables, thermiquement jusqu'à 180°C et lors d'immersions dans différents types de solvants. En plus de ces résultats particulièrement intéressants, nous avons développé une nouvelle technique de condensation à la surface du diélectrique, permettant de ne pas utiliser de catalyseur et d'obtenir des films très fins d'une épaisseur inférieure à 6 nm.

En perspective de ce travail, bien que les performances des cellules solaires hybrides soient faibles, nous pourrions optimiser la conception des dispositifs. Pour cela, l'optimisation de la ségrégation de phase pourrait être envisagée en jouant sur différents paramètres. Le premier reposait sur l'optimisation du ratio donneur/accepteur. Le deuxième serait le post-traitement des films. Dans notre cas, l'utilisation d'un recuit a été mise en place, mais l'utilisation de vapeur de solvant pourrait également changer la morphologie du film. En dernier lieu, la conception de cellules solaires inverses pourrait permettre d'obtenir de meilleurs rendements.

Nous avons appris, lors de ce travail, que l'utilisation de chaînes longues avec une fonction triéthoxysilane ne permettait pas de simuler l'encombrement engendré par la fonction 2-éthylhexyle. Une autre solution, dans le cas du p-CPDT(FBTTh₂)₂, serait de conserver les chaînes éthylhexyles sur le cœur CPDT et de remplacer les chaînes hexyles de chaque côté du squelette pi-conjugué par des chaînes portant un groupement triéthoxysilane (Figure 126). Dans ce cas, l'encombrement des chaînes sur le cœur CPDT serait conservé et les fonctions triéthoxysilanes ne gêneraient pas l'organisation supramoléculaire. Nous avons montré lors de la réticulation de la couche active que l'exposition aux vapeurs de TFA ne dégradait pas le cœur DTS, il serait alors envisageable de conserver ce cœur.

Tables des figures

Figure 1 : Consommation de l'énergie mondiale en fonction des années d'après l'International Energy Outlook (IEO) réalisé par l'EIA.	4
Figure 2 : Les cycles de Kondratiev, performance glissante sur 10 ans du S&P 500 depuis 1814.	5
Figure 3 : Production mondiale d'électricité renouvelable par technologie.	6
Figure 4 : Efficacités photovoltaïques obtenues au cours des 40 dernières années.	7
Figure 5 : Représentation d'une cellule solaire de Tang composée d'une bicouche du donneur phtalocyanine de cuivre (CuPc) et de l'accepteur pérylène tétracarboxylé (PV) ⁶ .	8
Figure 6 : Représentation de la cellule avec la BHJ publié par le groupe d'Hiramoto ⁷ .	9
Figure 7 : MDMO-PPV	10
Figure 8 : Images par microscopie optique d'une couche de P3HT:PCBM avant et après un recuit à 150°C pendant 5h et 24h ²¹⁻²² .	12
Figure 9 : Observation d'un agrégat de PCBM par spectroscopie Raman ²³ .	12
Figure 10 : Images de microscope optique d'un film de PCDTBT: PC ₇₁ BM sur un substrat de Si/SiOx. a) sans traitement, ou recuit pendant 1h à b) 130°C, c) 155°C, d) 200°C ²⁵ .	13
Figure 11 : Les 3 approches possibles de réticulation afin de stabiliser la morphologie de la couche active ²¹ .	14
Figure 12 : Fonctions réticulables reportées dans la littérature des semi-conducteurs organiques : azoture ³¹ , bromure ³⁰ , alcène ³⁴ , diacétylène ³⁵ , époxyde ²⁸ , oxétane ²⁹ , styrène ³⁶ , anthracène ³² , triéthoxysilane ²⁶⁻²⁷ , acrylate ³⁷ , cinnamate ³⁸ , trichlorosilane ³⁹ et diène ⁴⁰ .	15
Figure 13 : Exemples de plusieurs polymères fonctionnalisés sur la chaîne latérale : P3HNT ⁴¹ , P3HT-Br ⁴² , P3HT-N3 ⁴³ , F8T2Ox2 ²⁹ , TPD-Br ³⁰ , Cr-PCPDTBT ³⁴ , F8T2Ox1 ⁴⁴ , P3HT-Ox10 ⁴⁵ , PTcbpTT ⁴⁶ 38 et polythiophène fonctionnalisé par des acrylates ³⁷ .	16
Figure 14 : Images de microscopie optique de films de a) P3HT:PCBM, b) P3HNT:PCBM après des recuits thermiques à 150°C. ⁴¹	17
Figure 15 : Performances du P3HT et P3HT-Br dans des dispositifs recuit à 150° en fonction du temps. ⁴²	17

Figure 16 : Images de microscope optique de quatre films formés d'un mélange des polymères réticulables différents et de PCBM (a-d) avant et (e-h) après recuit à 150°C pendant 12h. ⁴⁷	18
Figure 17 : A gauche structure du polymère synthétisé. A droite le spectre UV-Visible du polymère en film, après réticulation, après lavage et en solution ⁴³	19
Figure 18 : Schéma montrant la réaction de la fonction azoture sur le PC ₆₁ BM ⁴⁹	19
Figure 19 : Image de microscopie optique du P3HT-N ₃ /PCBM avant (A) et après (B) un traitement de 1h à 150°C et du P3HT/PCBM avant (C) et après (D) le même traitement thermique ⁴⁹	20
Figure 20 : Molécules réticulables permettant une stabilisation de la morphologie de la couche active fonctionnalisées par les fonctions diacétylène ^{35, 50} et azoture ^{22, 33, 51-52}	21
Figure 21 : Evolution de l'absorption UV-visible d'un film fin (a) ; et de l'EQE (b) pour différents ratios de N ₃ -CPDT(FBTTh ₂) ₂ après réticulation ³³	23
Figure 22 : Principe de l'hydrolyse et condensation du procédé sol-gel	24
Figure 23 : Synthèse dirigée de silice mésoporeuse.....	25
Figure 24 : Exemple de différentes silices mésoporeuses.....	26
Figure 25 : Formation de polysilsesquioxanes par hydrolyse-condensation de monomères organiques fonctionnalisés par deux ou plusieurs groupes alcoxysilanes.	26
Figure 26 : Structure des molécules silylées utilisées par le groupe de Morais et al. ⁶⁷	27
Figure 27 : Dérivé silylé de pérylène bisimide utilisé par Schneider et al ⁶⁸	28
Figure 28 : Empilement de la molécule Si(OEt) ₃ -ImPV avant (type J) et après (type H) hydrolyse-polycondensation ²⁶	28
Figure 29 : Voie de synthèse des PMO à base de DTBT. ⁷¹	29
Figure 30 : Mobilités des différents dispositifs avant et après 1h de lavage dans chaque solvant ²⁷	30
Figure 31 : Structure moléculaire des fragments accepteurs et donneurs communément utilisés pour les molécules donneuses à haute performance.....	36
Figure 32 : Structure moléculaire des donneurs DRCN5T, DERH7T et DRCN7T.	37
Figure 33 : Structures moléculaires de quelques dérivés du BTD extrait de la littérature.	38
Figure 34 : Petites molécules donneuses possédant un cœur DTS.	39
Figure 35 : Les trois polymères donneurs les plus cités dans la littérature des petites molécules acceptrices.	40

Figure 36 : (A) Sceptres d'absorptions UV-visible du FBR et PC61BM normalisés (B) Structure moléculaires des accepteurs Flu-Rh et FBR.....	40
Figure 37 : Structures des accepteurs SF-DPPEH et SF-(DPPB) ₄	41
Figure 38 : Spectres d'absorption du Bis-PDI-T-EG and PBDTTT-C-T.	41
Figure 39 : Structures moléculaires de l'ITIC et de l'IEIC.....	42
Figure 40 : (A) Structures moléculaires du p-DTS(FBTTh ₂) ₂ et du PDI (B) Courbe J-V dans le noir et sous illumination du couple p-DTS(FBTTh ₂) ₂ /PDI ¹¹⁹	43
Figure 41 : L'évolution structurale de l'isoindigo non-fullène S1.....	43
Figure 42 : Spectre d'absorption UV-visible du NIDCS-MO et p-DTS(FBTTh ₂) ₂ ¹²¹	44
Figure 43 : Structures du donneur p-DTS(FBTTh ₂) ₂ et de l'accepteur NIDCS utilisés par Kwon et al. ¹²¹	45
Figure 44 : Voie de synthèse du p-DTS(FBTTh ₂) ₂ réalisée par le groupe de Bazan, R ₁ = n-hexyle et R ₂ = 2-ethylhexyle ¹⁰²	46
Figure 45 : Schéma des deux voies de synthèses envisagées afin d'obtenir un dérivé silylé du p-DTS(FBTTh ₂) ₂	47
Figure 46 : Voie de synthèse du dérivé bithiophène stannylé 3	48
Figure 47 : Voie de synthèse du dérivé benzothiadiazole-bithiophène 6	49
Figure 48 : Voie de synthèse du dérivé bithiophène dibromé 8	50
Figure 49 : Voie de synthèse du dérivé DTS undécène 10	50
Figure 50 : Voie de synthèse envisagée afin d'obtenir le DTS diol 13	51
Figure 51 : Voie de synthèse du cœur cyclopentadithiophène (CPDT) 15	52
Figure 52 : Voie de synthèse des dérivés CPDT bis-undécène 16 et bis-allyle 18	52
Figure 53 : Réactions d'hydrosilylation réalisées sur les dérivés CPDT bis-undécènes et bis-allyles.	53
Figure 54 : Spectre RMN 1H de 19 montrant le pic de migration de la double liaison.....	54
Figure 55 : Voie de synthèse du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé 23	55
Figure 56 : RMN du proton du CPDT(FBTTh ₂) ₂ bis-undécène (courbe rouge) et du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé (courbe bleu) dans CDCl ₃	56
Figure 57 : MALDI-TOF du produit purifié de la réaction d'hydrosilylation du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ bis-undécène.	57
Figure 58 : Voie de synthèse du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂	57

Figure 59 : Spectres d'absorption du p-DTS(FBTTh ₂) ₂ , p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ et p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé A) en solution dans le chloroforme, B) en film et C) en film après un recuit à 90°C pendant 5 min.	58
Figure 60 : Spectres d'absorption des films du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé avec traitement par TFA A) ; sans traitement par TFA B).	60
Figure 61 : Spectre d'absorption infrarouge du film p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé avant traitement par TFA et après traitement par TFA.	61
Figure 62 : Voltamogrammes cycliques des molécules de p-DTS(FBTTh ₂) ₂ et de p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ en solution dans le dichlorométhane et en film dans l'acétonitrile. Les courbes ont été calibrées par rapport au ferrocène, E _{Fc+/Fc}	64
Figure 63 : Voltamogrammes cycliques du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé en solution dans le dichlorométhane et en film dans l'acétonitrile avant et après condensation. Les courbes ont été calibrées par rapport au ferrocène, E _{Fc+/Fc}	65
Figure 64 : Structures du DR3TDTC-C ₈ ¹²⁶ et du DR3TDTC silylé envisagée.....	66
Figure 65 : Voie de synthèse du synthon terthiophène 28	67
Figure 66 : Voie de synthèse du précurseur du DR3TDTC undécène.	68
Figure 67 : Catalyseurs de Schuster et al. ¹²⁷ synthétisés afin de réaliser des tests d'hydrosilylation.	69
Figure 68 : Voie de synthèse envisagée du DR3TDTC carbamate silylé.	70
Figure 69 : Spectres d'absorption UV-visible du A) DR3TDTC undécène ; B) DR3TDTC-C6 (rouge), DR3TDTC-C8 (violet), DR3TDTC-2-éthylhexyle (bleu) ^{99, 126} ; C) DR3TDTC carbamate silylé.....	71
Figure 70 : Spectres d'absorption UV-visible du DR3TDTC carbamate silylé traité par TFA.	72
Figure 71 : Voltamogrammes cycliques des molécules A) DR3TDTC undécène et B) DR3TDTC carbamate silylé, en solution dans le dichlorométhane. Les courbes ont été calibré par rapport au ferrocène, E _{Fc+/Fc}	73
Figure 72 : Voie de synthèse du NIDCS-MO réalisée par Kwon et al ¹²⁸	74
Figure 73 : Voie de synthèse envisagée du dérivé NIDCS silylé.....	75
Figure 74 : synthèse du dérivé thiophène stannylé.	76
Figure 75 : Synthèse du dialdéhyde.	76
Figure 76 : Voie de synthèse du dianhydride naphthalique possédant comme chaîne solubilisante deux méthoxy sur le cœur.	77

Figure 77 : Voie de synthèse du dianhydride phtalique possédant deux héxyloxy sur le cœur en tant que chaînes solubilisantes.....	78
Figure 78 : Voie de synthèse du dianhydride phtalique possédant comme chaîne solubilisante deux 2-éthylhéxyloxy sur le cœur.	79
Figure 79 : RMN ¹ H des composés de mono-addition et de di-addition de la réaction de couplage entre 38 et 46	80
Figure 80 . Voie de synthèse de la molécule FBR décrite par Holliday et al. ¹¹⁰	81
Figure 81 : Voie de synthèse envisagée pour le FBR silylé.....	82
Figure 82 : Voie de synthèse du dérivé fluorène stannylé 48	82
Figure 83 : Voie de synthèse du dérivé benzothiadiazole 52	83
Figure 84 : Sous-produit de la réaction de bromation de 49 avec NBS (50a) et Br ₂ (50b).....	84
Figure 85 : Voie de synthèse du précurseur FBR undécène 54	84
Figure 86 : Structure du C ₆₀ silylé ¹³¹	85
Figure 87 : A) Chromatogramme HPLC de 22 ; B) MALDI-TOF-MS de 22 ; C) DSC de 22	100
Figure 88 : A) Spectre MALDI-TOF-MS de 23 ; B) DSC de 23	102
Figure 89 : A) Chromatogramme HPLC ; B) MALDI-TOF-MS et C) DSC du p-CPDT(FBTTh₂)₂	105
Figure 90 : MALDI-TOF-MS de 30 ,	108
Figure 91 : A) MALDI-TOF-MS et B) DSC du DR3TDTC undécène	109
Figure 92 : A) MALDI-TOF-MS et B) DSC du DR3TDTC carbamate silylé	114
Figure 93 : A) MALDI-TOF-MS et B) DSC du dérivé FBR 55	125
Figure 93 : Création d'un exciton au sein du P3HT.....	129
Figure 94 : Dissociation d'un exciton à l'interface P3HT/PC ₆₁ BM.....	130
Figure 95 : Schématisation de la collecte des charges dans une cellule solaire organique sans couches intermédiaires A), Schématisation de la collecte des charges dans une cellule solaire organique avec des couches intermédiaires B).....	131
Figure 96 : Architecture des cellules solaires mises en forme durant cette thèse.	131
Figure 97 : A) Graphique représentant le spectre AM 1.5G, B) Schéma des conditions pour obtenir un spectre AM 1.5G.	135
Figure 98 : Courbe caractéristique d'une cellule solaire.....	135
Figure 99 : Performances des cellules basées sur les couches actives 1 à 5 ayant été soumises ou non à des vapeurs de TFA.	138

Figure 100 : Performances des cellules basées sur les couches actives 6 à 9 ayant été soumises ou non à des vapeurs de TFA.	140
Figure 101 : Performances des cellules basées sur les couches actives 10 à 13 ayant été soumises ou non à des vapeurs de TFA.	141
Figure 102 : Performances des cellules basées sur les couches actives 1, 2 et de 6 à 13 après 5 mois en BAG et après 5 minutes de traitements thermiques à différentes températures.	143
Figure 103 : Représentation schématique des bandes de valence et de conduction au sein des différents matériaux.....	150
Figure 104 : Schéma d'un transistor organique à effet de champ (OFET).	151
Figure 105 : Représentation schématique des 4 configurations possibles des OFETs avec un récapitulatif des avantages et inconvénients de chacune.	152
Figure 106 : Représentation schématique de la croissance du pentacène dans le canal et sur les électrodes.....	153
Figure 107 : a) Transistor BC avec une structure d'électrodes inter-digitées avec un L allant de 2.5 à 20 μm . b) Substrat contenant 3 transistor TC avec L = 50 μm	153
Figure 108 : Principe de dépôt à la tournette (spin-coating).	Erreur ! Signet non défini.
Figure 109 : Courbes caractéristiques des OFETs : la courbe de transfert $I_D = f(V_G)$ (A) et les courbes de sortie $I_D = f(V_D)$ (B).....	154
Figure 110 : Différentes répartitions des porteurs de charges a) durant le régime linéaire b) durant le régime de saturation.	155
Figure 111 : Mobilité en régime de saturation (carré) et en régime linéaire (losange) en fonction de la longueur de canal L.	157
Figure 112 : p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé sur plaque de verre avant et après filtration avec un filtre PTFE 0.2 μm	158
Figure 113 : Courbe de sortie du PCBM A) et du C ₆₀ silylé B) ; courbe de transfert (bleu) et courbe de courant de court-circuit (rouge) du PCBM C) et du C ₆₀ silylé D).....	159
Figure 114 : Mobilités des différents matériaux de type n avec et sans traitement par les vapeurs de TFA.	160
Figure 115 : Courbe de sortie du p-DTS(FBTTh ₂) ₂ , A), du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ C) et du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé E) ; courbe de transfert (bleu) et courbe de courant de court-circuit (rouge) du p-DTS(FBTTh ₂) ₂ B), du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ D) et du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé F).	161

Figure 116 : Mobilités du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ et p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé avec et sans traitement par TFA.	162
Figure 117 : A) Vue d'ensemble d'un substrat Fraunhauser IPMS, B) Zoom sur un transistor avec une structure d'électrodes inter-digitées.	163
Figure 118 : A) Dépôt d'un semi-conducteur silylé sur un transistor dont la monocouche de MTES déposée sur les électrodes est partiellement hydrolysée. Les zones non hydrolysées restent nues ; B) Dépôt d'un semi-conducteur silylé sur un transistor dont la monocouche de MTES déposée sur les électrodes est parfaitement hydrolysée. Le dépôt est homogène.	164
Figure 119 : Comparaison des dispositifs ayant subi ou non un traitement par MTES.	165
Figure 120 : Graphiques reportant les mobilités des différents matériaux en fonction de la température de recuit et du prétraitement ou non des électrodes avec du MTES.	166
Figure 121 : Mobilités des transistors basés sur le p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ silylé condensé ayant subi ou non un traitement par solvant.	167
Figure 122 : Courbe de sortie d'un transistor p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ ayant subi un traitement par du chloroforme après un séchage à 80°C sous vide pendant 1h A) ; après un recuit à 130°C B).	169
Figure 123 : Images de microscopie optique des dispositifs avec et sans traitement de TFA et avec ou sans MTES, plongés dans le chloroforme A) ; Mobilités des dispositifs n'ayant pas subi de vapeur de TFA B).	170
Figure 124 : Signaux XPS du soufre S2p en surface de « SiO ₂ », de « p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ avec TFA » et de « CPDT(FBTTh ₂) ₂ sans TFA » A) ; Signaux XPS du soufre S2p en fonction de la profondeur sur le transistor « CPDT(FBTTh ₂) ₂ sans TFA » B).	171
Figure 125 : Structure du p-CPDT(FBTTh ₂) ₂ envisagée afin de garder le caractère encombrant des fonctions 2-éthylhexyles.	179
Figure 126 : Fonctions envisageables afin de remplacer la fonction triéthoxysilane afin de former un réseau moins rigide.	179

Bibliographie

1. 2015 Renewable Energy Data Book. *National Renewable Energy Laboratory* **2016**.
2. Cavaud, D.; Coléou, Z.; Guggemoss, F.; Reynaud, D., Chiffres clés des énergies renouvelables édition 2016. **2017**.
3. Panorama énergies-climat. *Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer* **2016**.
4. Weinberger, B. R.; Akhtar, M.; Gau, S. C., Polyacetylene photovoltaic devices. *Synth. Met.* **1982**, (4), 187-197.
5. Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F., Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin Solids Films* **1986**, (139), 221-231.
6. Tang, C. W., Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48 (2), 183-185.
7. Hiramoto, M.; Fujiwara, H.; Yokoyama, M., Three-layered organic solar cell with a photoactive interlayer of codeposited pigments. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58 (10), 1062-1064.
8. Nielsen, C. B.; Holliday, S.; Chen, H. Y.; Cryer, S. J.; McCulloch, I., Non-fullerene electron acceptors for use in organic solar cells. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48 (11), 2803-12.
9. Zhao, W.; Li, S.; Yao, H.; Zhang, S.; Zhang, Y.; Yang, B.; Hou, J., Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (21), 7148-7151.
10. Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G., P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (31), 3597-3602.
11. Dhanabalan, A.; Duren, J. K. J. v.; Hal, P. A. v.; Dongen, J. L. J. v.; Janssen, R. A. J., Synthesis and Characterization of a Low Bandgap Conjugated Polymer for Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11 (4), 255-262.
12. Duren, J. K. J. v.; Dhanabalan, A.; Hal, P. A. v.; Janssen, R. A. J., Low-bandgap polymer photovoltaic cells. *Synth. Met.* **2001**, 121 (1-3), 1587-1588.
13. Chambon, S.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Firon, M.; Lutsen, L., Aging of a donor conjugated polymer: Photochemical studies of the degradation of poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45 (2), 317-331.

14. Manceau, M.; Bundgaard, E.; Carlé, J. E.; Hagemann, O.; Helgesen, M.; Søndergaard, R.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C., Photochemical stability of π -conjugated polymers for polymer solar cells: a rule of thumb. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (12), 4132.
15. De Jong, M. P.; van Ijzendoorn, L. J.; de Voigt, M. J. A., Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (14), 2255-2257.
16. Wong, K. H.; Ananthanarayanan, K.; Heinemann, M. D.; Luther, J.; Balaya, P., Enhanced photocurrent and stability of organic solar cells using solution-based NiO interfacial layer. *Solar Energy* **2012**, *86* (11), 3190-3195.
17. Zilberberg, K.; Trost, S.; Schmidt, H.; Riedl, T., Solution Processed Vanadium Pentoxide as Charge Extraction Layer for Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (3), 377-381.
18. Kanai, Y.; Matsushima, T.; Murata, H., Improvement of stability for organic solar cells by using molybdenum trioxide buffer layer. *Thin Solid Films* **2009**, *518* (2), 537-540.
19. Şahin, Y.; Alem, S.; de Bettignies, R.; Nunzi, J.-M., Development of air stable polymer solar cells using an inverted gold on top anode structure. *Thin Solid Films* **2005**, *476* (2), 340-343.
20. Tan, M. J.; Zhong, S.; Li, J.; Chen, Z.; Chen, W., Air-stable efficient inverted polymer solar cells using solution-processed nanocrystalline ZnO interfacial layer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (11), 4696-701.
21. Wantz, G.; Derue, L.; Dautel, O.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Dagron-Lartigau, C., Stabilizing polymer-based bulk heterojunction solar cells via crosslinking. *Polym. Int.* **2014**, *63* (8), 1346-1361.
22. Derue, L.; Dautel, O.; Tournebize, A.; Drees, M.; Pan, H. L.; Berthumeyrie, S.; Pavageau, B.; Cloutet, E.; Chambon, S.; Hirsch, L.; Rivaton, A.; Hudhomme, P.; Facchetti, A.; Wantz, G., Thermal Stabilisation of Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Morphology for Efficient Photovoltaic Solar Cells. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (33), 5831-5838.
23. Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P. G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T. D.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D.; Nelson, J., Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (2), 158-64.
24. Yang, X.; Duren, J. K. v.; Janssen, R.; Michels, M.; Loos, J., Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2151-2158.

25. Wang, T.; Pearson, A. J.; Dunbar, A. D. F.; Staniec, P. A.; Watters, D. C.; Yi, H.; Ryan, A. J.; Jones, R. A. L.; Iraqi, A.; Lidzey, D. G., Correlating Structure with Function in Thermally Annealed PCDTBT:PC70BM Photovoltaic Blends. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (7), 1399-1408.
26. Dautel, O. J.; Wantz, G.; Almairac, R.; Flot, D.; Hirsch, L.; J.-P. Lère-Porte; Parneix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L.; Moreau, J. J. E., Nanostructuring of phenylenevinylene-diimide-bridged silsesquioxane : From electroluminescent molecular j-aggregates to photoresponsive polymeric h-aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4892-4901.
27. Roche, G. H.; Thuau, D.; Valvin, P.; Clevers, S.; Tjoutis, T.; Chambon, S.; Flot, D.; Geerts, Y. H.; Moreau, J. J. E.; Wantz, G.; Dautel, O. J., π -Conjugated Organosilica Semiconductors: Toward Robust Organic Electronics. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 1700218.
28. Zhu, Z.; Hadjikyriacou, S.; Waller, D.; Gaudiana, R., Stabilization of Film Morphology in Polymer-Fullerene Heterojunction Solar Cells. *J. Macromol. Sci., Part A* **2004**, *41* (12), 1467-1487.
29. Charas, A.; Ferreira, Q.; Farinhas, J.; Matos, M.; Alcácer, L. s.; Morgado, J., Insoluble Patterns of Cross-Linkable Conjugated Polymers from Blend Demixing in Spin Cast Films. *Macromolecules* **2009**, *42* (20), 7903-7912.
30. Griffini, G.; Douglas, J. D.; Piliego, C.; Holcombe, T. W.; Turri, S.; Frechet, J. M.; Mynar, J. L., Long-term thermal stability of high-efficiency polymer solar cells based on photocrosslinkable donor-acceptor conjugated polymers. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (14), 1660-4.
31. Liu, B.; Png, R. Q.; Zhao, L. H.; Chua, L. L.; Friend, R. H.; Ho, P. K., High internal quantum efficiency in fullerene solar cells based on crosslinked polymer donor networks. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1321.
32. Khiev, S.; Derue, L.; Ayenew, G.; Medlej, H.; Brown, R.; Rubatat, L.; Hiorns, R. C.; Wantz, G.; Dagon-Lartigau, C., Enhanced thermal stability of organic solar cells by using photolinkable end-capped polythiophenes. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (15), 4145.
33. Awada, H.; Gorisse, T.; Peresutti, R.; Tjoutis, T.; Moreau, J. J. E.; Wantz, G.; Dautel, O. J., Bis-Azide Low-Band Gap Cross-Linkable Molecule N-3-[CPDT (FBTTh₂)(₂)] to Fully Thermally Stabilize Organic Solar Cells Based on P3HT: PC61BM. *Acs Omega* **2017**, *2* (4), 1340-1349.
34. Waters, H.; Kettle, J.; Chang, S.-W.; Su, C.-J.; Wu, W.-R.; Jeng, U. S.; Tsai, Y.-C.; Horie, M., Organic photovoltaics based on a crosslinkable PCPDTBT analogue; synthesis,

morphological studies, solar cell performance and enhanced lifetime. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (25), 7370.

35. Nierengarten, J.-F.; Setayesh, S., Towards polymerizable fullerene derivatives to stabilize the initially formed phases in bulk-heterojunction solar cells. *New J. Chem.* **2006**, *30* (3), 313.

36. Cheng, Y.-J.; Hsieh, C.-H.; Y. He, C.-S. H.; Li, Y., Combination of indene-c60 and cross-linked fullerene interlayer leading to highly efficient inverted polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17381-17383.

37. Ouhib, F.; Tomassetti, M.; Manca, J.; Piersimoni, F.; Spoltore, D.; Bertho, S.; Moons, H.; Lazzaroni, R.; Desbief, S.; Jerome, C.; Detrembleur, C., Thermally Stable Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Cross-Linkable Acrylate-Functionalized Polythiophene Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (3), 785-795.

38. Bertho, S.; Campo, B.; Piersimoni, F.; Spoltore, D.; D'Haen, J.; Lutsen, L.; Maes, W.; Vanderzande, D.; Manca, J., Improved thermal stability of bulk heterojunctions based on side-chain functionalized poly(3-alkylthiophene) copolymers and PCBM. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2013**, *110*, 69-76.

39. Liang, W.-W.; Chang, C.-Y.; Lai, Y.-Y.; Cheng, S.-W.; Chang, H.-H.; Lai, Y.-Y.; Cheng, Y.-J.; Wang, C.-L.; Hsu, C.-S., Formation of Nanostructured Fullerene Interlayer through Accelerated Self-Assembly and Cross-Linking of Trichlorosilane Moieties Leading to Enhanced Efficiency of Photovoltaic Cells. *Macromolecules* **2013**, *46* (12), 4781-4789.

40. He, D.; Du, X.; Zhang, W.; Xiao, Z.; Ding, L., Improving the stability of P3HT/PC61BM solar cells by a thermal crosslinker. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (14), 4589.

41. Miyanishi, S.; Tajima, K.; Hashimoto, K., Morphological stabilization of polymer photovoltaic cells by using cross-linkable poly(3-(5-hexenyl)thiophene). *Macromolecules* **2009**, *42*, 1610-1618.

42. Kim, B. J.; Miyamoto, Y.; Ma, B.; Fréchet, J. M. J., Photocrosslinkable Polythiophenes for Efficient, Thermally Stable, Organic Photovoltaics. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (14), 2273-2281.

43. Murray, K. A.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Friend, R. H., The synthesis and crosslinking of substituted regioregular polythiophenes. *Synth. Met.* **1996**, *76*, 161-163.

44. Farinhas, J.; Ferreira, Q.; Di Paolo, R. E.; Alcácer, L.; Morgado, J.; Charas, A., Nanostructured donor/acceptor interfaces in photovoltaic cells using columnar-grain films of a cross-linked poly(fluorene-alt-bithiophene). *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (33), 12511.

45. Brotas, G.; Farinhas, J.; Ferreira, Q.; Morgado, J.; Charas, A., Nanostructured layers of a new cross-linkable poly(3-hexylthiophene) in organic photovoltaic cells. *Synth. Met.* **2012**, *162* (23), 2052-2058.
46. Li, X.; Chen, L.; Chen, Y.; Li, F.; Yao, K., Photocrosslinkable liquid-crystalline polythiophenes with oriented nanostructure and stabilization for photovoltaics. *Org. Electron.* **2012**, *13* (1), 104-113.
47. Chen, X.; Chen, L.; Chen, Y., The effect of photocrosslinkable groups on thermal stability of bulk heterojunction solar cells based on donor-acceptor-conjugated polymers. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2013**, *51* (19), 4156-4166.
48. Png, R. Q.; Chia, P. J.; Tang, J. C.; Liu, B.; Sivaramakrishnan, S.; Zhou, M.; Khong, S. H.; Chan, H. S.; Burroughes, J. H.; Chua, L. L.; Friend, R. H.; Ho, P. K., High-performance polymer semiconducting heterostructure devices by nitrene-mediated photocrosslinking of alkyl side chains. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (2), 152-8.
49. Gholamkhash, B.; Holdcroft, S., Toward Stabilization of Domains in Polymer Bulk Heterojunction Films. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5371-5376.
50. Markov, D. E.; Amsterdam, E.; Blom, P. W. M.; Sieval, A. B.; Hummelen, J. C., Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer. *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 5266-5274.
51. Diacon, A.; Derue, L.; Lecourtier, C.; Dautel, O.; Wantz, G.; Hudhomme, P., Cross-linkable azido C60-fullerene derivatives for efficient thermal stabilization of polymer bulk-heterojunction solar cells. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (35), 7163.
52. Derue, L.; Lecourtier, C.; Gorisse, T.; Hirsch, L.; Dautel, O.; Wantz, G., A solvent additive to enhance the efficiency and the thermal stability of polymer:fullerene solar cells. *RSC Adv.* **2015**, *5* (5), 3840-3843.
53. Sakka, S.; Kamiya, K., Glasses from metal alcoholates. *J. Non-Cryst. Solids* **1980**, *42*, 403-421.
54. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C., Sol-Gel Chemistry of Transition-metal Oxides. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259-341.
55. Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F., Chemical Modification of Alkoxide Precursors. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *100* (65-76).
56. Schüth, F.; Sing, K. S. W.; Weitkamp, J., Handbbok of porous solids. *Wiley-VCH: Weinheim* **2002**.

57. Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C., The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 988-992.
58. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359*, 710-712.
59. Beck, J. S., U.S. Patent No. 5057296. **1991**.
60. Beck, J. S., U.S. Patent No. 5108725. **1992**.
61. Shea, K. J.; Loy, D. A.; Webster, O. W., Aryl-bridged polysilsesquioxanes--new microporous materials. *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 572-574.
62. Shea, K. J.; Loy, D. A.; Webster, O. W., Arylsilsesquioxane gels and related materials. New hybrids of organic and inorganic networks. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6700-6710.
63. Corriu, R. J. P.; Moreau, J. J. E.; Thépot, P.; Wong Chi Man, M., New Mixed Organic Inorganic Polymers - Hydrolysis and Polycondensation of Bis(trimethoxysilyl)organometallic Precursors. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1217-1224.
64. Loy, D. A.; Shea, K. J., Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431-1442.
65. Corriu, R. J. P.; Leclercq, D., Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1420-1436.
66. Shea, K. J.; Loy, D. A., Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306-3319.
67. Morais, T. D.; Chaput, F.; Lahlil, K.; Boilot, J.-P., Hybrid Organic±Inorganic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 107-112.
68. Schneider, B. M.; Hagen, J.; Haarer, D.; Müllen, K., Novel Electroluminescent Devices Based on Perylene-Doped Sol-Gel Layers. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 351-354.
69. Dautel, O. J.; Wantz, G.; Flot, D.; Lere-Porte, J.-P.; Moreau, J. J. E.; Parneix, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L., Confined photoactive substructures on a chiral scaffold: the design of an electroluminescent polyimide as material for PLED**. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (41), 4446.
70. Wantz, G.; Dautel, O. J.; Almairac, R.; Hirsch, L.; Serein-Spirau, F.; Vignau, L.; Lère-Porte, J. P.; Parneix, J. P.; Moreau, J. J. E., Layered organic film growth by substrate temperature tuning for efficiency-enhanced OLEDs. *Org. Electron.* **2006**, *7* (1), 38-44.

71. Ikai, M.; Maegawa, Y.; Goto, Y.; Tani, T.; Inagaki, S., Synthesis of visible-light-absorptive and hole-transporting periodic mesoporous organosilica thin films for organic solar cells. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (30), 11857.
72. Cahyadi, T.; Tey, J. N.; Mhaisalkar, S. G.; Boey, F.; Rao, V. R.; Lal, R.; Huang, Z. H.; Qi, G. J.; Chen, Z. K.; Ng, C. M., Investigations of enhanced device characteristics in pentacene-based field effect transistors with sol-gel interfacial layer. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (12), 122112.
73. Tetzner, K.; Schroder, K. A.; Bock, K., Photonic curing of sol-gel derived HfO₂ dielectrics for organic field-effect transistors. *Ceram. Int.* **2014**, *40* (10), 15753-15761.
74. Sung, S.; Park, S.; Lee, W. J.; Son, J.; Kim, C. H.; Kim, Y.; Noh do, Y.; Yoon, M. H., Low-voltage flexible organic electronics based on high-performance sol-gel titanium dioxide dielectric. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (14), 7456-61.
75. Smits, E. C. P.; Mathijssen, S. G. J.; van Hal, P. A.; Setayesh, S.; Geuns, T. C. T.; Mutsaers, K. A. H. A.; Cantatore, E.; Wondergem, H. J.; Werzer, O.; Resel, R.; Kemerink, M.; Kirchmeyer, S.; Muzafarov, A. M.; Ponomarenko, S. A.; de Boer, B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M., Bottom-up organic integrated circuits. *Nature* **2008**, *455* (7215), 956-959.
76. Sizov, A. S.; Agina, E. V.; Gholamrezaie, F.; Bruevich, V. V.; Borshchev, O. V.; Paraschuk, D. Y.; de Leeuw, D. M.; Ponomarenko, S. A., Oligothiophene-based monolayer field-effect transistors prepared by Langmuir-Blodgett technique. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (4), 043310.
77. Parry, A. V. S.; Lu, K.; Tate, D. J.; Urasinska-Wojcik, B.; Caras-Quintero, D.; Majewski, L. A.; Turner, M. L., Trichlorosilanes as Anchoring Groups for Phenylene-Thiophene Molecular Monolayer Field Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (42), 6677-6683.
78. Schmaltz, T.; Amin, A. Y.; Khassanov, A.; Meyer-Friedrichsen, T.; Steinruck, H. G.; Magerl, A.; Segura, J. J.; Voitchovsky, K.; Stellacci, F.; Halik, M., Low-voltage self-assembled monolayer field-effect transistors on flexible substrates. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (32), 4511-4.
79. Knopfmacher, O.; Hammock, M. L.; Appleton, A. L.; Schwartz, G.; Mei, J.; Lei, T.; Pei, J.; Bao, Z., Highly stable organic polymer field-effect transistor sensor for selective detection in the marine environment. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 2954.
80. Kan, B.; Li, M.; Zhang, Q.; Liu, F.; Wan, X.; Wang, Y.; Ni, W.; Long, G.; Yang, X.; Feng, H.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Huang, F.; Cao, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., A series of simple

oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (11), 3886-93.

81. Kan, B.; Zhang, Q.; Li, M.; Wan, X.; Ni, W.; Long, G.; Wang, Y.; Yang, X.; Feng, H.; Chen, Y., Solution-processed organic solar cells based on dialkylthiol-substituted benzodithiophene unit with efficiency near 10%. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15529-32.

82. Osedach, T. P.; Andrew, T. L.; Bulović, V., Effect of synthetic accessibility on the commercial viability of organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (3), 711.

83. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C., Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (7), 497-500.

84. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J., Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photon.* **2009**, *3* (5), 297-302.

85. Bai, H.; Wang, Y.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., Acceptor-donor-acceptor small molecules based on indacenodithiophene for efficient organic solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (11), 8426-33.

86. Kim, C.; Liu, J.; Lin, J.; Tamayo, A. B.; Walker, B.; Wu, G.; Nguyen, T.-Q., Influence of Structural Variation on the Solid-State Properties of Diketopyrrolopyrrole-Based Oligophenylenethiophenes: Single-Crystal Structures, Thermal Properties, Optical Bandgaps, Energy Levels, Film Morphology, and Hole Mobility. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (10), 1699-1709.

87. Lin, J. D. A.; Liu, J.; Kim, C.; Tamayo, A. B.; Proctor, C. M.; Nguyen, T.-Q., Effect of structural variation on photovoltaic characteristics of phenyl substituted diketopyrrolopyrroles. *RSC Adv.* **2014**, *4* (27), 14101-14108.

88. Li, Z.; He, G.; Wan, X.; Liu, Y.; Zhou, J.; Long, G.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Chen, Y., Solution Processable Rhodanine-Based Small Molecule Organic Photovoltaic Cells with a Power Conversion Efficiency of 6.1%. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (1), 74-77.

89. Yao, H.; Ye, L.; Zhang, H.; Li, S.; Zhang, S.; Hou, J., Molecular Design of Benzodithiophene-Based Organic Photovoltaic Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (12), 7397-457.

90. Liu, Y.; Wan, X.; Wang, F.; Zhou, J.; Long, G.; Tian, J.; Chen, Y., High-performance solar cells using a solution-processed small molecule containing benzodithiophene unit. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (45), 5387-91.

91. Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S. T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L., For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (20), E135-8.
92. Cui, C.; Guo, X.; Min, J.; Guo, B.; Cheng, X.; Zhang, M.; Brabec, C. J.; Li, Y., High-Performance Organic Solar Cells Based on a Small Molecule with Alkylthio-Thienyl-Conjugated Side Chains without Extra Treatments. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (45), 7469-75.
93. Li, M.; Liu, F.; Wan, X.; Ni, W.; Kan, B.; Feng, H.; Zhang, Q.; Yang, X.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Shen, Y.; Russell, T. P.; Chen, Y., Subtle Balance Between Length Scale of Phase Separation and Domain Purification in Small-Molecule Bulk-Heterojunction Blends under Solvent Vapor Treatment. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (40), 6296-302.
94. Sun, K.; Xiao, Z.; Lu, S.; Zajackowski, W.; Pisula, W.; Hanssen, E.; White, J. M.; Williamson, R. M.; Subbiah, J.; Ouyang, J.; Holmes, A. B.; Wong, W. W.; Jones, D. J., A molecular nematic liquid crystalline material for high-performance organic photovoltaics. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6013.
95. Hou, J.; Chen, H.-Y.; Zhang, S.; Li, G.; Yang, Y., Synthesis, Characterization, and Photovoltaic Properties of a Low Band Gap Polymer Based on Silole-Containing Polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (48), 16144-16145.
96. Lin, L.-Y.; Lu, C.-W.; Huang, W.-C.; Chen, Y.-H.; Lin, H.-W.; Wong, K.-T., New A-A-D-A-A-Type Electron Donors for Small Molecule Organic Solar Cells. *Org. Lett.* **2011**, *13* (18), 4962-4965.
97. Zhou, J.; Wan, X.; Liu, Y.; Long, G.; Wang, F.; Li, Z.; Zuo, Y.; Li, C.; Chen, Y., A Planar Small Molecule with Dithienosilole Core for High Efficiency Solution-Processed Organic Photovoltaic Cells. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (21), 4666-4668.
98. Ni, W.; Li, M.; Liu, F.; Wan, X.; Feng, H.; Kan, B.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Chen, Y., Dithienosilole-Based Small-Molecule Organic Solar Cells with an Efficiency over 8%: Investigation of the Relationship between the Molecular Structure and Photovoltaic Performance. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (17), 6077-6084.
99. Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J., Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency. *Nat. Mater.* **2011**, *11* (1), 44-8.
100. Welch, G. C.; Perez, L. A.; Hoven, C. V.; Zhang, Y.; Dang, X.-D.; Sharenko, A.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C., A modular molecular framework for utility in small-molecule solution-processed organic photovoltaic devices. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (34), 12700.

101. van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T. Q.; Bazan, G. C., Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (27), 3646-9.
102. Welch, G. C.; Bakus, R. C., 2nd; Teat, S. J.; Bazan, G. C., Impact of regiochemistry and isoelectronic bridgehead substitution on the molecular shape and bulk organization of narrow bandgap chromophores. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (6), 2298-305.
103. He, Y. J.; H. Y. Chen; Hou, J. H.; Li, Y. F., Indene-C60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *134* (4), 1377-1382.
104. Chen, W.; Salim, T.; Fan, H.; James, L.; Lam, Y. M.; Zhang, Q., Quinoxaline-functionalized C60 derivatives as electron acceptors in organic solar cells. *RSC Adv.* **2014**, *4* (48), 25291-25301.
105. Zhang, F.; Zhuo, Z.; Zhang, J.; Wang, X.; Xu, X.; Wang, Z.; Xin, Y.; Wang, J.; Wang, J.; Tang, W.; Xu, Z.; Wang, Y., Influence of PC60BM or PC70BM as electron acceptor on the performance of polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *97*, 71-77.
106. He, Y.; Li, Y., Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (6), 1970-1983.
107. Rodriguez, D.; Savagatrup, S.; Valle, E.; Proctor, C. M.; McDowell, C.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q.; Lipomi, D. J., Mechanical Properties of Solution-Processed Small-Molecule Semiconductor Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (18), 11649-57.
108. Kim, Y.; Song, C. E.; Moon, S. J.; Lim, E., Rhodanine dye-based small molecule acceptors for organic photovoltaic cells. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (60), 8235-8.
109. Holliday, S.; Ashraf, R. S.; Nielsen, C. B.; Kirkus, M.; Rohr, J. A.; Tan, C. H.; Collado-Fregoso, E.; Knall, A. C.; Durrant, J. R.; Nelson, J.; McCulloch, I., A rhodanine flanked nonfullerene acceptor for solution-processed organic photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (2), 898-904.
110. Wu, X.-F.; Fu, W.-F.; Xu, Z.; Shi, M.; Liu, F.; Chen, H.-Z.; Wan, J.-H.; Russell, T. P., Spiro Linkage as an Alternative Strategy for Promising Nonfullerene Acceptors in Organic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (37), 5954-5966.
111. Li, S.; Liu, W.; Shi, M.; Mai, J.; Lau, T.-K.; Wan, J.; Lu, X.; Li, C.-Z.; Chen, H., A spirobifluorene and diketopyrrolopyrrole moieties based non-fullerene acceptor for efficient and thermally stable polymer solar cells with high open-circuit voltage. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (2), 604-610.

112. Zhang, X.; Zhan, C.; Yao, J., Non-Fullerene Organic Solar Cells with 6.1% Efficiency through Fine-Tuning Parameters of the Film-Forming Process. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (1), 166-173.
113. Lin, Y.; Zhao, F.; He, Q.; Huo, L.; Wu, Y.; Parker, T. C.; Ma, W.; Sun, Y.; Wang, C.; Zhu, D.; Heeger, A. J.; Marder, S. R.; Zhan, X., High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (14), 4955-61.
114. Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z. G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X., An electron acceptor challenging fullerenes for efficient polymer solar cells. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (7), 1170-4.
115. Bin, H.; Zhang, Z. G.; Gao, L.; Chen, S.; Zhong, L.; Xue, L.; Yang, C.; Li, Y., Non-Fullerene Polymer Solar Cells Based on Alkylthio and Fluorine Substituted 2D-Conjugated Polymers Reach 9.5% Efficiency. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (13), 4657-64.
116. Zhao, W.; Qian, D.; Zhang, S.; Li, S.; Inganäs, O.; Gao, F.; Hou, J., Fullerene-Free Polymer Solar Cells with over 11% Efficiency and Excellent Thermal Stability. *Adv Mater.* **2016**, *28* (23), 4734-9.
117. Li, S.; Ye, L.; Zhao, W.; Zhang, S.; Mukherjee, S.; Ade, H.; Hou, J., Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar Cells. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (42), 9423-9429.
118. Sharenko, A.; Proctor, C. M.; van der Poll, T. S.; Henson, Z. B.; Nguyen, T. Q.; Bazan, G. C., A high-performing solution-processed small molecule:perylene diimide bulk heterojunction solar cell. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (32), 4403-6.
119. McAfee, S. M.; Toppole, J. M.; Sun, J.-P.; Hill, I. G.; Welch, G. C., The structural evolution of an isoindigo-based non-fullerene acceptor for use in organic photovoltaics. *RSC Adv.* **2015**, *5* (97), 80098-80109.
120. Kwon, O. K.; Park, J. H.; Kim, D. W.; Park, S. K.; Park, S. Y., An all-small-molecule organic solar cell with high efficiency nonfullerene acceptor. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (11), 1951-6.
121. Zhao, Q.; Liu, J.; Wang, H.; Li, M.; Zhou, K.; Yang, H.; Han, Y., Balancing the H- and J-aggregation in DTS(PTTh₂)/PC70BM to yield a high photovoltaic efficiency. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (31), 8183-8192.
122. Jelley, E. E., Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature* **1936**, *132*, 1009-1010.

123. Brooker, L. G. S.; White, F. L.; Heseltin, D. W.; Keyes, G. H.; Dent, S. G.; Van Lare, E. J., Spatial Configuration, Light Absorption, and Sensitizing Effects of Cyanine Dyes. *The Journal of Photographic Science* **1953**, *1*, 173-183.
124. Bredas, J. L.; Calbert, J. P.; A., d. S. F.; Cornil, J., Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 5804-5809.
125. Zhang, Y.; Li, M.; Feng, H.; Ni, W.; Zhang, H.; Liu, F.; Wan, X.; Chen, Y., Effects of alkyl chains on intermolecular packing and device performance in small molecule based organic solar cells. *Dyes and Pigm.* **2017**, *141*, 262-268.
126. Schuster, C. H.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J., Bench-Stable, Substrate-Activated Cobalt Carboxylate Pre-Catalysts for Alkene Hydrosilylation with Tertiary Silanes. *ACS Catal.* **2016**, *6* (4), 2632-2636.
127. Kwon, O. K.; Park, J.-H.; Park, S. K.; Park, S. Y., Soluble Dicyanodistyrylbenzene-Based Non-Fullerene Electron Acceptors with Optimized Aggregation Behavior for High-Efficiency Organic Solar Cells. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (1), 1400929.
128. Lu, J.; Peng, J.; Wang, Y.; Yuan, J.; Sheng, C.; Wang, H.-Q.; Ma, W., Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-fumaronitrile-based D-A type copolymers with different π -bridges: Synthesis, characterization and photovoltaic properties. *Synth. Met.* **2014**, *188*, 57-65.
129. Wang, Z., Bouveault Aldehyde Synthesis. 2010.
130. Bianco, A.; Gasparrini, F.; Maggini, M.; Misiti, D.; Polese, A.; Prato, M.; Scorrano, G.; Toniolo, C.; Villani, C., Molecular Recognition by a Silica-Bound Fullerene Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7550-7554.
131. Wojciechowski, K.; Ramirez, I.; Gorisse, T.; Dautel, O.; Dasari, R.; Sakai, N.; Hardigree, J. M.; Song, S.; Marder, S.; Riede, M.; Wantz, G.; Snaith, H. J., Cross-Linkable Fullerene Derivatives for Solution-Processed n-i-p Perovskite Solar Cells. *ACS Energy Lett.* **2016**, *1* (4), 648-653.
132. Kwon, O. K.; Uddin, M. A.; Park, J. H.; Park, S. K.; Nguyen, T. L.; Woo, H. Y.; Park, S. Y., A High Efficiency Nonfullerene Organic Solar Cell with Optimized Crystalline Organizations. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (5), 910-6.
133. Nising, C. F.; Schmid, U. K.; Nieger, M.; Bräse, S., A New Protocol for the One-Pot Synthesis of Symmetrical Biaryls. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (20), 6830-6833.
134. Wang, J.; Liu, K.; Liu, Y.-Y.; Song, C.-L.; Shi, Z.-F.; Peng, J.-B.; Zhang, H.-L.; Cao, X.-P., New Oligothiophene-Pentacene Hybrids as Highly Stable and Soluble Organic Semiconductors. *Org. Lett.* **2009**, *11* (12), 2563-2566.

135. Barlow, I.; Sun, S.; Leggett, G. J.; Turner, M., Synthesis, monolayer formation, characterization, and nanometer-scale photolithographic patterning of conjugated oligomers bearing terminal thioacetates. *Langmuir* **2010**, *26* (6), 4449-58.
136. Lin, H.-C.; Sung, H.-H.; Tsai, C.-M.; Li, K.-C., Synthesis and characterization of alternating fluorene-based copolymers containing diaryl- and non-substituted bithiophene units. *Polymer* **2005**, *46* (23), 9810-9820.
137. Drozdov, F. V.; Myshkovskaya, E. N.; Susarova, D. K.; Troshin, P. A.; Fominykh, O. D.; Balakina, M. Y.; Bakirov, A. V.; Shcherbina, M. A.; Choi, J.; Tondelier, D.; Buzin, M. I.; Chvalun, S. N.; Yassar, A.; Ponomarenko, S. A., Novel Cyclopentadithiophene-Based D-A Copolymers for Organic Photovoltaic Cell Applications. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, n/a-n/a.
138. Lee, U. R.; Lee, T. W.; Hoang, M. H.; Kang, N. S.; Yu, J. W.; Kim, K. H.; Lim, K.-G.; Lee, T.-W.; Jin, J.-I.; Choi, D. H., Photoreactive low-bandgap 4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene and 4,7-di(thiophen-2-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole-based alternating copolymer for polymer solar cell. *Org. Electron.* **2011**, *12* (2), 269-278.
139. Werzer, O.; Boucher, N.; de Silva, J. P.; Gbabode, G.; Geerts, Y. H.; Konovalov, O.; Moser, A.; Novak, J.; Resel, R.; Sferrazza, M., Interface induced crystal structures of dioctyl-terthiophene thin films. *Langmuir* **2012**, *28* (22), 8530-6.
140. Tan, Z.; Imae, I.; Ooyama, Y.; Komaguchi, K.; Ohshita, J.; Harima, Y., Low bandgap polymers with benzodithiophene and bisthienylacrylonitrile units for photovoltaic applications. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (6), 1634-1641.
141. Moy, C. L.; Kaliappan, R.; McNeil, A. J., Aryl trihydroxyborate salts: thermally unstable species with unusual gelation abilities. *J. Org. Chem.* **2011**, *76* (20), 8501-7.
142. Jeon, S.; Park, S.; Nam, J.; Kang, Y.; Kim, J. M., Creating Patterned Conjugated Polymer Images Using Water-Compatible Reactive Inkjet Printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (3), 1813-8.
143. Kil Choi, M.; Lim Kim, H.; Hack Suh, D., Changes of fluorescence color in novel poly(azomethine) by the acidity variation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101* (2), 1228-1233.
144. Alstrup, J.; Norrman, K.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C., Lifetimes of organic photovoltaics: Design and synthesis of single oligomer molecules in order to study chemical degradation mechanisms. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (17), 2777-2792.
145. Mei, J.; Aitken, B. S.; Graham, K. R.; Wagener, K. B.; Reynolds, J. R., Regioregular Electroactive Polyolefins with Precisely Sequenced π -Conjugated Chromophores. *Macromolecules* **2010**, *43* (14), 5909-5913.

146. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F., Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science (New York, N. Y.)* **1992**, *258*, 5087.
147. Li, G.; Shrotriya, V.; Huang, J.; Yao, Y.; Moriarty, T.; Emery, K.; Yang, Y., High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (11), 864-868.
148. Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J., Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15* (10), 1617-1622.
149. Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M., A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. *Nat. Mater.* **2006**, *5* (3), 197-203.
150. Shaw, P. E.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W., Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). *Adv. Mater.* **2008**, *20* (18), 3516-3520.
151. Damiani, L. R.; Mansano, R. D., Deposition and Characterization of Indium-Tin Oxide Thin Films Deposited by RF Sputtering *ECS Trans.* **2007**, *9* (1), 251-258.
152. Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P., High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **2000**, *290* (5499), 2123-2126.
153. Li, X.; Smaal, W. T. T.; Kjellander, C.; van der Putten, B.; Gualandris, K.; Smits, E. C. P.; Anthony, J.; Broer, D. J.; Blom, P. W. M.; Genoe, J.; Gelinck, G., Charge transport in high-performance ink-jet printed single-droplet organic transistors based on a silylethynyl substituted pentacene/insulating polymer blend. *Org. Electron.* **2011**, *12* (8), 1319-1327.
154. Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S., Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38* (12), 1929-1940.
155. Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T., Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49* (18), 1210-1212.
156. Bisri, S. Z.; Takenobu, T.; Iwasa, Y., The pursuit of electrically-driven organic semiconductor lasers. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (16), 2827.
157. Dodabalapur, A., Organic and polymer transistors for electronics. *Mater. Today* **2006**, *9* (4), 24-30.
158. Sirringhaus, H., 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (9), 1319-35.

159. Gundlach, D. J.; Zhou, L.; Nichols, J. A.; Jackson, T. N.; Necliudov, P. V.; Shur, M. S., An experimental study of contact effects in organic thin film transistors. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100* (2), 024509.
160. Necliudov, P. V.; M. S. Shur, D. J. G.; Jackson, T. N., Contact resistance extraction in pentacene thin film transistors. *Solid-State Electron.* **2003**, *47*, 259-262.
161. Natali, D.; Fumagalli, L.; Sampietro, M., Modeling of organic thin film transistors: Effect of contact resistances. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101* (1), 014501.
162. Zaumseil, J.; Baldwin, K. W.; Rogers, J. A., Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93* (10), 6117-6124.

Conception, synthèse et intégration de chromophores silylés à faible bande interdite pour une stabilisation des dispositifs de l'électronique organique

Résumé : L'objectif de ce travail a été de stabiliser la couche active des cellules solaires organiques. En effet, celle-ci est constituée d'un donneur (D) et d'un accepteur d'électrons (A) et pour que les performances du dispositif soient optimales, une ségrégation de phase entre le donneur et l'accepteur doit être mise en place. Dans ce cas, la séparation et la collecte des charges sont idéales. Toutefois, cette nano-ségrégation de phase n'est généralement pas thermodynamiquement stable. A titre d'exemple, certains dérivés du fullerène lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'accepteur peuvent diffuser dans la couche pour former des microcristaux qui font chuter les rendements de conversion photovoltaïques. Il est donc nécessaire de stabiliser la morphologie de cette couche active. Très récemment, une stratégie de réticulation de la couche active a été développée par la communauté scientifique. Cette approche permet d'éviter la migration des espèces en créant un réseau A-A, D-A ou D-D. Dans ce contexte, nous avons tiré avantage des organosilices. Le réseau hybride tridimensionnel, issu de l'hydrolyse-polycondensation de précurseurs de silsesquioxanes, nous a permis d'aborder les trois approches. Dans un premier temps, la synthèse et l'étude des propriétés physicochimiques de donneurs et d'accepteurs silylés ont été réalisés. Dans un deuxième temps, ces précurseurs ont été introduits au sein de cellules solaires qui n'ont pas montré les performances ni les stabilités attendues après mise en place du réseau hybride. Finalement, le donneur silylé a été valorisé en tant que transistors à effet de champ qui montrent des performances intéressantes et des stabilités thermiques exceptionnelles. En outre, ces derniers offrent la possibilité d'être immergés dans différents solvants.

Design, synthesis and integration of low band gap silylated chromophores for the stabilization of organic electronics devices

Abstract : The objective of this work was to stabilize the active layer of organic solar cells. Indeed, the latter is constituted by an electron donor (D) and an electron acceptor (A). To obtain optimized performances, a phase segregation between the donor and the acceptor need to be set-up. In this case, the charge separation and charge collection are ideal. However, this nanophase segregation is usually not thermodynamically stable. As an example, certain fullerene derivatives when used as an acceptor can diffuse into the layer to form microcrystals which cause photovoltaic conversion efficiencies to drop. It is therefore necessary to stabilize the morphology of this active layer. Very recently, a strategy of crosslinking has been developed by the scientific community. This approach avoids the migration of species by creating an A-A, D-A or D-D network. In this context, we took advantage of organosilicas. The three-dimensional hybrid network, resulting from the hydrolysis-polycondensation of silsesquioxane precursors, allowed us to envisage the three approaches. In a first step, the syntheses and studies of the physicochemical properties of silylated donors and acceptors were carried out. In a second step, these precursors were introduced into solar cells which did not show the performances and the expected stabilities after the hybrid network was formed. Finally, the silylated donor has been exploited in field effect transistors which show interesting performances and exceptional thermal stabilities. In addition, the latter offer the possibility of being immersed in various solvents.