Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 406

Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Equipe NASCO

Dipyrrométhènes métallés (Co,Ni,Cu) et dipyrannilidènes: de nouveaux matériaux organiques pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire

Par Vincent Barth

Thèse de doctorat de chimie moléculaire

Dirigée par Dr. Denis Fichou

Présentée et soutenue publiquement le 19/09/2014

Devant un jury composé de :

Dr. Jean Roncali, rapporteur

Dr. Christine Videlot-Ackermann, rapporteur

Dr. Bernhard Witulski, examinateur

Pr. Serge Thorimbert, examinateur

Dr. Denis Fichou, directeur de thèse

Dr. Ludovic Tortech, encadrant

Table des matières

$$Ego = \frac{1}{Knowledge}$$

Albert Einstein

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Denis Fichou pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir permis de réaliser cette thèse sur une thématique qui me passionne. Je tiens à le remercier de son soutien tout au long de mon travail et de ses nombreux conseils.

Je souhaite également remercié Ludovic Tortech, pour m'avoir encadré tout au long de ces trois années, de m'avoir initié aux équipements de fabrication et de caractérisation photovoltaïques. Je lui suis très reconnaissant pour sa présence et l'autonomie qu'il m'a accordé durant tout ce travail.

Je remercie le Dr. Ackermann, le Dr. Roncali, le Dr. Witulski et le Pr. Thorimbert d'avoir participé à mon jury de thèse.

Travailler au sein de deux laboratoires m'a permis de voir beaucoup de monde et faire beaucoup de rencontres intéressantes. Je souhaite ainsi remercier Corinne Aubert d'avoir accepté de m'accueillir au sein de l'IPCM, et d'avoir toujours été là quand j'avais besoin d'elle. Je tiens également à remercier Serge Palacin de m'avoir permis de venir travailler dans les laboratoires du CEA.

Travailler à Jussieu m'a permis de découvrir énormément de chercheurs prêts à répondre à diverses questions et de nombreux autres doctorants. Je tiens à remercier particulièrement Marc Petit et Etienne Derat qui ont toujours été présents pour m'aider dans mon travail et me permettre d'avancer sur de nouvelles idées ou de nouvelles manip. Je souhaite aussi remercier Omar, pour toute l'aide qu'il m'a apporté et l'aide qu'il apporte au labo, ainsi que pour sa bonne humeur et sa gentillesse.

Côté doctorants, je tiens à remercier tous ceux avec qui j'ai pu échanger dans ce laboratoire MACO à l'UPMC. Je tiens ainsi à remercier particulièrement Guillaume qui m'a précédé sur une thématique similaire et qui a toujours été là pour m'aider ou me conseiller. Je remercie également Moslem pour m'avoir appris les astuces du photovoltaïque. Je souhaite également remercier Romain, Quentin et Qirong, avec qui j'ai partagé de nombreuses choses durant ce travail.

Côté UPMC, j'aimerai remercier tous ceux avec qui j'ai travaillé, ou avec qui j'ai pu aller boire un verre de temps à autre : Hugo, Mylène, Benoit, Sandrine, Marion et Alexandre, Frida, Coralie et Avassaya, et Djedje, Brendan et Simon. Je remercie également chaleureusement mes deux collègues

Cédric et Elise avec qui j'ai pu partager l'intégralité de ces trois années et plus de choses encore. Merci également à Vincent, David et Sara pour tous leurs conseils. Un grand merci aussi à Laeticia, Elise, Elodie ou Benjamin pour tous les moments conviviaux partagés.

Côté CEA, je souhaite remercier particulièrement l'équipe de Nick Barret, avec qui nous avons pu beaucoup discuter sciences ou autres autour d'un café ! Merci donc à Claire, Jelle, Sara, Bruno, Christophe ou Julien. Merci également à Marina, Jérémy, Sylvain et Yannick.

Je veux également remercier tous les membres du bureau ETT et de la SATT Lutech, qui m'ont accueilli pour que j'effectue ma mission doctorale de valorisation et d'ingénieur conseil à leur côté : Marie-Odile, Lise, Elodie, Isabelle, Delphine, Damien (merci pour tous vos conseils et merci de m'avoir permis de travailler à vos côté). Grâce à eux, j'ai pu comprendre l'importance de la maturation des projets de recherche et de l'importance des collaborations entre recherche académique et partenaires industriels.

J'aimerai également remercier tous mes amis pour leur soutien et leur aide pour tous les moments à Paris ou ailleurs !

Je ne peux pas finir ces remerciements sans parler de mes parents et de mon frère, qui ont toujours été à mes côtés et m'ont toujours soutenu. Leur présence, tout au long de ces trois années a été très importante et aucune parole n'est suffisante pour leur exprimer ma gratitude. Enfin, je veux également remercier Capucine, qui m'a apporté tout ce dont j'avais besoin en cette fin de thèse, et plus encore.

Table des matières

Introduction 1
Chapitre 1 3
Introduction aux notions de photovoltaïque organique et état de l'art 3
I. Conversion photovoltaïque dans des dispositifs photovoltaïques 4
I. 1. Définitions 4
I. 2. Architectures, processus physiques et grandeurs caractéristiques 15
I. 3. Les semi-conducteurs organiques 28
II. Optimisation du transfert des charges aux contacts électriques 41
II. 1. Contact SC/SC : améliorer le V_{OC} 41
II. 2. Contact métal/semi-conducteur : voie d'amélioration du J_{SC} 45
II. 3. Couches d'interface 48
III. Problématiques du projet de recherche 52
Bibliographie du chapitre 1 57
Chapitre 2 61
Synthèse de dipyrrométhènes métallés (Co, Ni , Cu) et de dipyrannylidènes 61
I. Dipyrrométhènes de Co, Ni et Cu 62
I. 1. Etat de l'art des synthèses de dipyrrométhènes 62
I. 2. Synthèses et caractérisations de complexes de dipyrrométhènes oligothiophènes 65
I. 3. Synthèses de complexes dipyrrométhènes dissymétriques 83
I. 3. Conclusion sur la pertinence des complexes de dipyrrométhènes 88
II. Les dipyrannylidènes 90
II. 1. Etat de l'art sur les dipyrannilidènes 90
I. 2. Synthèse : amélioration et optimisation du design moléculaire 98
II. 3. Analyses physico-chimiques des dipyrannilidènes et structures électroniques 101
II . 4. Intérêt de ces systèmes moléculaires 104
III. Conclusion 106
Bibliographie du chapitre 2 107
Chapitre 3 110
Etude en film mince et photovoltaïque de dipyrrométhènes métallés 110
I. Etude en AFM de films minces de bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) 111
I. 1. Etude en couche mince 112

I. 2. Etude en bulk hétérojonction avec le PCBM 115
I. 3. Etude photovoltaïque de BHJ de NiDiPy-T/PCBM 119
II. Etude en AFM de films minces de bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) 128
II. 1. Etude en couche mince 128
II. 2. Etude en bulk hétérojonction avec le PCBM 130
II. 3. Etude photovoltaïque de BHJ de NiDiPy-3T/PCBM 131
III. Discussion sur l'étude des complexes de nickel en film mince 134
IV. Conclusion 136
Bibliographie du chapitre 3 137
Chapitre 4 139
Etude en film mince et en couche d'interface anodique du DIPO-ϕ_4 139
I. Morphologie des couches de DIPO-ϕ_4 141
I. 1. Etude d'une couche de DIPO-ϕ_4 de 10 nm. 141
I. 2. Etude d'une bicouche de DIPO-ϕ_4 et de PEDOT:PSS 143
I. 3. Etude d'une couche de DIPO-ϕ_4 de 60 nm. 144
I. 4. Conclusion de l'étude en morphologie 146
II. Conduction des trous 146
II. 1. Film mince de DIPO-ϕ_4 en CS-AFM 146
II. 2. Corrélation entre courant et topographie. 147
II. 3. Conclusion de l'étude en CS-AFM 149
II. Etude de la couche de DIPO en spectroscopie d'électrons. 149
II. 1. Spectroscopie XPS et UPS 149
II. 2. Résultats préliminaires de la modification d'une anode « Indium Tin Oxyde » (ITO) par la molécule DIPO 152
II. 3. Conclusion de l'étude en synchrotron 161
III. Etude photovoltaïque avec le DIPO 162
IV. Conclusion 165
Bibliographie du chapitre 4 167
Conclusion générale 168
ANNEXE 171

Liste des abréviations

µw : micro-onde
C_{60} : Fullerène
CdTe : tellure de cadmium
CIGS : séléniure de cuivre d'indium et de galium
CN-MEH-PPV : 2-méthoxy-5-2'-ethyl-héxyloxy-1,4-phénylènevinylène et 2,5-dicyano-1,4-phénylènevinylène
CuPc : Phthalocyanine de cuivre
DCM : dichlorométhane
DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité
DIPO : Dipyrannylidène
DiPy : Dipyrrométhène
DSSC : « Dye Sensitized Solar Cell »
EQE : Rendement quantique externe
eV : électron volt
Fc : ferrocène
GaAs : arséniure de galium
H_2O : eau
HOMO : Plus haute orbitale occupée
hv : rayonnement électromagnétique
I : intensité
ITO : oxyde d'indium et d'étain
J : densité de courant
LUMO : Plus basse orbitale vacante
MDMO-PPV : Poly(2-méthoxy-5-(3'-7'-diméthyloctyloxy)-1,4-phénylènevinylène)
MLCT : Transfert de charge métal-ligand
OPV : photovoltaïque organique
P3HT : poly(3-hexyl thiophène)
PCBM : [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle
PCE : efficacité de conversion en puissance
PEDOT/PSS : Poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate)
PTCBI : :3,4,9,10-perylène bis-benzimidazole tetracarboxylique
PV : photovoltaïque
RMN : Résonance magnétique nucléaire
SCLC : courant limité par une charge d'espace
T : Thiophène
TA : température ambiante
THF : tétrahydrofurane
Tep : équivalent tonne pétrole
V : tension

Introduction

L'épuisement inéluctable des différentes ressources énergétiques nous contraint à explorer de nouvelles sources d'énergies. L'effet photovoltaïque découvert par Becquerel en 1839, qui permet la transformation de l'énergie solaire en électricité, est une des solutions.

Le développement du photovoltaïque a pris son essor dans les années 1960, avec l'obtention par les laboratoires Bell d'un rendement de conversion de 6 %.[1] Longtemps confiné au domaine de l'aérospatial ou à l'approvisionnement énergétique d'installations autonomes, le photovoltaïque s'est développé au cours de ces quinze dernières années comme une source d'énergie crédible dans le bouquet énergétique mondial. Le photovoltaïque organique fait partie des nouvelles filières, alternatives au silicium, mises au point au cours des deux dernières décennies.

Cette voie commence à trouver des débouchés pour des applications commerciales. L'utilisation de petites molécules, facile à produire et à purifier, a permis la création d'un catalogue de composés ayant des propriétés intéressantes pour le photovoltaïque. Parmi celles-ci, des complexes organométalliques ont montré des résultats prometteurs. Toutefois, l'utilisation de métaux rares et onéreux demeure une limitation. Le développement d'une nouvelle famille de complexes à base de métaux plus abondants, facilement synthétisable et modulable est donc d'un intérêt certain.[2,3]

De nombreuses études ont par ailleurs montré l'importance des phénomènes de transport de charge au sein de la cellule photovoltaïque. Afin d'améliorer les performances des dispositifs, de nombreux systèmes de couches d'interface ont été proposés, et trouver la bonne structure moléculaire pour améliorer les capacités de transfert de charges demeurent aujourd'hui un véritable défi.

Ce manuscrit s'inscrit dans le cadre d'un travail de thèse sur la synthèse d'une famille de complexes organométalliques à base de métaux de transition 3d, que nous avons intégrés dans des dispositifs photovoltaïques. L'ingénierie moléculaire a orienté les synthèses afin de tenter d'accroître les performances photovoltaïques. D'autre part, nous avons étudié les processus de transfert de charges consécutifs à l'insertion d'une couche de molécule organique, de la famille des dipyrannylidènes, entre la couche active et l'anode du dispositif photovoltaïque.

Nous présentons ici les trois années de travaux, de synthèse et de réalisation dispositifs photovoltaïques, qui ont conduit au développement d'une nouvelle famille de semi-conducteurs organométalliques photoactifs et à l'utilisation de dipyrannylidènes comme couche d'interface anodique.

(1) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **2004**, *25*, 676–677.
(2) Williams, G.; Sutty, S.; Klenkler, R.; Aziz, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *124*, 217–226.
(3) Bertrand, G. H. V.; Tortech, L.; Gandon, V.; Aubert, C.; Fichou, D. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8663–8666.

Chapitre 1

Introduction aux notions de photovoltaïque organique et état de l'art

I. Conversion photovoltaïque dans des dispositifs photovoltaïques

I. 1. Définitions

I. *1.1. L'énergie solaire*

En 2013, la consommation d'énergie dans le monde s'est élevée à plus de 13 milliards de tonnes équivalent pétrole. Aussi importante soit elle, il ne suffit que d'un peu plus d'une heure au soleil pour répondre à de tels besoins. L'énergie solaire, et en particulier la conversion photovoltaïque, est donc une solution légitime pour répondre aux besoins d'énergie présent et à venir.[1]

L'énergie que nous recevons du soleil est donc considérable, près de 1,75 × 10^{14} kJ par seconde à la surface de la Terre. Le rayonnement solaire n'est toutefois pas le même avant et après sa traversée de l'atmosphère : les nombreux gaz présents dans celle-ci vont ainsi atténuer différentes longueurs d'onde, notamment dans les infrarouges, et conduire à une diminution de la puissance incidente totale du rayonnement de 30% (figure I-1).

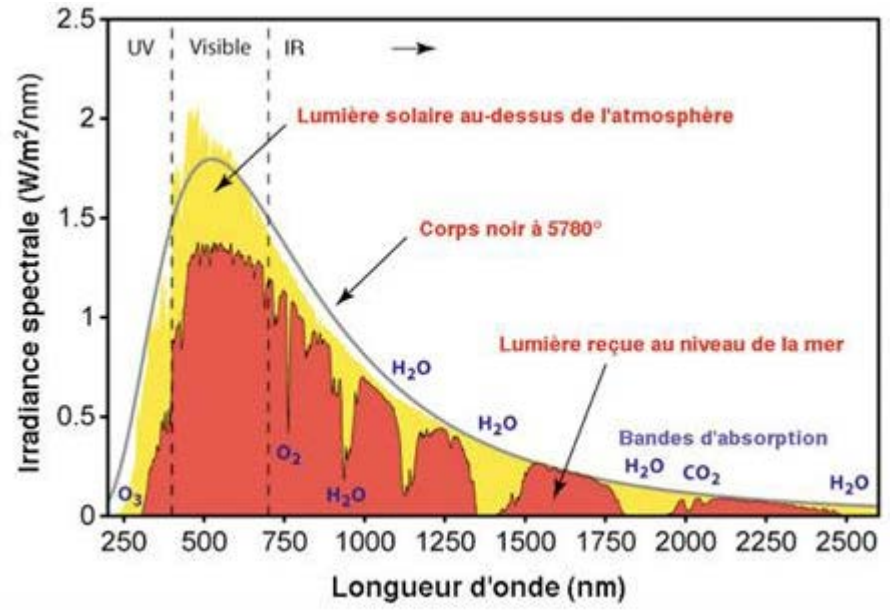


Figure I-1 : Spectre de l'irradiation solaire

Ainsi, lorsque le Soleil est au zénith, un jour de beau temps, le spectre solaire possède son maximum dans le rouge (Figure I-1) et sa puissance lumineuse est sensiblement de 1000 W.cm^{-2} (des variations apparaissent selon la latitude et la longitude). Pour pouvoir caractériser correctement ce

spectre n'importe où sur Terre, on utilise la donnée AM_x, appelée masse d'air. Elle se définit par l'expression : $AM_x = \frac{1}{cos(\theta)}$ (Figure I-2)

Par définition, la norme AM_0 correspond à la puissance du soleil hors atmosphère et lorsque le soleil dessine un angle de 48,2° par rapport au zénith la lumière incidente est dite $AM_{1.5}$ (Figure I-2). Ce nombre de masse d'air correspond à une puissance de 83,3 $mW.cm^{-2}$ hors atmosphère et de 100 $mW.cm^{-2}$ sur la surface terrestre en raison de la composante diffuse de la lumière qui s'additionne à la composante directe (rayonnement global). La grandeur AM est utilisée comme la condition standard afin de quantifier les performances des cellules solaires, et la référence à 100 mW/cm² est communément admise.

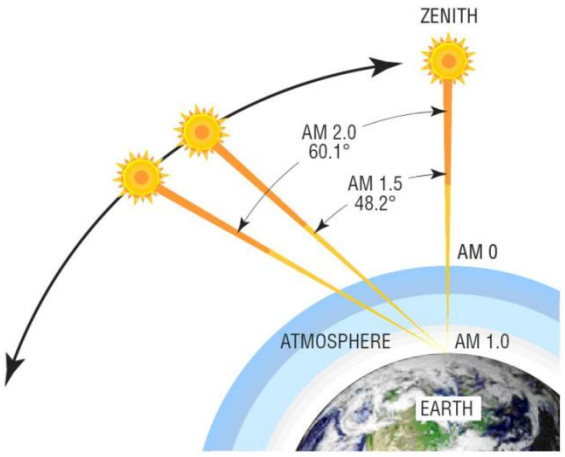


Figure I-2 : Définition de l'indice de masse d'air

I. *1. 2. La conversion photovoltaïque*

L'effet photovoltaïque est un effet photoélectrique qui fut découvert et présenté à l'Académie des Sciences en 1839 par Edmund Becquerel.[2] Einstein fut le premier à en proposer une explication en 1905[3], en introduisant le concept de particule de lumière, le photon (prix Nobel de physique 1921). Il faut pourtant attendre 1954, et le développement de dispositifs à haut rendement à base de silicium par les laboratoires Bell pour que l'industrie du photovoltaïque prenne son essor[4]. D'abord réservé au secteur spatial, les cellules solaires ont été progressivement utilisées dans des domaines de plus en plus variés (figure I-3).

Parmi les stratégies employées pour effectuer la conversion de l'énergie solaire en électricité on distingue plusieurs approches mettant en œuvre différents types de matériaux :

1. de nature inorganique
2. de nature organique
3. l'approche organique-inorganique.

Dans chacune de ces trois catégories, des sous-groupes apparaissent, variant selon leur conception ou leurs principaux éléments constitutifs.

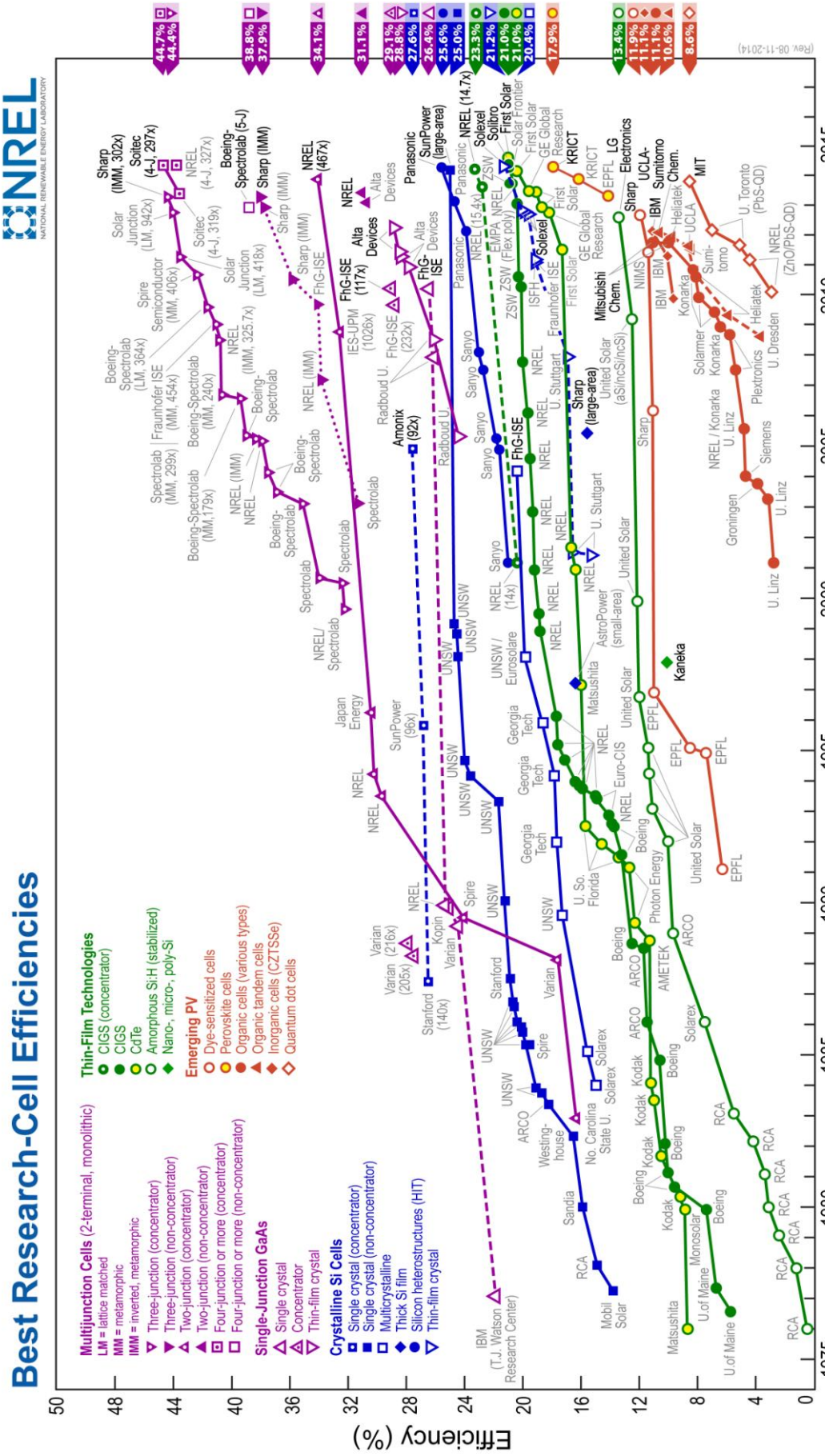


Figure I-3 : Rendements d'efficacités des dispositifs photovoltaïques sur les 40 dernières années (source NREL)

Dans la première catégorie, celle des cellules à base de matériaux inorganiques on distingue en premier lieu les cellules dites « silicium », Si. Les meilleures cellules à base de monocristaux de silicium atteignent aujourd'hui quasiment 25%[7] de rendement ce qui constitue la limite théorique. Les améliorations sont continuelles, grâce aux perfectionnements et à de nouvelles approches de conception (on notera que des cellules multicouches Si permettent d'atteindre plus de 40% de rendement), ainsi qu'à l'émulation entre les différentes filières de semi-conducteurs, comme l'organique.

La lecture de la Figure I-3 permet aisément d'appréhender l'efficacité des différentes technologies parmi lesquelles les cellules photovoltaïques à base de matériaux inorganiques sont les plus efficaces :

- *Les cellules multi-jonctions :* ce sont les dispositifs dits de « troisième génération ». Ils permettent d'obtenir les rendements record (> 40%), toutefois leurs utilisations restent aujourd'hui restreintes à des applications aérospatiales.

- *Les cellules silicium :* elles forment la grande majorité des modules photovoltaïques commerciaux. Les dispositifs sont composés de silicium soit monocristallin (r = 25%), soit polycristallin (r ≈ 12-18%), ou amorphe (r ≈ 6-12%). Cette technologie est cependant extrêmement énergivore en raison des procédés d'extraction et de purification du silicium[8].

- *Les cellules à base de chalcogénures :* basées sur le tellure ou le sulfure de cadmium (CdTe – CdSe). L'avantage de ces dispositifs se trouve dans leur coût de fabrication pour de bons rendements (jusqu'à 17%). Toutefois, la toxicité des composants et le transfert technologique demeurent un verrou technologique limitant leur développement.[8] Les cellules CIS et CIGS sont composées de séléniure de cuivre et d'indium pour les premières tandis que les secondes font également intervenir du gallium. Leur forte absorption combinée avec des rendements élevés (r ≈ 20%) ainsi que leur faible coût en font des matériaux prometteurs (Figure I-4).[8]

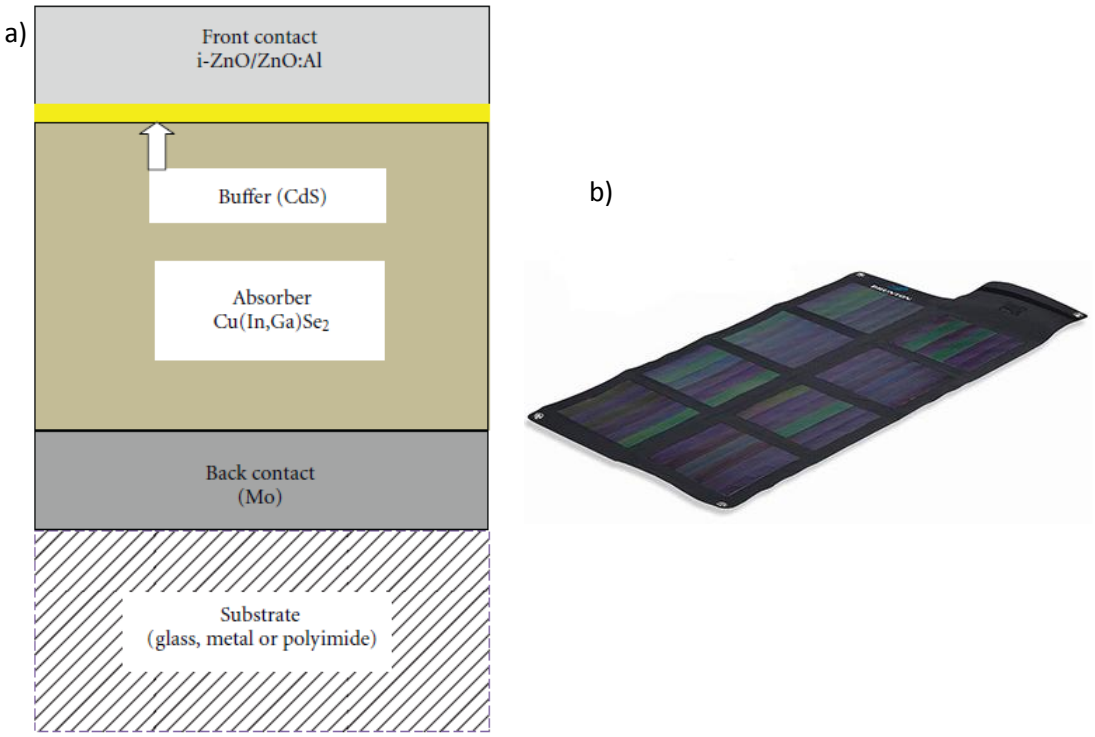
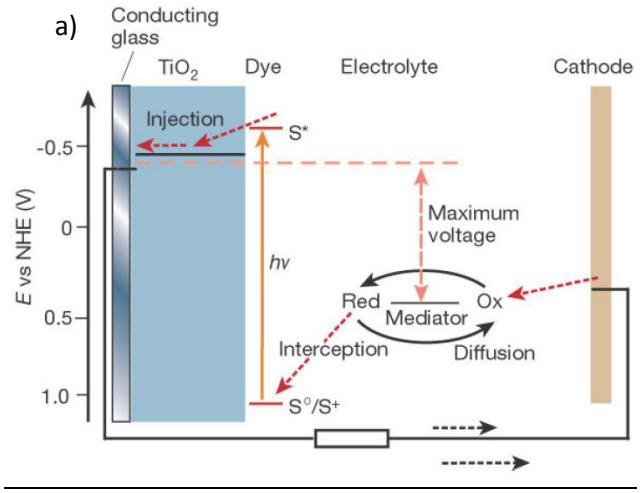


Figure I-4 : a) Schéma en coupe des différentes couches d'une cellule CIGS. b) Panneau solaire en CIGS commercial de la marque Brunton délivrant près de 26 W en utilisation

Depuis une trentaine d'années, en parallèle des technologies précédentes, s'est développé le photovoltaïque à base de matériaux organiques. Ils existent ainsi deux grandes familles de dispositifs :

- *Les cellules DSSC (ou cellules de Grätzel) :* ces dispositifs s'inspirant de la photosynthèse ont été développés au début des années 1990 par l'équipe du Pr. Grätzel à Lausanne[9] (Figure I-5). Ces cellules solaires fonctionnent grâce à un processus photoélectrochimique entre un colorant, un électrolyte et un oxyde semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane). La technologie DSSC est donc hybride inorganique-organique. Elles atteignent des rendements supérieurs à 12%, pour des coûts de fabrication raisonnables et une durée de vie d'une vingtaine d'années.[8] Récemment, l'utilisation de pérovskites en combinaison avec le dioxyde de titane ont permis d'obtenir des rendements de plus de 15%[10,11,12], créant par la même une nouvelle famille de cellules photovoltaïques.



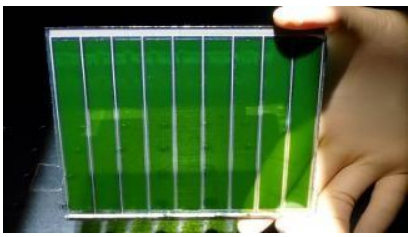
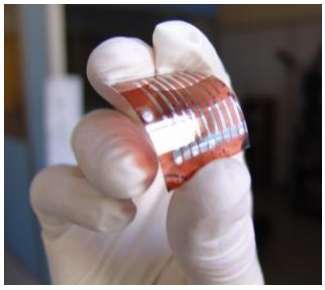
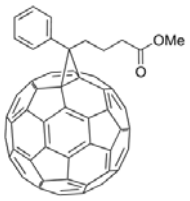


Figure I-5 : a) Schéma de principe d'une cellule DSSC avec électrolyte liquide (W. F. Su, NSRRC, 2006). b) Exemple d'une cellule DSSC réalisé à l'EPFL par l'équipe du Pr. Graetzel.

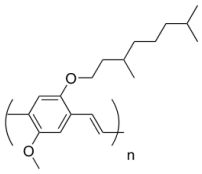
- *Les cellules solaires organiques :* elles trouvent leur place dans le développement de l'électronique organique, avec la technologie OLED et les transistors OFETs.[13,14,15] Ces nouvelles technologies permettent d'accéder à des procédés très simples à mettre en œuvre et peu onéreux d'utilisation. Le photovoltaïque organique a réellement pris son essor en 1986, lorsque Tang *et al.* réussissent pour la première fois à atteindre 1% de rendement avec une cellule solaire organique.[16] Cette performance, réalisée en utilisant un système donneur-accepteur bicouche à base de phtalocyanine de cuivre et du 3,4,8,10-pérylène tétracarboxylique bisbenzimidazole, ne fut pas dépassée, malgré de nombreux travaux, avant le début des années 2000. Mais depuis une dizaine d'année, l'amélioration des rendements s'est accélérée. Shaheen *et. al.* dépassent ainsi pour la première le seuil de 1% avec des travaux sur une hétérojonction en volume de PCBM et de MDMO-PPV (figure I-6) qui leur permettent d'obtenir un rendement de 2,5%.[17] Les rendements n'ont plus cessé de progresser depuis lors comme l'atteste les résultats publiés dans Progress in Photovoltaics: Research and Applications. [7,8,18-21] Aujourd'hui, Mitsubishi Chemical avec un PCE supérieur à 10% sur une cellule de 1 cm^2, ou Heliatek[20] avec un PCE record de 12% ont amené le photovoltaïque au porte de la commercialisation. D'un point de vue industriel, malgré des rendements toujours inférieurs par rapport aux autres technologies, l'organique présente des avantages certains comme la possibilité d'obtenir de larges modules flexibles avec des procédés à faible coût (Figure I-6). L'objectif industriel à atteindre correspond à une production de 1 $W.\$^{-1}.m^{-2}$.

a) b)





PCBM



MDMO-PPV

Figure I-6 : a) Exemple de cellule PV organique souple préparée au laboratoire. b) Représentation chimique du PCBM et du MDMO-PPV

L'ingénierie moléculaire permet de moduler relativement facilement les structures des molécules organiques et donc leurs propriétés. Les principaux défis à relever sont ainsi :

- D'obtenir un bon alignement énergétique entre les différentes couches
- D'avoir une bonne absorption des molécules dans le spectre solaire
- D'avoir une bonne mobilité de charges (cristallinité, organisation des films)
- D'obtenir des interfaces de bonne qualité

D'un point de vue général, la conversion photovoltaïque consiste en la création de charges électriques suite à l'excitation du matériau par un photon. Or, l'interaction d'un photon avec un électron ne permet un transfert d'énergie que si le niveau d'énergie final de l'électron correspond avec un niveau d'énergie autorisé. Les propriétés des semi-conducteurs en font en conséquence des candidats particulièrement adaptés (Figure I-7).

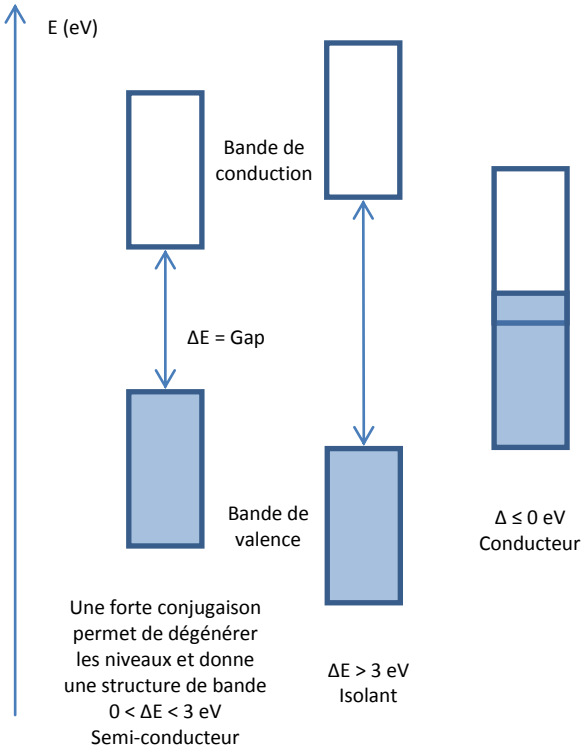


Figure I-7 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur, d'un isolant et d'un conducteur

I. *1. 3. Structure de bande*

Les niveaux énergétiques d'une double liaison C=C vont être déterminés par les positions de la HOMO (symétrie de type liante π) et de la LUMO (symétrie de type anti-liante π*). En itérant ce processus dans le cas de systèmes conjugués de grandes tailles, il y a encombrement des orbitales π et π*, ce qui se traduit par la formation d'une bande de valence (BV) et d'une bande de conduction (BC) et une diminution du gap énergétique (E_G) (figure I-8).

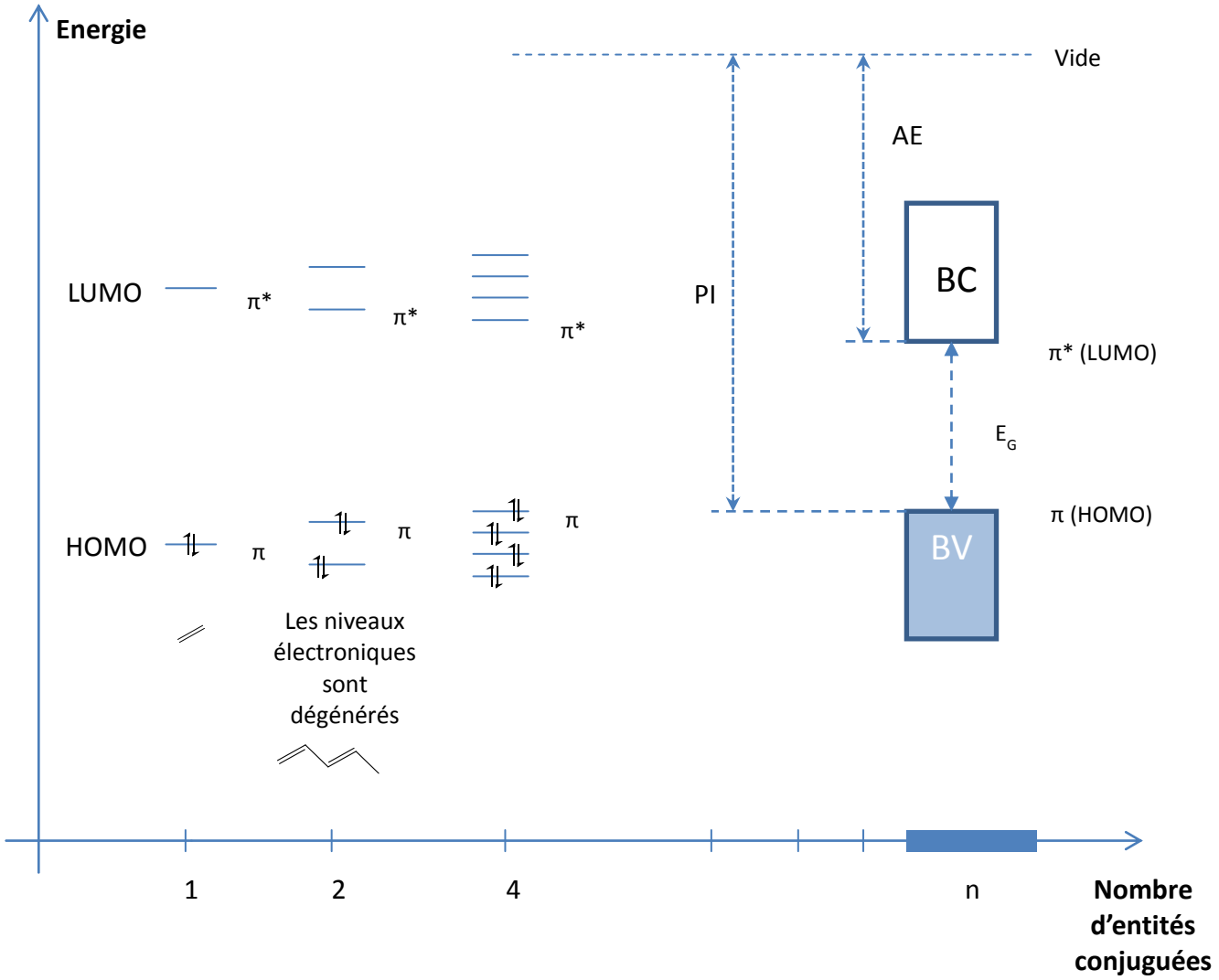


Figure I-8 : Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires π et π*. L'augmentation de la conjugaison amène à la création d'une BV et d'une BC

La direction des lobes des orbitales $2p_z$ étant normale au plan moléculaire, la délocalisation des électrons s'arrête lorsque le squelette carboné devient trop distendu. Le continuum d'orbitales π liantes (remplies d'électrons) est assimilable à la bande de valence d'un semi-conducteur, tandis que le continuum d'orbitales π^* antiliantes (vides d'électrons) correspond à la bande de conduction. Il est alors possible de définir le potentiel d'ionisation (PI), qui correspond à l'énergie à injecter au système pour arracher totalement un électron (par rapport au niveau du vide), et l'affinité électronique (AE), qui correspond à l'énergie nécessaire pour capturer un électron. Le gap énergétique E_G, égal à la différence entre AE et PI, définit ainsi les propriétés électriques et correspond à l'énergie nécessaire pour former une paire électron-trou (exciton).

Le contrôle de ce gap est donc l'un des enjeux majeurs de la chimie organique dans le domaine de la synthèse de matériaux pour l'électronique moléculaire. L'ingénierie moléculaire permet de répondre à ce défi, et cinq paramètres ont été identifiés pour contrôler les niveaux d'énergies HOMO et LUMO d'une molécule. Outre la conjugaison du système, sa rigidification[21] par l'emploi de ponts covalents ou de liaisons intra-moléculaires, sa planéité[22], l'ajout de groupements électro-donneurs[23] ou électro-accepteurs[24], ou l'existence d'interactions inter-moléculaires contribuent à la diminution du gap énergétique, ce qui permet d'absorber des longueurs d'ondes moins énergétiques.

I.*1.4. Origine et transport des charges*

Au sein d'un semi-conducteur organique, il existe un phénomène de « dopage » qui, par introduction d'une charge, va engendrer une déformation locale et l'apparition d'un niveau d'énergie à même d'accueillir un électron ou un trou. Il peut s'agir de l'appauvrissement en électron de la bande de valence, ce qui correspond à l'oxydation du système, ou de l'enrichissement de la bande de conduction, ce qui correspond à la réduction par introduction d'électrons.[25] Bien que tout matériau semi-organique soit intrinsèquement dopé en raison de l'existence d'impuretés[26], nous nous intéressons ici au dopage consécutif à une irradiation lumineuse, une injection de charges par contact électrique ou par introduction d'espèces chargées. L'ajout d'une charge dans un système conjugué implique une permutation des liaisons simples et doubles. Deux possibilités peuvent alors se présenter :

- si les structures chimiques sont équivalentes, on parle de système dégénéré. Le défaut, responsable du transport, est appelé soliton et est délocalisé sur l'ensemble de la chaine conjuguée et ne peut pas interagir avec un autre soliton. Un nouvel état électronique, indépendant, est ainsi créé dans le gap du semi-conducteur. Parmi les semi-conducteurs organiques, le polyacétylène est connu pour voir se créer des solitons.

- si le réseau moléculaire est déformé, le système est alors dit non-dégénéré. Il existe alors deux types de structures avec un état fondamental différent : la structure aromatique (la plus stable) et la structure quinoïdique. Le défaut est alors appelé polaron et résulte dans ce cas d'un piégeage de la charge électrique, suite à la déformation qui a été induite. Son extension spatiale est finie de l'ordre de quelques unités de conjugaison. Comme le

montre la figure I-9, deux polarons peuvent interagir et s'apparier pour former un bipolaron. Ce cas correspond à la majorité des semi-conducteurs organiques.

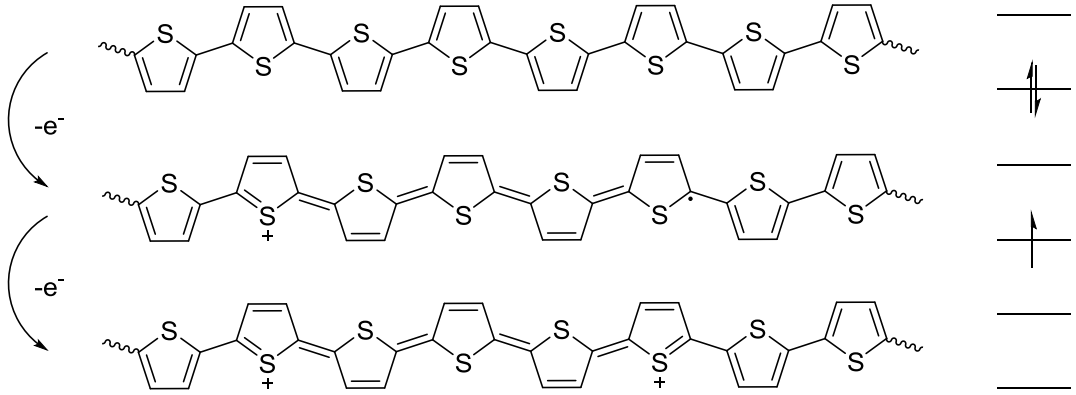


Figure I-9 : Exemple du dopage positif du polythiophène. Le système est dit non-dégénéré, les états électroniques supplémentaires sont des polarons

Quel que soit le défaut (solitons, polarons), le mécanisme de transport s'effectue par sauts ou « hopping »[27,28] entre unités conjuguées. Dans le cadre du photovoltaïque, la géométrie des orbitales $2p_z$ permet un transport intra- et inter-moléculaire (Figure I-9).

I. 2. Architectures, processus physiques et grandeurs caractéristiques

I. *2.1. Cellules photovoltaïques*

Une cellule photovoltaïque est un dispositif opto-électronique possédant une structure multicouche de semi-conducteurs organiques entre deux électrodes métalliques. La polarisation de ce composant permet alors la conduction de charges libres. Il existe deux types de jonctions dans un tel système :

- métal/semi-conducteur (M/SC)
- semi-conducteur de type n/semi-conducteur de type p

Pour comprendre le fonctionnement d'une telle jonction, il est nécessaire de définir certaines notions. Le travail de sortie d'un métal ϕ_m correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron vers l'infini. Elle se définit donc par la différence (équation 1) :

$$\phi_m = |E_{Vide} - E_{F,m}| = E_{F,m} \qquad (1)$$

avec E_{Vide} l'énergie du vide et $E_{F,m}$ l'énergie du niveau de Fermi du métal (énergie maximum des électrons à 0°C).

Le travail de sortie d'un semi-conducteur ϕ_{SC} est définit par la différence (équation 2) :

$$\phi_{SC} = |E_{Vide} - E_{F,SC}| = E_{F,SC} \qquad (2)$$

Avec $E_{F,SC}$ l'énergie du niveau de Fermi du semi-conducteur.

D'un point de vue général, le niveau de Fermi d'un semi-conducteur permet de le définir. En effet, si il est proche de la bande de valence, on parle de semi-conducteur de type p, tandis que si il est proche de la bande de conduction, on parle de semi-conducteur de type n.

a. Jonction métal/semi-conducteur

Les niveaux de Fermi d'un semi-conducteur et d'un métal mis en contact vont s'aligner, ce qui peut entrainer un déplacement du niveau du vide.[29,30] Toutefois, en première approximation, il est généralement admis que ce déplacement est nul ou du moins négligeable. La nature du contact ne va donc dépendre que de la position respective des niveaux de Fermi des deux matériaux, soient $E_{F,m}$ et $E_{F,SC}$, ou encore comme nous l'avons vu précédemment de ϕ_m et ϕ_{SC}.

Dans le cas d'un semi-conducteur de type p en contact avec un métal (une électrode par exemple), deux cas de figures peuvent se présenter.

- si $\phi_m > \phi_{SC,p}$, les électrons de la bande de valence du semi-conducteur (porteurs minoritaires) vont diffuser vers le métal jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Des charges positives apparaissent à l'interface du côté du semi-conducteur, où se crée une zone d'accumulation de trous. Celle-ci est toutefois limitée spatialement car il n'existe pas de barrière de potentiel entre les deux matériaux. Le contact est dit ohmique car le courant qui le traverse obéit à la loi d'Ohm pour une large gamme de tension. Au sein de la zone d'accumulations, les trous sont mobiles et constituent un réservoir de porteurs de charges pour la conduction du matériau (Figure I-10).

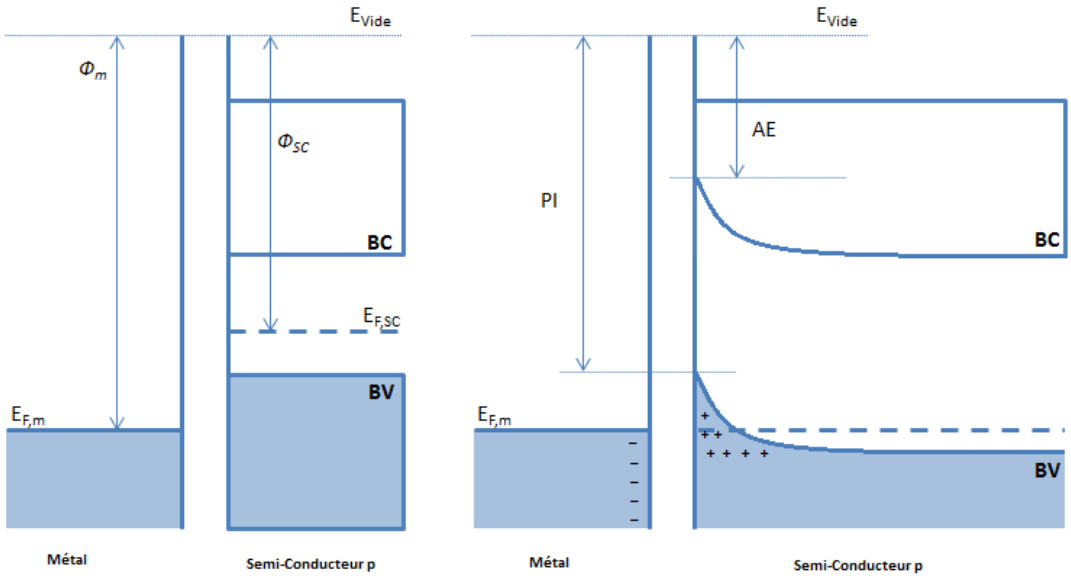


Figure I-10 : Contact électrique entre un métal et un semi-conducteur organique de type p. La jonction est de type ohmique : il n'existe aucune barrière de potentiel empêchant la diffusion des charges entre les deux matériaux.

- si $\phi_m < \phi_{SC,p}$, les électrons du métal glissent dans la bande de valence du semi-conducteur, tandis que des trous migrent dans le métal. La zone du semi-conducteur appauvrie en trous, ou de déplétion, ainsi formée est appelée zone de charge d'espace ; Son extension spatiale W est d'autant plus importante que la densité de porteurs de charges dans le semi-conducteur est inférieure à celle du métal de plusieurs ordres de grandeur.[31] Lorsque les niveaux de Fermi $E_{F,m}$ et $E_{F,SC}$ sont égalisés, il existe donc un champ électrique interne, dirigé du métal vers le semi-conducteur. Celui-ci s'oppose à la diffusion des trous, qui doivent passer une barrière de potentiel pour passer du semi-conducteur au métal. Le contact est dit rectifiant ou de type Schottky (Figure I-11)

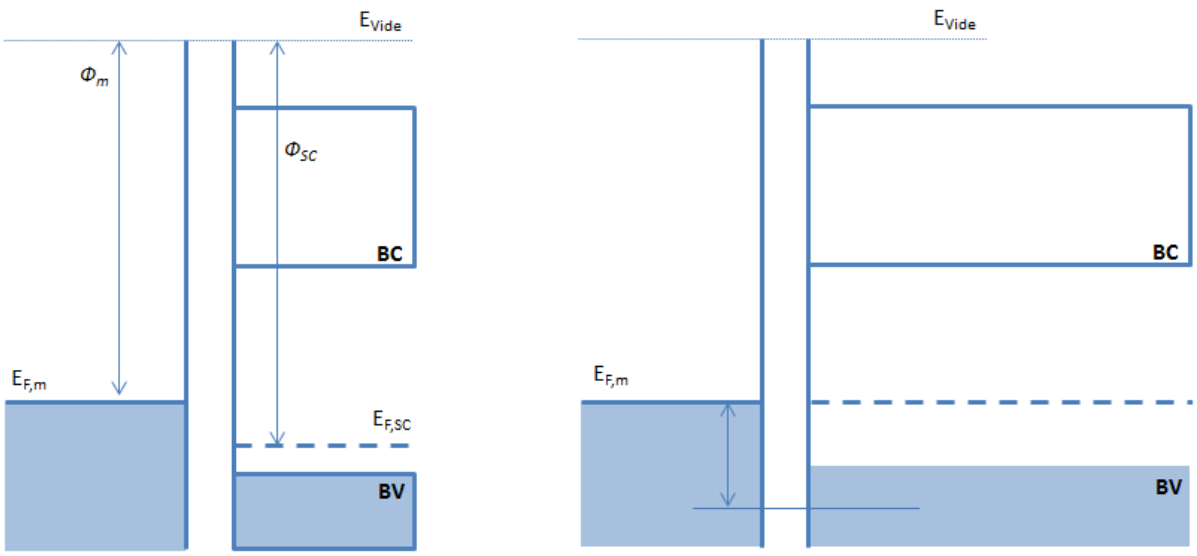


Figure I-11 : Contact électrique entre un métal et un semi-conducteur organique de type p. La jonction est de type Schottky : une zone de charge d'espace se crée dans le semi-conducteur, des barrières de potentiel $\Delta E_{m,SC}$ et eV_d se créent.

$\Delta E_{m,SC}$ (équation 3) :

$$\Delta E_{m,SC} = (Eg + AE_{SC}) - \phi_m \qquad (3)$$

La barrière pour les trous du semi-conducteur est quant à elle définit par (équation 4) :

$$e \times V_d = \phi_{SC,p} - \phi_m \qquad (4)$$

De façon équivalente, il est possible d'obtenir avec un semi-conducteur de type n un contact ohmique et un contact de type Schottky lorsque les conditions $\phi_m < \phi_{SC,n}$ et $\phi_m > \phi_{SC,n}$ sont respectées.

b. Jonction semi-conducteur/semi-conducteur

Comme dans le cas des jonctions métal/semi-conducteur, la mise en contact de deux semi-conducteurs, de dopage différent, provoque l'alignement de leur niveau de Fermi, créant une zone de déplétion de largeur W à leur interface. Les électrons du semi-conducteur de type n vont ainsi diffuser vers le type p tandis que les trous vont effectuer le parcours inverse. Chaque semi-conducteur va ainsi voir sa population de porteurs de charges majoritaires diminuer sous l'effet de ces courants de diffusion. Le champ électrique interne résultant (E_{bi}) se dirige du semi-conducteur de type n vers le semi-conducteur de type p, et conformément au principe de Lenz-Farraday va

s'opposer à la diffusion des porteurs de charges majoritaires de chacun des matériaux. La barrière de potentiel à franchir pour ceux-ci est alors définit par la différence (équation 5) :

$$eV_{bi} = \phi_{SC,p} - \phi_{SC,n} \qquad (5)$$

Dans le cadre du photovoltaïque, ce champ interne E_{bi} joue un rôle primordial puisque c'est sous son effet que les excitons photogénérés vont pouvoir se dissocier. Il est intrinsèque au couple de semi-conducteurs p/n, et n'existe qu'à l'interface. Pour obtenir un courant à partir de cette jonction, il est donc nécessaire d'appliquer une tension V_{app} pour moduler la barrière de potentiel.

Une polarisation positive (V_{app} > 0 V) abaisse la hauteur de la barrière de potentiel et facilite donc la diffusion des porteurs de charges majoritaires. Une polarisation négative (V_{app} < 0 V) va au contraire augmenter cette barrière, et rendre le déplacement des porteurs de charges majoritaires impossible. Le courant de diffusion va donc s'annuler, et seul un courant de dérive (porteurs de charges minoritaires) pourra être mesuré (Figure I-12).

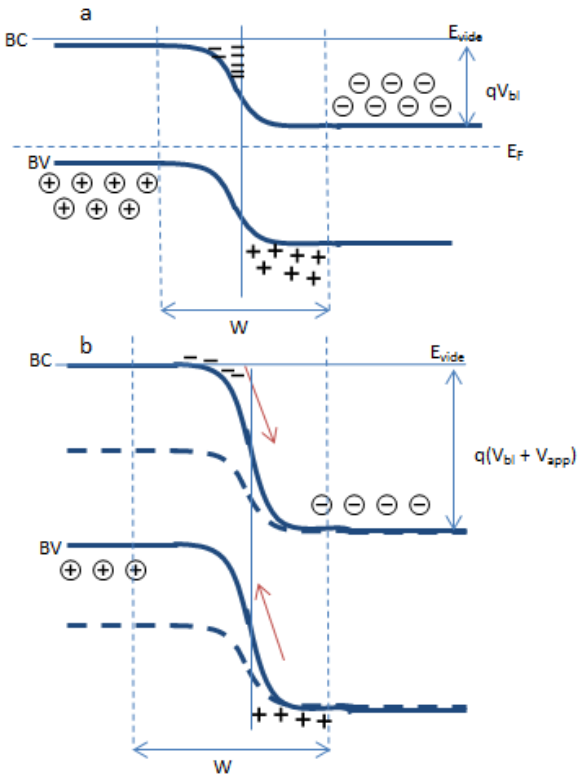


Figure I-12 : Jonction p/n formée de deux semi-conducteurs de dopages opposés. a) Jonction à l'équilibre suite à l'alignement des niveaux de Fermi. Il n'y a pas de courant. b) Jonction sous polarisation inverse (V_{app} < 0 V). Les courants de dérive dominent et proviennent des porteurs de charges minoritaires. Le courant est faible. c) Jonction sous polarisation directe (Va_{pp} > 0 V). Les courants de diffusion dominent et proviennent des porteurs de charges majoritaires.

L'architecture d'une cellule solaire organique est relativement simple et s'organise sous la forme d'un empilement de couches métalliques et organique(s). Cette dernière, couche mince de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur, est en sandwich entre une anode semi-transparente (usuellement Indium Tin Oxyde) et d'une cathode métallique (usuellement en aluminium).

I. 2. 3. Architectures de dispositifs organiques

Il est possible de définir trois grands types d'architectures pour ce type de dispositifs, caractérisées par la composition et la structure de la couche centrale (dite couche active), qui déterminent le mode de fonctionnement.

a. Cellule de type Schottky

Les cellules de type Schottky possèdent l'architecture la plus simple :

{Métal(ohmique)/semi-conducteur (type p ou n)/Métal (rectifiant)}

En les mettant sous éclairement du côté rectifiant, il est possible de caractériser trois processus de base de l'effet photovoltaïque (figure I-13) :

- 1. La photogénération d'excitons au sein de la zone de déplétion pour un rayonnement d'énergie hv > E_G. Ces excitons vont être dissociés par le champ interne V_{bi}.
- 2. La photogénération d'excitons au sein du semi-conducteur organique. Seuls les excitons qui atteignent la zone de déplétion seront dissociés.
- 3. Les charges créées par la dissociation des excitons diffusent ensuite et rejoignent leur électrode respective où elles sont collectées.

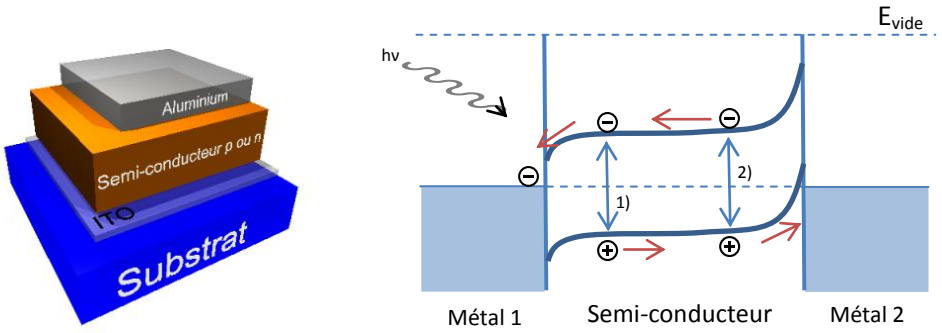


Figure I-13 : Cellule de type Schottky. a) Architecture du dispositif. b) Processus physiques impliqués dans l'effet PV dans le cas d'un semi-conducteur

Ce type de cellule peut être obtenu en utilisant de petites molécules comme les mérocyanines[32] ou les phtalocyanines[33] de cuivre, ou bien des polymères comme le polythiophène[34] ou le poly(para-phénylène vinylène)[35]. Les rendements obtenus avec de tels dispositifs restent toutefois limités du fait de la faible mobilité des charges au sein de la couche organique, et de la présence d'impuretés (iode, eau, oxygène).[36,37] En outre, si l'exciton est créé à proximité de l'interface ohmique, il doit diffuser jusqu'à la contre-électrode pour être dissocié. Or, comme la longueur de diffusion excitonique est typiquement de l'ordre de 5-20 nm dans des matériaux amorphes, le taux de recombinaison est très important.[17,38-41]

Le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque peut être décrit en cinq étapes (Figure I-14) :

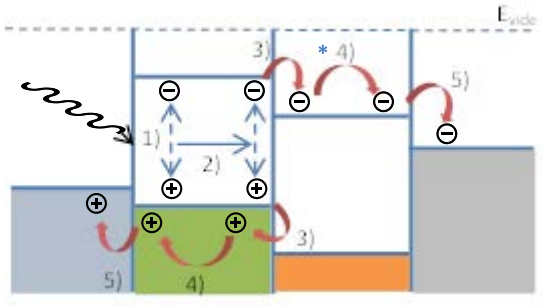


Figure I-14 : Mécanisme impliqué dans la conversion photovoltaïque dans un tel dispositif (donneur-accepteur)

1. Etape 1. Absorption de photons et formations d'excitons : tout photon incident avec une énergie hv supérieure au gap des semi-conducteurs de la couche active sera absorbé. Ce processus est particulièrement efficace dans l'organique du fait de coefficients d'extinctions molaires ε_0 très élevés. L'énergie du photon permet le passage d'un électron de la HOMO vers la LUMO du matériau. La paire électron-trou formée, appelée exciton de Frenkel, est fortement liée par une interaction coulombienne d'une énergie de quelques eV.[42] La distance entre les deux charges est alors très faible, de l'échelle de la molécule ou d'une unité monomérique. Ces excitons ont une durée de vie très limitée, de l'ordre de la nanoseconde, et peuvent se recombiner selon différents processus radiatifs (fluorescence ou phosphorescence) ou non-radiatifs (chaleur) (Figure I-15).

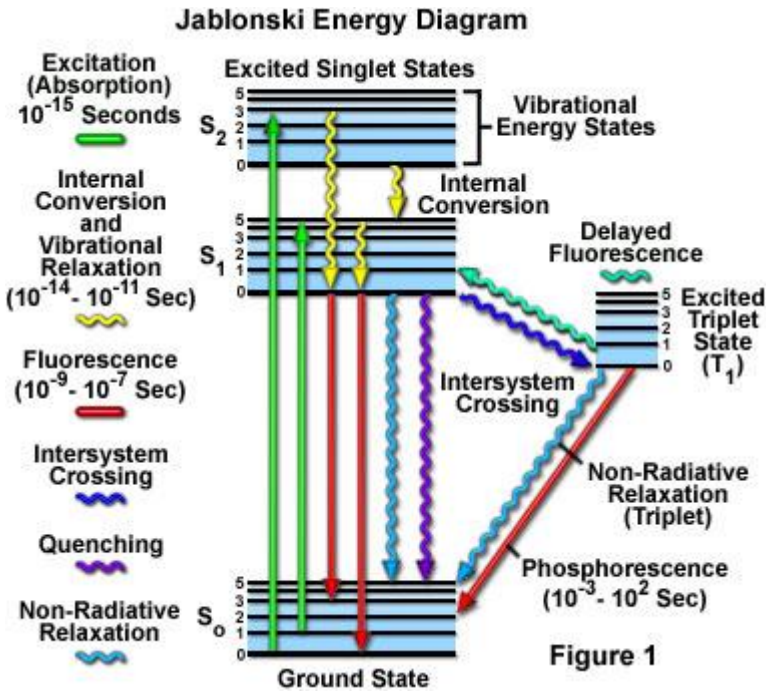


Figure I-15 : Diagramme de Jablonski, interaction de la lumière avec la matière (http://www.micro.magnet.fsu.edu)

2. Etape 2. Diffusion des excitons : de nature anisotrope, les excitons ne vont pas tous diffuser, comme il serait souhaitable vers l'interface donneur-accepteur, et ne participent donc pas au processus photovoltaïque. En outre, la présence de site de piégeage au sein du matériau (impureté, rupture de conjugaison) ou la recombinaison de façon géminée (recombinaison mono-moléculaire de deux charges opposées de l'ordre de la femto-seconde) limitent d'autant plus le nombre d'excitons efficaces. La diffusion peut toutefois être favorisée au sein d'un matériau hautement organisé, ce qui augmente leur longueur de diffusion.[41,43,44]

3. Etape 3. Dissociation des excitons : ce processus prend place au niveau de l'interface donneur-accepteur, où l'existence du champ interne V_{bi} permet la dissociation de l'exciton. Il est nécessaire pour que la différence d'énergie entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur respecte la condition suivante (équation 6) :

$$PI(D) - AE(A) > E_{EX} \qquad (6)$$

Lors de la dissociation d'un exciton du type p, un électron peut ainsi être transféré de la LUMO du type p vers celle du type n tandis que le trou reste dans la HOMO du donneur. Des polarons négatifs et positifs (liés auparavant en paires géminées) sont créés dans les matériaux que l'on peut appeler donneur et accepteur. La dissociation

des excitons du type n s'effectue de manière quasi-similaire. Le coefficient d'extinction molaire du donneur étant en général beaucoup plus important que celui de l'accepteur, ce dernier est toutefois négligé dans la majorité des cas.

4. Etape 4. Transport des charges : les charges libres diffusent jusqu'à leur électrode respective par un mécanisme de « saut ». Ce mécanisme est d'autant plus efficace que le transport des charges (i.e. leur mobilité de porteur majoritaire) dans les deux matériaux est équilibré, ce qui n'est malheureusement peu le cas. Ce mécanisme peut en outre être affecté par l'existence de défaut au sein du matériau.[45,46,47]

5. Etape 5. Collecte des charges : celle-ci devrait en théorie être parfaite en raison du contact ohmique entre les semi-conducteurs et le métal. En réalité, des phénomènes de recombinaison bi-moléculaires et l'existence de site de piégeage au niveau des électrodes limitent également l'efficacité de cette étape.

b. Cellule à hétérojonction en bicouche

Le transfert d'électrons photo-induits ultra-rapide entre deux semi-conducteurs, découvert par Heeger *et. al.* en 1992[37], ouvre la voie au développement de dispositifs photovoltaïques plus efficaces.[39,48,49,50] L'utilisation d'une hétérojonction p-n pour le photovoltaïque s'est ainsi répandue, notamment en utilisant une architecture bicouche (Figure I-16). Dans ce type de configuration, l'interface entre les deux semi-conducteurs s'établit dans un plan. La structure peut donc s'écrire : {anode/semi-conducteur p/semi-conducteur n/cathode}.

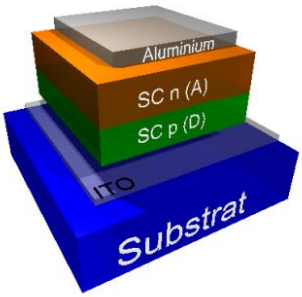


Figure I-16 : Dispositifs photovoltaïques organiques à base d'hétérojonction donneur-accepteur de type bicouche.

L'inconvénient des cellules solaires à hétérojonction bicouche réside dans le faible pourcentage d'excitons photogénérés à effectivement atteindre l'interface donneur-accepteur pour y être dissociés. En effet, la longueur de diffusion des excitons est en général bien inférieur à l'épaisseur de la couche organique active, nécessaire pour correctement absorber la lumière. Les rendements des cellules bicouches restent donc en générale inférieures à 2 %. Toutefois, dans le cas de films organiques hautement hiérarchisés, les rendements peuvent dépasser les 5 %.

L'utilisation de l'architecture bicouche dans des cellules tandems s'est également avérée judicieuse avec des rendements supérieurs à 10 %.[20]

c. Cellules à hétérojonction volumique

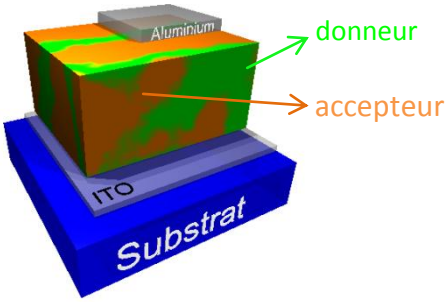


Figure I-17 : Dispositifs photovoltaïques organiques à base d'hétérojonction en volume p/n. Architecture de la cellule de type hétérojonction en volume.

Les cellules à hétérojonctions volumiques permettent de considérablement augmenter le nombre d'excitons efficaces, c'est-à-dire le nombre d'excitons capables d'atteindre une interface p-n, en multipliant ces dernières (Figure I-17). Ce type d'architecture, déjà appliqué dans d'autres applications optoélectroniques, est utilisé avec succès par Heeger et Yu en 1995.[51] En utilisant un réseau interpénétré de MEH-PPV et de fullerène (C_{60} ou PCBM), ils ont ainsi obtenu des rendements proches de 3% en lumière monochromatique (le PCE sous AM 1,5 devait surement être inférieur à 1% mais n'a pas été mesuré dans la publication), ouvrant la voie à ce type d'architecture dont les rendements ne cessent d'augmenter depuis. L'association d'un polymère semi-conducteurs de type p avec un dérivé de fullerène de type n s'est ainsi révélée efficace, d'abord avec des dérivés du poly(para-phénylène-vinylène), puis avec des dérivés de polythiophènes. L'utilisation du désormais célèbre couple (P3HT:PCBM) a permis d'obtenir des rendements de plus de 6%.[52,53] Les performances continuent encore d'augmenter aujourd'hui, notamment grâce à l'utilisation de polymères à faibles gaps, cependant, la vitesse de progression est moins importante ces dernières années.

La rivalité entre la filière polymère (Solarmer, Belectric) et les petites molécules (Heliatek, Mitsubishi Chemical) continue de tirer les rendements de la filière organique vers le haut. La voie polymère permet à priori une mise en forme sur une grande surface par voie liquide plus facile (procédé roll to roll), et obtient de meilleures rendements sur des cellules classiques. Néanmoins, la synthèse des polymères demeure plus difficile au niveau de la purification, de la conception de procédé sur gros volume et de la reproductibilité. La voie petite molécule permet de d'atteindre de haut degré de cristallinité des couches actives, avec des voies de synthèses plus faciles et plus diversifiées.[54] Néanmoins, elle demande en règle générale des installations lourdes et couteuses (Heliatek). Les performances rapportées sont ainsi souvent atteintes sur des cellules de très petites dimensions, et/ou des structures complexes (cellules tandems).

I. *2. 4. Grandeurs caractéristiques*

La figure I-18 représente l'allure des caractéristiques courant-tension *I-V* obtenues sur des modules photovoltaïques dans l'obscurité et sous irradiation lumineuse.

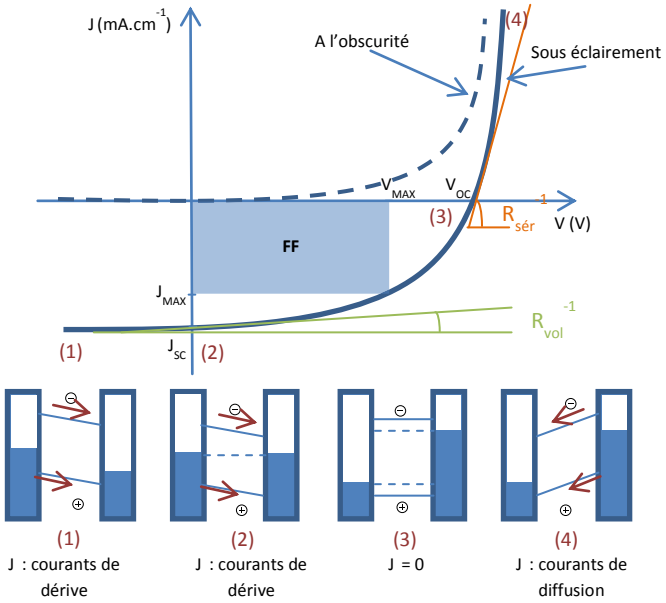


Figure I-18 : Caractéristiques *I-V* d'une cellule solaire à l'obscurité (trait pointillé) ou sous irradiation (trait plein Les diagrammes énergétiques en bas de figure représentent les différentes contributions des courants de dérives et de diffusion en fonction de la tension

Dans l'obscurité (courbe en trait pointillé), la caractéristique *I-V* obtenue sur des dispositifs photovoltaïques possède le profil rectifiant d'une diode. Il y a alors compétition entre les courants de

diffusion (porteurs de charges majoritaires) et les courants de dérive (porteurs de charges minoritaires), qui varient en fonction de la valeur de la tension aux bornes du dispositif. Lorsque V > $V_{bi,}$ le courant provient des porteurs de charges majoritaires. Son intensité est alors élevée car la barrière de potentiel interne est plus faible. Quand V = V_{bi}, le courant est nul. Si V < V_{bi}, le courant vient des porteurs de charges minoritaires. Son intensité est alors très faible. La diode est donc dite passante ou bloquante et suit une équation de type Schokley (équation 7) :

$$I_d = I_S\left(exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1\right) \qquad (7)$$

Avec I_S le courant de saturation sous polarisation inverse et n le facteur d'idéalité de la diode.

Sous éclairement, les charges libres issues de la dissociation des excitons photogénérés viennent peupler les bandes de valence et les bandes de conduction des semi-conducteurs et vont s'additionner aux porteurs de charges minoritaires. Ces charges libres vont donc participer aux courants, comme le montrent les schémas de la Figure I-12. Lorsque 0 < V < V_{bi} , le courant est non nul et respecte l'équation 8 :

$$I_d = I_S\left(exp\left(\frac{eV}{nkT}\right) - 1\right) - I_{ph} \qquad (8)$$

où I_{ph} le courant provenant des porteurs de charges photogénérés. La caractéristique *I-V* laisse apparaître un décalage dans le quatrième cadran (en bas à droite), qui correspond à la puissance générée par le dispositif. Il est alors possible de caractériser cette courbe par différents paramètres[55] :

- **La tension en circuit ouvert V_{OC} :** c'est le photo-voltage maximum mesurable dans une cellule solaire. Il dépend principalement des matériaux organiques utilisés et de leurs orbitales. Sa valeur est corrélée à la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur. Cependant, le V_{OC} est aussi dépendant des phénomènes de recombinaison de charges, qui le limitent.

- **Le courant de court-circuit J_{SC} :** c'est le photo-courant maximum qui peut être obtenu dans une cellule solaire. Il dépend du nombre de photons absorbés qui peuvent être efficacement exploités sans qu'il y ait de phénomène de saturation. Le J_{SC} peut aussi dépendre de l'épaisseur de la cellule, et de la plage d'absorption. Les propriétés de transport de charges des matériaux jouent aussi un rôle important pour obtenir un haut J_{SC}.

- **Le facteur de forme FF (Fill Factor) :** ce paramètre permet de décrire la qualité de la cellule photovoltaïque. Il est déterminé par les porteurs de charges photogénérés et par la fraction de ceux-ci à atteindre véritablement les électrodes. Il est défini par la formule suivante (équation 9) :

$$FF = \frac{V_{MAX} \times J_{MAX}}{V_{OC} \times J_{SC}} \qquad (9)$$

En fait, le FF dépend de la compétition existante entre les phénomènes de recombinaison et les procédés de transport de charges. De plus, les résistances de série influencent de façon importante le FF et doivent donc être minimisées.

L'efficacité d'une cellule photovoltaïque peut être mesurée à chaque longueur d'onde incidente. C'est ce que l'on appelle le rendement quantique externe EQE, défini par la formule (équation 10) :

$$EQE = \frac{J_{SC}(\lambda) \times h \times c}{P_{inc}(\lambda) \times q \times \lambda} \qquad (10)$$

avec h la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide, q la charge de l'électron, λ la longueur d'onde étudiée et P_{inc} la puissance lumineuse incidente.

L'efficacité globale de la cellule est quant à elle mesurée par le rendement de conversion PCE (Power Conversion Efficiency), défini par la formule (équation 11):

$$PCE = \frac{P_{max}}{P_{inc}} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{inc}} \qquad (11)$$

Enfin, deux derniers paramètres peuvent être pris en compte pour déterminer la qualité d'une cellule PV. Il s'agit de la résistance en série et de la résistance en parallèle que l'on peut mesurer sur le graphe de la Figure I-18 en mesurant la pente de la courbe pour I = 0 A et V = 0 V. Ces

deux résistances jouent un rôle direct dans le bon fonctionnement de la cellule en influant sur la valeur du FF, et en modifiant la valeur du V_{OC} et du J_{SC} (figure I-19).

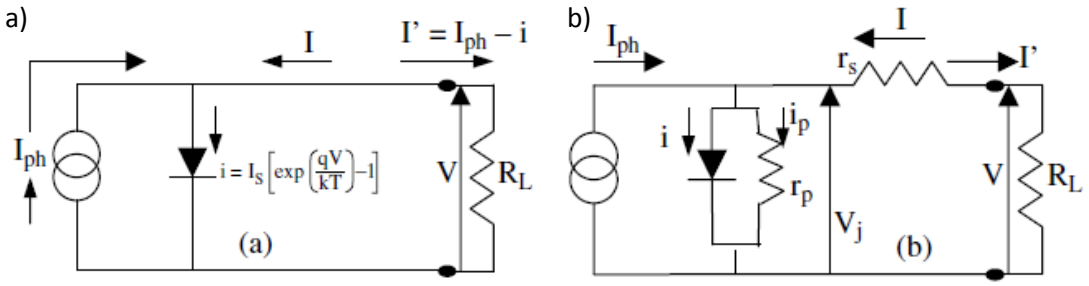


Figure I-19 : Représentation du circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque dans le cas a) idéal, b) réel simplifié. Il faut donc maximiser la résistance parallèle et minimiser la résistance en série.

I. 3. Les semi-conducteurs organiques

La structure électronique d'un semi-conducteur organique est basée sur la conjugaison des électrons π. On dit d'un système organique qu'il est conjugué lorsqu'il y a alternance de liaisons C-C simples-doubles, ce qui permet une grande délocalisation électronique. Une liaison simple est formée par une liaison σ, qui correspond au recouvrement de deux orbitales sp2, tandis qu'une liaison double est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π, qui correspond au recouvrement de deux orbitales p. Les électrons π étant plus mobiles que les électrons σ, les liaisons π sont délocalisables dans un système conjugué. Ces systèmes sont souvent dotés de toutes les caractéristiques électroniques essentielles des matériaux organiques: l'absorption et l'émission de la lumière, la génération et le transport de charges.

Il existe deux grandes familles de semi-conducteurs organiques : les polymères et les petites molécules. Un polymère est une macromolécule formée par la répétition d'une ou plusieurs unités (monomère), et donc de poids moléculaires élevés. Une couche mince de polymère, obtenue par voie liquide, possède un caractère amorphe ou semi-cristallin. Les polymères utilisés dans des dispositifs électroniques organiques actuels se composent de combinaisons d'unités de monomères de thiophènes[56,57], pyrrole[58,59], phénylène[60,61], fluorène[62] ou encore de carbazole[63].

Les petites molécules sont de faible poids moléculaire et peuvent-être déposées en phase liquide ou gaz. Leur synthèse et leur purification présentent l'avantage d'être plus faciles à mettre en œuvre que les polymères, et leur structure peut être parfaitement définie.

I. *3. 1. Les petites molécules*

D'un point de vue chimiste, le défi consiste en la détermination de la structure (et sa synthèse) permettant de réunir tous les critères idéaux pour l'optimum de la conversion de l'énergie solaire. Parmi ces critères on peut noter, l'absorbance, le juste positionnement énergétique ou encore une bonne mobilité des porteurs majoritaires ; La simplicité de réaction et l'accessibilité à des rendements élevés (>80%) sont également importants.

Parmi les familles de molécules fréquemment reportées dans la littérature, il est celle des colorants (*dyes*). De nombreuses *dyes*-molécules sont ainsi réputées pour leur potentiel dans le PV organiques comme les phtalocyanines (Pc) (D_1 avec M=Cu , figure I-20), les subphtalocynanines (SubPcs) (D_2, figure I-20), les merocyanines (MC) (D_3, figure I-20), les squaraines (D_4, figure I-20), les diketopyrrolopyrroles (DPP) (D_5, figure I-20), les borondipyrromethenes (BODIPY) (D_6, figure I-20), les isoindigos (D_7, figure I-20), les pérylènes diimides ou encore les quinacridones. CuPc a été le premier matériau de type p utilisé dans une hétérojonction à deux couches par l'équipe de Tang, pour un rendement de 1%. Suite à cet excellent résultat, à leur haut coefficient d'absorption et à une grande longueur moyenne de diffusion des excitons, les Pcs ont été utilisées à de multiples reprises dans le PV. La combinaison la plus commune est CuPc / C_{60} et Forrest et Peumans[64] ont réussi à obtenir un rendement de 3,6% en 2001, sous un éclairement de 150 mW/cm^{-2} et ont même augmenté le PCE à 5,0% en plaçant l'hétérojonction en volume entre une couche de CuPc et une couche de C_{60}.[65] Toutefois, les cellules basées sur les Pcs souffrent d'un V_{OC} faible, ce qui impacte directement le rendement. Pour améliorer ce point, une solution est d'abaisser l'énergie de la LUMO. Thompson *et al.*[66] ont ainsi décrit l'utilisation de SubPcs comme matériau de type p. Utilisé avec du C_{60} comme accepteur, dans une hétérojonction à bicouche, ont atteint des rendements allant jusqu'à 3% avec de biens meilleurs V_{OC}.

Les MCs offrent l'avantage de posséder un très haut coefficient d'absorption, généralement plus de 10^5 $M^{-1}.cm^{-1}$ et des combinaisons HOMO-LUMO variés. Würthner, Meerholz *et al.* ont décrit plusieurs merocyanines MCs, et ont réussi à obtenir un rendement de près de 6% grâce à l'une d'entre elle (D3). [67] Ces molécules, qui sont des colorants traditionnels, possèdent en effet de haut coefficient d'absorption et de bonnes propriétés de transport de charges. Grâce à leur spectre d'absorption étendu, de 500 nm à 900 nm, à de hauts coefficients d'absorption, ainsi qu'à leurs stabilités photochimique et thermique, les squaraines ont également été utilisées à de nombreuses reprises dans des cellules PV. Thompson, Forrest *et al.* ont ainsi développé un squaraine et obtenu un PCE de 5,7%.[68]

Du fait de leurs propriétés optiques intéressantes et de leur synthèse aisée, les DPPs ont été également intensivement étudiés. Ainsi, récemment Fréchet *et al.* ont pu atteindre un PCE de 3,7%[69], et ont même atteint 4,1%. Roncali *et al.* ont quant à eux travaillé sur des dérivées de BODIPY, molécules facilement accessibles et fonctionnalisables par synthèse, stables et possédant un haut coefficient d'absorption. Suite à une série d'optimisation, ils ont ainsi pu obtenir un PCE de 2,2%.[70] Enfin, les isoindigos ou les pérylènes, de par leur structure proche des DPPs ont également été utilisés pour fabriquer des cellules PV. Ainsi, Reynolds *et al.* ont utilisé avec succès un isoindigo comme matériau donneur et obtenu un rendement de près de 1,76%.[71] Les différents colorants utilisés sont présentés Figure I-20 et les résultats obtenus lorsqu'ils sont utilisés au sein d'une cellule PV sont résumés Tableau I-1.

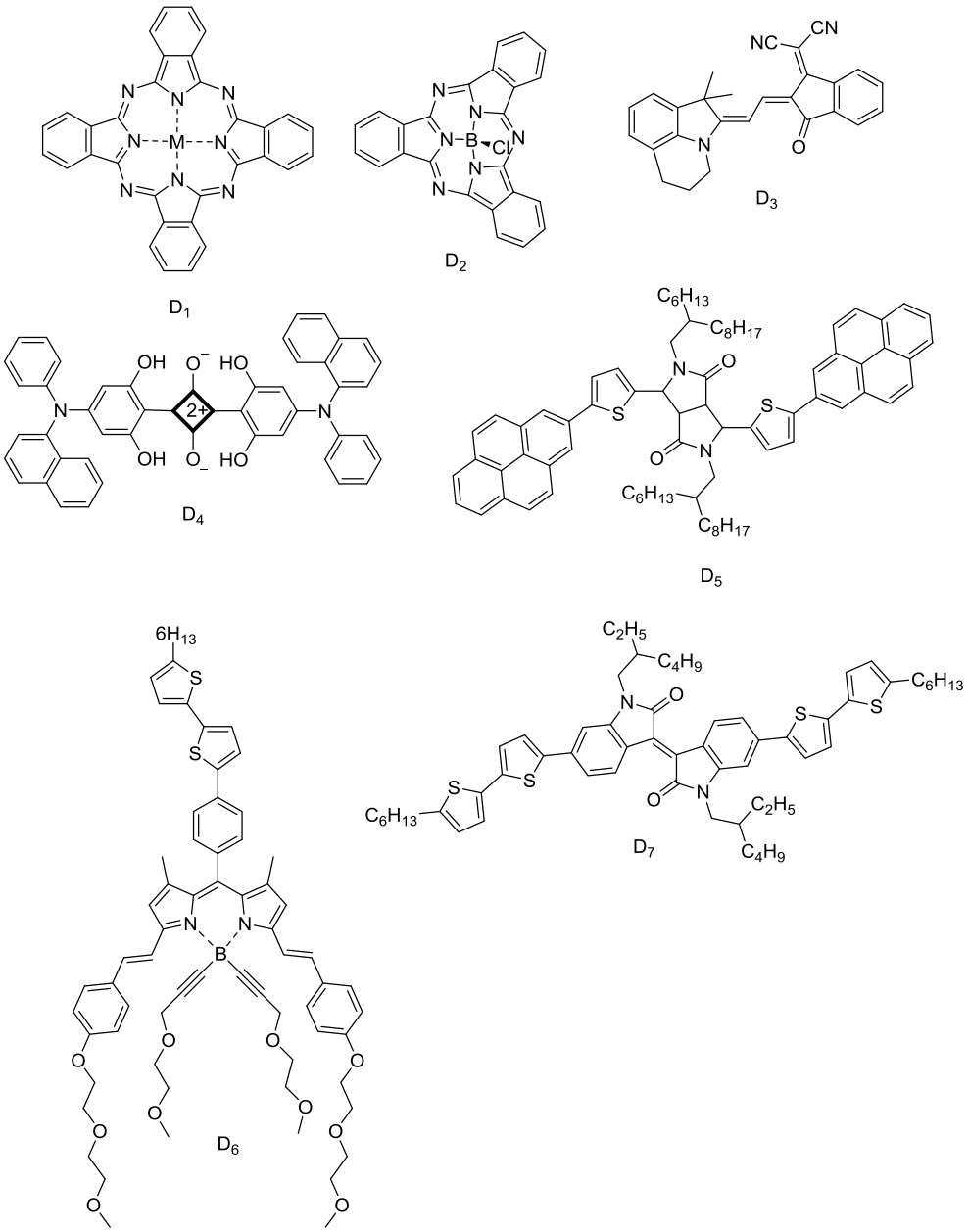


Figure I-20 : Structure chimique de dyes

Tableau I-1 : Propriétés optiques et électroniques, mobilités et performances PV des donneurs type dyes

Dye	λ_{max}	Eg^{opt} eV	μ_h[b] $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	HOMO/LUMO	Active layer	J_{SC} $mA.cm^{-2}$	V_{OC}V	FF	PCE(%)	Ref
D1					D1/C_{60}	18,8	0,58	0,52	3,6[a]	64
D2	590			-5,6/-3,6	D2/ C_{60}	3,36	0,97	0,57	2,1	66
D3	616		5.10^{-5}	-5,75/-3,59	D3/C_{60} (9:11 vide)	12,6	0,96	0,47	6,1	67
D4	710			-5 ,5/-3,7	D4(sol)/ C_{60}	10,0	0,9	0,64	5,7	68
D5			$2,5.10^{-3}$		D5/ $PC_{71}BM$ (2 :1)	8,3	0,76	0,58	3,7	69
D6	672	1,70	$9,7.10^{-5}$		D6/ $PC_{61}BM$ (1 :2)	7	0,75	-	2,17[b]	70
D7	660	1,67		-5,5/-3,9	D7/ $PC_{61}BM$ (1:1)	6,3	0,76	0,38	1,76	71

Dans le domaine de l'organique électronique organique, les acènes, comme le pentacène (A_1, figure I-21) sont connus pour être d'excellents conducteurs de trous (mobilité des trous supérieure à 1 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). Cette mobilité très importante est le facteur clé, qui permet d'obtenir de très bon PCE dans l'OPV. En outre, les dérivés acène facilitent la diffusion et la dissociation des excitons. Ainsi, en 2004, Kippelen *et al.*, ont fabriqué une hétérojonction bicouche de pentacène polycristallin et de C_{60}, qui sous illumination montrait un J_{SC} de 15$mA.cm^{-2}$ et un PCE de 2,7%.[72]. Les recherches se sont ensuite tournées vers d'autres acènes fusionnées, et en 2009, Watkins *et al.* ont décrit une nouvelle classe de semi-conducteur organique, dérivée du dibenzochrysène (A_2, figure I-21). Un des avantages de cette classe de molécule est qu'elle ne subit pas de réactions de cycloaddition avec les fullerènes. Le J_{SC} de la cellule PV présentée est ainsi plus faible que celle avec le pentacène mais permet d'obtenir de bons PCE de l'ordre de 2,25%.[73] Enfin, Homes *et al.* ont publié récemment l'utilisation de dérivés d'hexaperihexabenzocoronènes (A_3, figure I-21), qui permettent d'améliorer le V_{OC} en conservant un bon J_{SC} pour obtenir un PCE de 2,5%.[74] Les différents acènes utilisés sont présentés Figure I-20 et les résultats obtenus lorsqu'ils sont utilisés au sein d'une cellule PV sont résumés Tableau I-2.

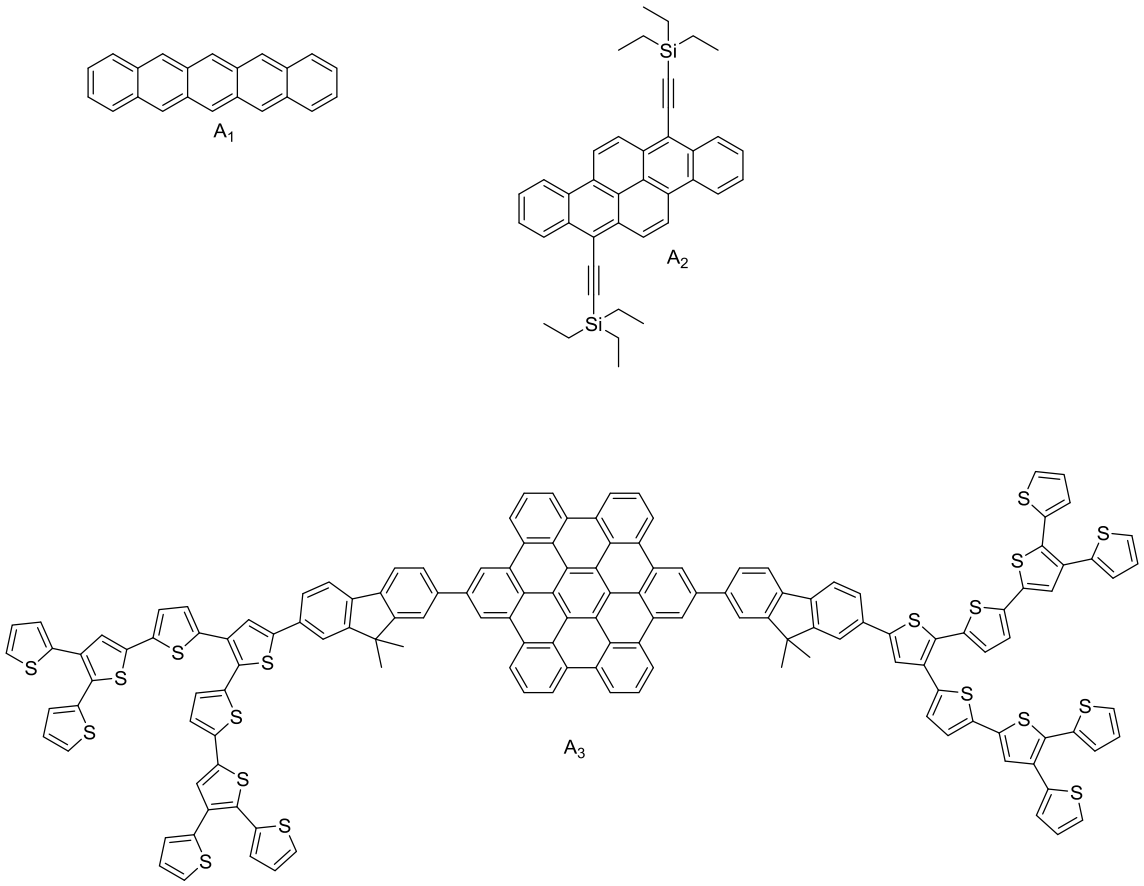


Figure I-21 : Structure chimique d'acènes

Tableau I-2 : Propriétés optiques et électroniques, mobilités et performances PV des donneurs type acène

Acène	λ_{max}	Eg^{opt} eV	HOMO/LUMO	Active layer	J_{SC} mA.cm^{-2}	V_{OC} V	FF	PCE(%)	Ref
A1		1,77		A1/ C_{60}	15	0,363	0,50	2,7	72
A2	620	2,0	-5,1/-3,0	A2/P C_{61} BM (1:1)	6,55	0,83	0,41	2,25	73
A3	375	2,51	-5,28/-2,77	A3/ P C_{71} BM (1:2)	6,37	1,0	0,38	2,5	74

Les oligothiophènes sont l'une des plus larges familles de semi-conducteurs organiques et ont beaucoup été utilisés dans le domaine du photovoltaïque du fait de leur bonne organisation en film mince et de la facilité des synthèses pour ajuster leur niveau électronique, ainsi que pour leur forte absorption. Les hétérojonctions en volume de α-sexithiophène ne (O_1, figure I-22) et de C70 par une méthode de co-évaporation ont permis d'obtenir de bons résultats avec des PCEs atteignant 2,38%.[75] Plus récemment, de nombreux travaux ont été réalisés sur les dicyanovyniles, dont le fort

caractère électron-attracteur permet d'améliorer les transferts de charges intermoléculaires (O_2, figure I-22). En 2006, Bäuerle, Leo *et al.* ont réalisé des cellules à hétérojonction à bicouche qui ont atteint des rendements allant jusqu'à 5,2%.[76] D'autres groupements électro-attracteurs ont été essayés par la suite, notamment le 3-ethyl-rhodanine que Chen *et al.*ont utilisé comme structure de fin de chaîne d'oligothiophène. Ce composé (O_3, figure I-22) a donné d'excellents résultats en tant que matériau de type p, et les cellules PV basées sur celui-ci ont atteint un PCE de 6,1%.[77] Bäuerle *et al.* ont également testé des benzothiadiazoles et des thiabenzolopyridines comme accepteur d'électrons dans des systèmes oligothiophènes. Les cellules basées sur le composé O_4 ont ainsi permis d'obtenir des rendements de 3,15%.[78] Enfin, récemment, Bazan *et al.*ont introduit des dithienosiloles dans les oligothiophènes (O_5, figure I-22) et ont obtenu d'excellents résultats avec une PCE record pour les petites molécules de 6,7 %.[79] Les différents dérivés oligothiophènes utilisés sont présentés Figure I-21 et les résultats obtenus lorsqu'ils sont utilisés au sein d'une cellule PV sont résumés Tableau I-3.

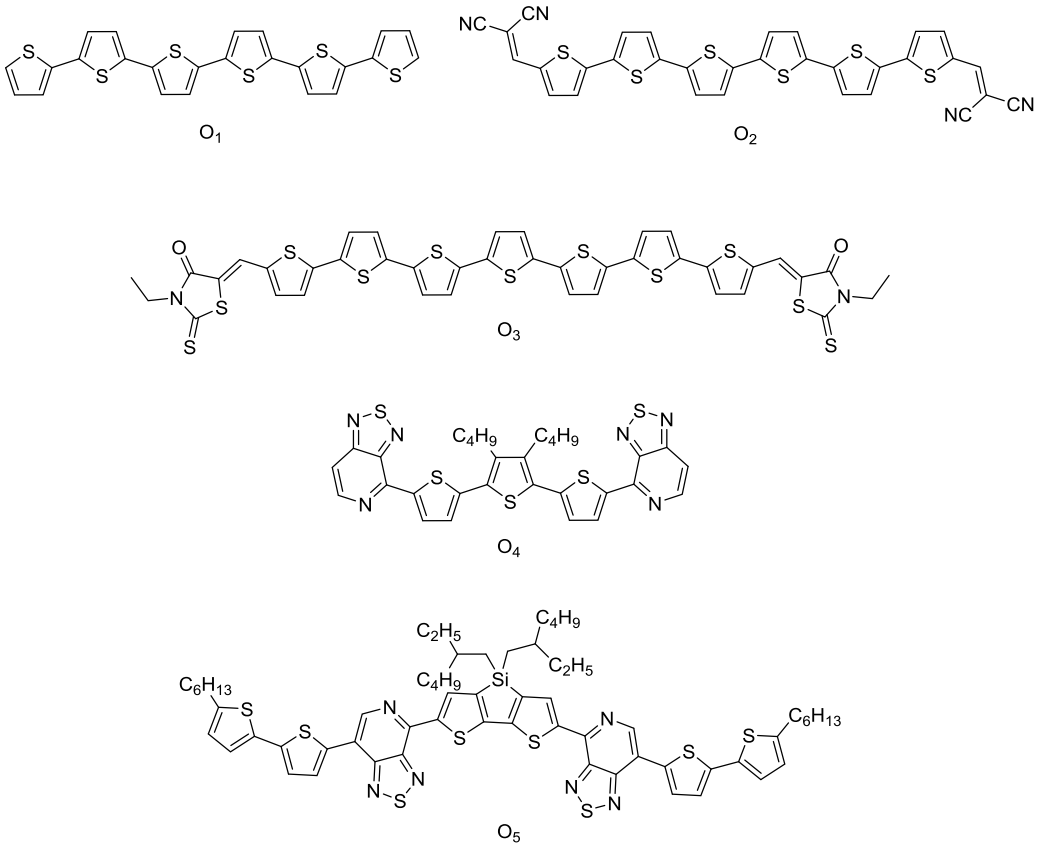


Figure I-22 : Structure chimique d'oligothiophène

Tableau I-3 : Propriétés optiques et électroniques, mobilités et performances PV des donneurs type oligothiophènes

Oligo-thiophène	λ_{max}	Eg^{opt} eV	$\mu_h{}^b$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	HOMO/LUMO	Active layer	J_{SC} $mA.cm^{-2}$	V_{OC} V	FF	PCE(%)	Ref
O1				-5,3/-3,1	O1/C_{70} (1:5 vide)	9,2	0,58	0,45	2, 38	75
O2	579	1,68		-5,43/-3,87	O2/ C_{60} (2:1 vide)	11,1	0,97	0,49	5,2	76
O3	618	1,69	$1,5.10^{-4}$	-5,21/-3,68	O3/$PC_{70}BM$ (2:1)	13,98	0,92	0,47	6,1	77
O4	548	1,87		-5,65/-3,64	O4/ C_{60}	4,7	1,00	0,67	3,15	78
O5	720	1,5	0,12	-5,2/-3,6	O5/ $PC_{70}BM$ (7:3)	14,4	0,78	0,59	6,7	79

Les triphénylamines (TPA), forment des films qui transportent bien les trous, sont également une famille de molécule qui a été étudiée comme matériaux semi-conducteurs organiques prometteurs. Les petites molécules basées sur un motif TPA peuvent ainsi se répartir dans deux catégories :

- les molécules push-pull avec TPA comme groupe de fin de chaine.
- les molécules « étoiles » avec un motif TPA en cœur.

Li *et al.* ont décrit une série de chromophores linéaires push-pull avec des motifs TPA (T_1, figure I-23) et après un travail d'ingénierie moléculaire, ils ont pu atteindre des rendements de 1,44%.[80] Zhan *et al.* ont également travaillé sur ce type de molécules (T_2, figure I-23) et ont amélioré le rendement en le montant à 3,73.[81] Récemment, Lin, Wong *et al.* ont publié une D-A-A molécule (T_3, figure I-23) qui a permis d'obtenir d'excellents résultats en PV avec un PCE montant à 6,4%.[82]

Les molécules en « étoiles » (T_4 et T_5, figure I-23), c'est-à-dire possédant une symétrie C3, ont également montré de bons comportements en PV, comme l'ont démontré les travaux de Roncali *et al.*. Un PCE de 1,85% a ainsi été atteint avec l'une de ces molécules « étoiles ».[83] Plus récemment, Zhan *et al.* ont ainsi synthétisé une petite molécule « étoile » D-A-D tridimensionnelle avec TPA en cœur, un groupe benzothiadiazole en pont et un groupe terthiophène en fin de chaîne (T_6. Ce composé possède une gamme d'absorption étendue due à des transferts de charges

intramoléculaire. Le PCE obtenu de 4,3% est l'un des meilleurs résultats pour les molécules « étoiles » avec un motif TPA en cœur » (T_6, figure I-23) .[84] Les différentes triphénylamines utilisés sont présentés Figure I-23 et les résultats obtenus lorsqu'elles sont utilisées au sein d'une cellule PV sont résumés Tableau I-4.

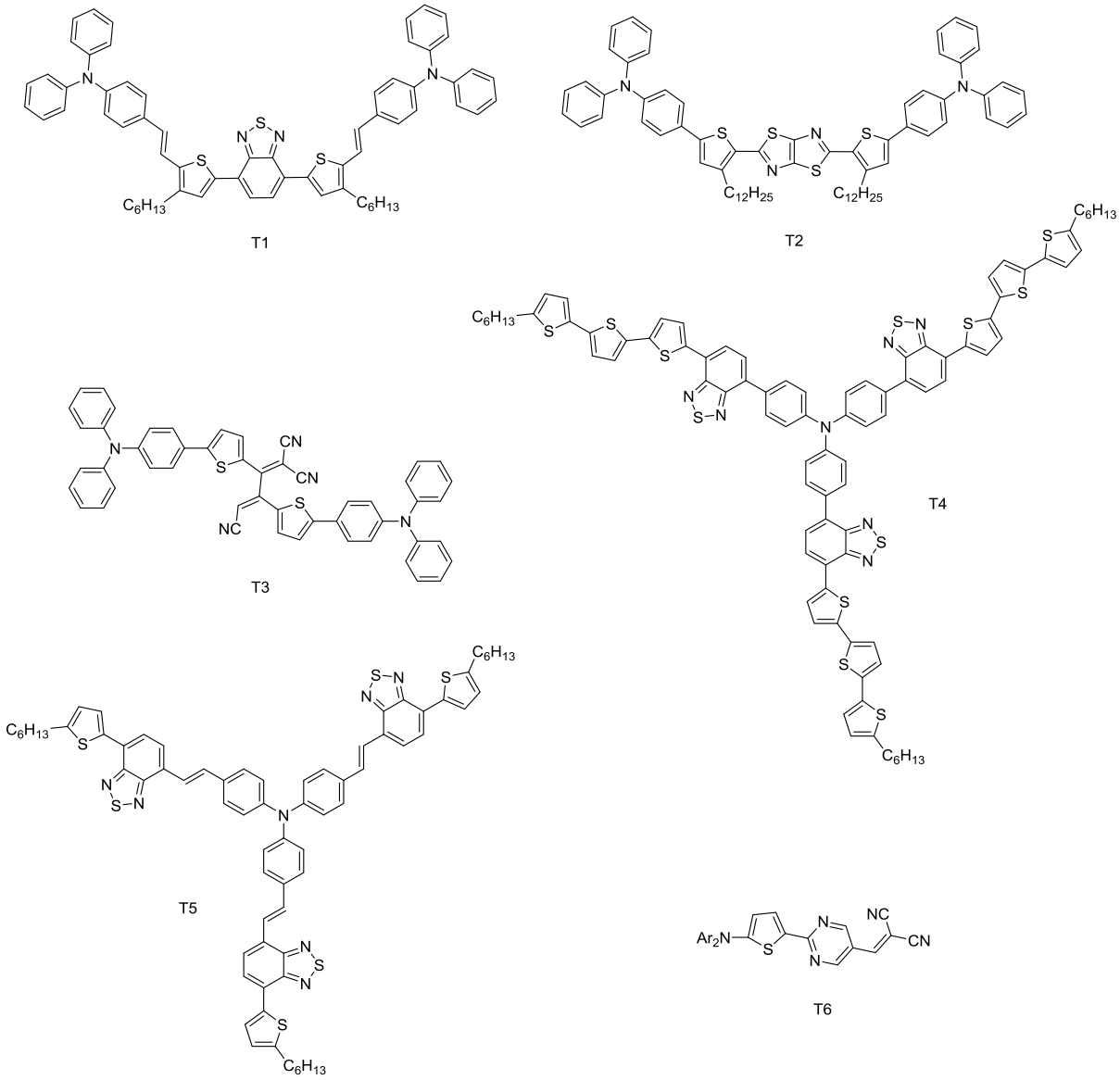


Figure I-23 : Structure chimique de triphénylamine

Tableau I-4: Propriétés optiques et électroniques, mobilités et performances PV des donneurs type triphénylamine

Triphényl-amine	λ_{max}	Eg^{opt} eV	$\mu_h{}^b$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$	HOMO/LUMO	Active layer	J_{SC} $mA.cm^{-2}$	V_{OC} V	FF (%)	PCE (%)	Ref
T1	569	1,73		-5,1/-3,3	T1/$PC_{71}BM$ (1:3)	4,84	0,79	0,375	1,44	80
T2	436	2,31	$1,3.10^{-6}$	-5,39/-2,91	T2/$PC_{71}BM$ (1:4)	9,39	0,91	0,437	3,73	81
T3	550			5,46/_	T3/T3: C_{70}/C_{70}	12,1	0,95	0,56	6,4	82
T4	587	1,86		-5,43/-3,57	T4/$PC_{61}BM$ (1:2)	6,32	0,67	0,29	1,23	83
T5	538	1,78	$2,9.10^{-5}$	-6,02/_	T5/ C_{60}	4,59	1,15	0,28	1,85	83
T6	538	1,9	$4,9.10^{-4}$	-5,28/-3,11	T6/ $PC_{71}BM$ (1:3)	9,51	0,87	0,52	4,3	84

Alors que les recherches sur les matériaux donneurs, que ce soit au niveau des petites molécules ou des polymères ont été importantes, les recherches et les résultats concernant les matériaux accepteurs ont été plus limités. C'est pourquoi jusqu'à présent les fullerènes et leurs dérivés sont utilisés de façon majoritaire. Toutefois, les accepteurs non-basés sur les fullerènes commencent à être de plus en plus étudiés et utilisés (figure I-24).

Les fullerènes ont été abondamment utilisés car ils ont une très forte propension à accepter les électrons ainsi qu'une très grande mobilité d'électrons en film. Du fait de leur forme sphérique, ils sont de plus des matériaux anisotropes, ce qui facilite l'alignement avec le système π du donneur. Le C_{60}, découvert en 1985 par Kroto *et al.*,[85] et le C_{70} sont généralement déposés par évaporation sous vide tandis que leur homologue respectif, le $PC_{61}BM$ et le $PC_{71}BM$ sont utilisés en dépôt par voie liquide. Les meilleurs résultats d'un fullerène avec P3HT ont été obtenus avec l'$IC_{70}BA$ pour atteindre un PCE de 6,69%.[86] D'autres familles d'accepteurs sont toutefois envisageables, afin d'accéder à des matériaux plus facilement accessibles et fonctionnalisables, bien qu'aucune molécule n'a jusqu'à

présent permis d'égaler les performances des fullerènes.[87] Photostables, possédant des niveaux énergétiques facilement modulables, de grands coefficients d'absorption, une bonne mobilité et affinité d'électrons, les pérylènes sont une autre famille d'accepteur possible. Les pérylènes diimides sont surement les matériaux accepteurs les plus utilisés après les fullerènes. Leur propriété de conduction de type n n'a été mise en évidence qu'au milieu des années 90.[88] Leurs propriétés optiques et électriques de bonnes mobilités d'électrons, de l'ordre de 10^{-1}-10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, ainsi qu'une excellente affinité (photo-)chimique et thermique en font d'excellents accepteurs. Des rendements de plus de 4 % ont ainsi été obtenus en utilisant cette petite molécule.[89]

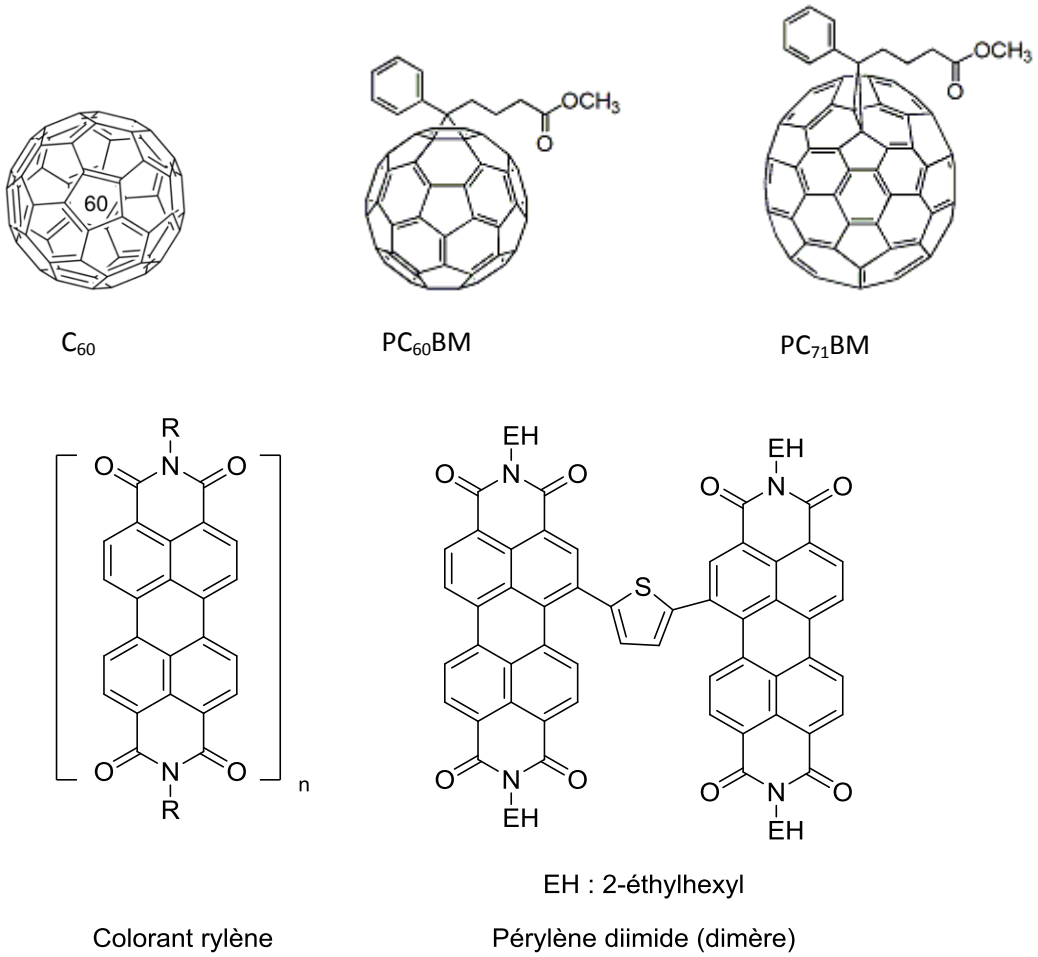


Figure I-24 : Structure chimique de molécules accepteurs

Etat de l'art sur les complexes organométalliques

De nombreux complexes organométalliques ont été utilisés ces dernières années pour la conversion photovoltaïque, notamment des complexes de platine, ou d'iridium et de rhodium[90,91,92,93].

L'un des paramètres microscopiques importants du photovoltaïque organique est la longueur de diffusion des excitons. En effet, cette longueur définit l'épaisseur de matériau effective qui permet l'obtention d'un effet photovoltaïque, grâce aux excitons qui atteignent effectivement l'interface donneur-accepteur. Les études concernant les excitons dans les semi-conducteurs organiques ont montré que dans des films amorphes ou polycristallins, la longueur de diffusion caractéristique des excitons est plutôt faible, de l'ordre de 30 nm[94], ce qui est bien inférieure à la longueur d'absorption de la lumière, de l'ordre du micron[95]. L'utilisation de complexes avec un cœur métallique procure ainsi un certain nombre d'avantage :

- le métal crée une structure architecturale sur laquelle peuvent venir s'organiser les sous-structures organiques.
- le cœur métallique peut être un centre paramagnétique et rédox pour générer des espèces actives pour le transport de charges. Les propriétés électroniques et optiques du système π peuvent en outre être modifiées.
- la différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO est ajustée par l'interaction entre les orbitales d du métal et les orbitales du ligand organique.
- un couplage spin-orbite fort qui induit des transferts de charges métal-ligand permettant de passer par une transition T1 et d'obtenir un exciton à l'état triplet plus stable.

Toutefois, la majorité des études sur les complexes métalliques récentes ont été portée sur des métaux rares, même si des exemples d'utilisation de complexes de zinc existent.[90]

La plupart des systèmes naturels reposant sur la photosynthèse se serve la chlorophylle pour absorber la lumière et assurer la séparation photochimique. Les porphyrines ont ainsi en partie été étudiées en raison d'une structure proche de la chlorophylle.[96] En effet les porphyrines possèdent des coefficients d'absorption molaires élevés, des transferts d'énergie et/ou d'électrons vers l'accepteur rapide, et une variation facile des potentiels rédox (Figure I-25).

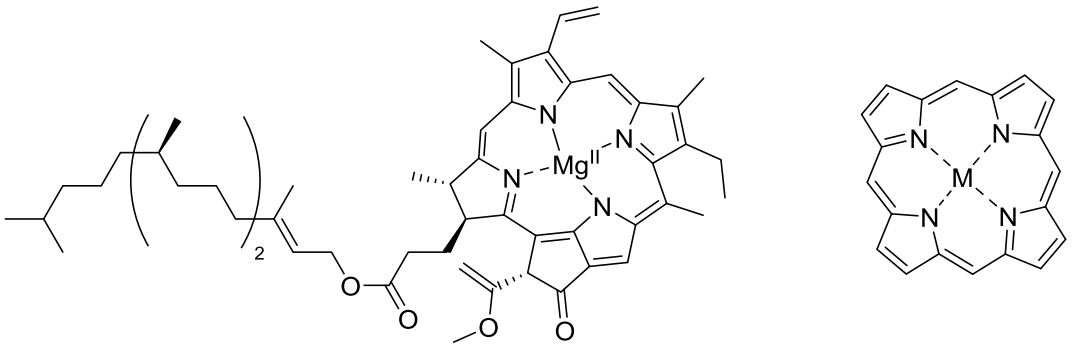


Figure I-25 : Structure chimique de la chlorophylle a et de la porphyrine

De manière similaire, ces dernières années, des phtalocyanines ont été utilisées de manière régulière dans la littérature (Figure I-26).[90,97]

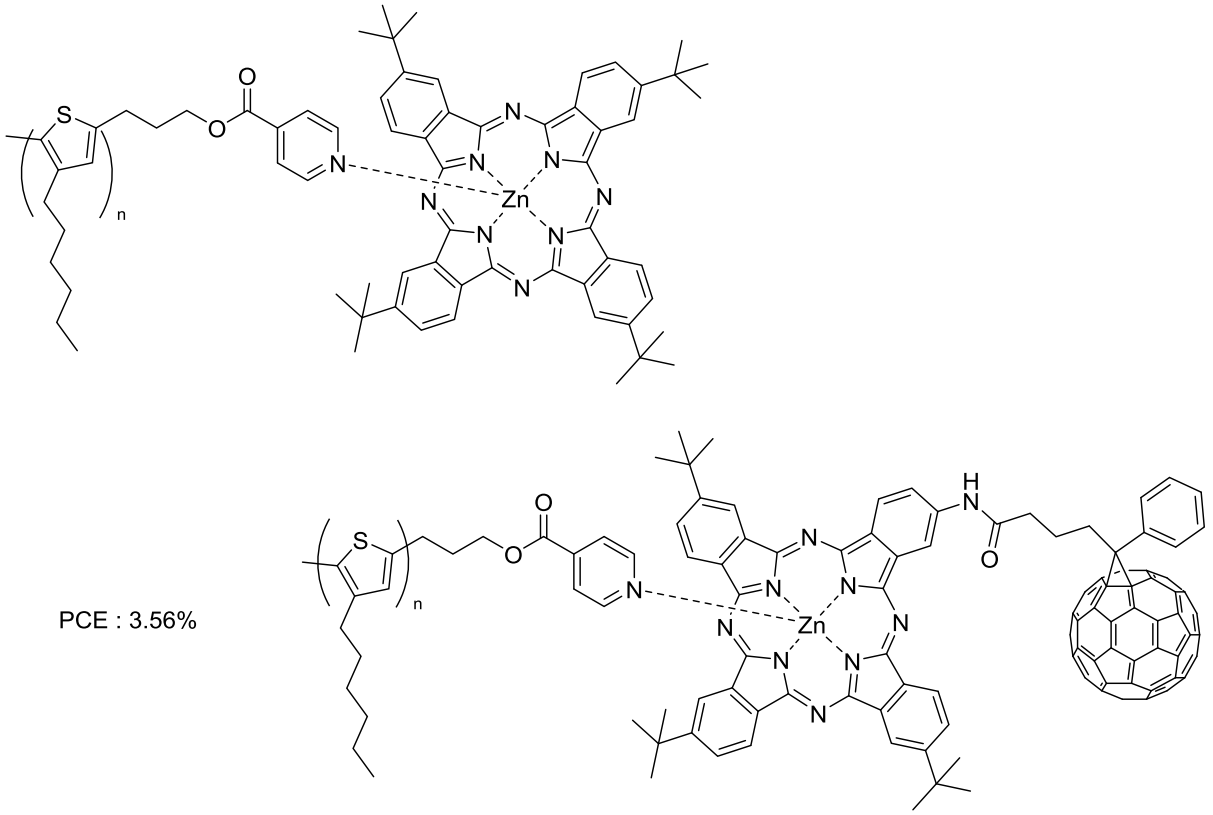


Figure I-26 : Exemple de colorants de type phtalocyanine de zinc. Il a été montré que des phalocyanine de zinc lié à la chaîne terminale d'un P3HT ne s'aggrègent pas et se localisent de façon préférentielle au niveau de l'interface P3HT/PCBM. Pour localiser plus efficacement le colorant au niveau de l'interface donneur-accepteur, celui-ci a été fonctionnalisé avec un dérivé de fullérène et a permis d'obtenir un PCE de 3,56 % [17]

II. Optimisation du transfert des charges aux contacts électriques

Dans les dispositifs photovoltaïques organiques, l'utilisation d'une hétérojonction p-n implique deux types de contacts électriques : le contact semi-conducteur/semi-conducteur (SC p/SC n) et le contact métal/semi-conducteur (M/SC). L'essentiel des performances des cellules va ainsi être déterminé par les processus de transfert de charges qui s'y déroulent. Le positionnement énergétique des HOMO-LUMO de l'accepteur et du donneur détermine de ce fait le V_{OC} tandis que le transfert des charges aux électrodes (SC/M) influence le J_{SC}. Optimiser chacune de ces étapes est donc nécessaire pour obtenir de bons rendements.

II. 1. Contact SC/SC : améliorer le V_{OC}

Une analyse détaillée de l'état de l'art dans le photovoltaïque organique montre que l'efficacité des cellules est souvent limitée par la tension de circuit ouvert V_{OC}. Ainsi, alors que les semi-conducteurs utilisés ont pour la plupart un gap énergétique d'environ 2 eV, le V_{OC} mesuré demeure limité entre 0,5 V et 1 V. L'origine physique du V_{OC} a été longtemps débattue au sein de la communauté scientifique. La première explication, suivant le concept classique de cellules solaires à couche mince, utilisait le modèle Métal-Isolant-Métal (MIM). Dans ce système, le V_{OC} était fonction de la différence des travaux de sortie des électrodes. Cependant, ce modèle ne permettait pas d'expliquer un certain nombre de phénomène, comme par exemple la dépendance du V_{OC} à la morphologie de l'hétérojonction.[98,99]

Le transfert d'électrons du semi-conducteur p vers le semi-conducteur n, qui provient de la dissociation d'un exciton photogénéré, est dit photo-induit. Toutefois, ce transfert ne serait pas possible sans l'existence à l'interface p-n d'un champ électrique. Il a été ainsi prouvé qu'en réalité, l'efficacité de ce transfert électronique était liée au positionnement relatif des niveaux électroniques des deux semi-conducteurs de l'hétérojonction.[39,100,101]

Cette dépendance du V_{OC} au niveau d'énergie relatif du donneur et de l'accepteur a été mise en évidence par les travaux de l'équipe de Rand, portant sur les performances photovoltaïques de différentes petites molécules (p ou n) avec différents niveaux énergétiques (figure I-27).[39]

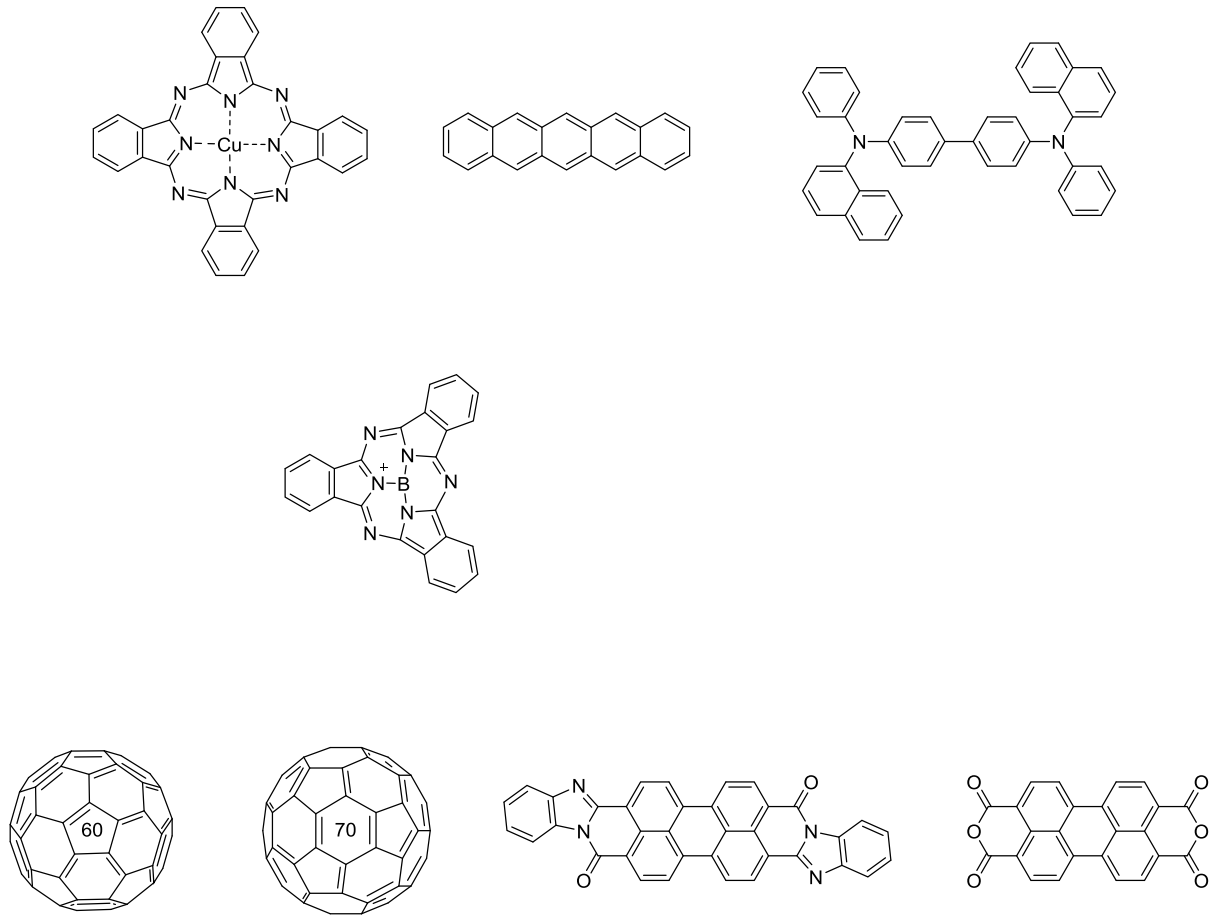
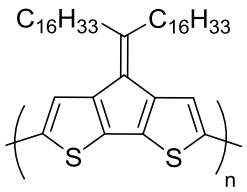
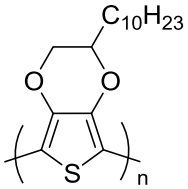


Figure I-27 : Nom et structure chimique des petites molécules utilisées par Rand *et al.* [68] afin d'évaluer l'influence des positions des niveaux d'énergie des semi-conducteurs organiques p et n au sein d'une hétérojonction. Les molécules des deux premières lignes sont de type p, celles de la dernière ligne sont de type n. Les niveaux impliqués dans le transfert électronique sont indiqués en rouge et ont été déterminés par des techniques de photoémission.

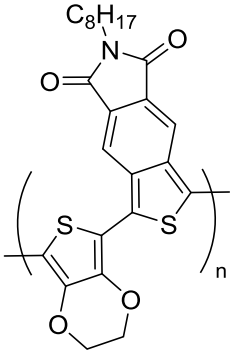
De manière similaire, les travaux de l'équipe de Scharber portant sur la comparaison des performances et du V_{OC} de cellules photovoltaïques utilisant différents polymères donneurs avec le PCBM (figures I-28 et I-29).[100]



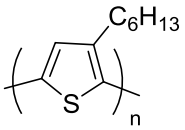
Poly-[2,6-(4-dihexadecylmethylene-cyclopentadithiophene)]
E_{HOMO} = -4,82 eV



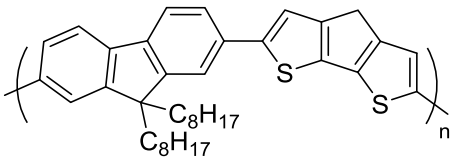
Poly-[(1'dodecyl)-3,4-ethyleneoxythiophene)]
E_{HOMO} = -4,83 eV



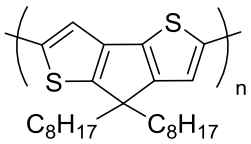
Poly[(3-4-ethylenedioxythiophene)-N-2'-ethyl-4,5-dicarboxylic-imide-benzo[c]thiophene]
E_{HOMO} = -4,84 eV



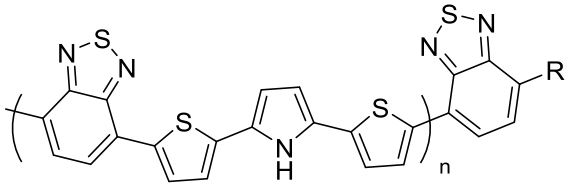
Poly-[3-hexyl-thiophène)]
E_{HOMO} = -5,1 eV



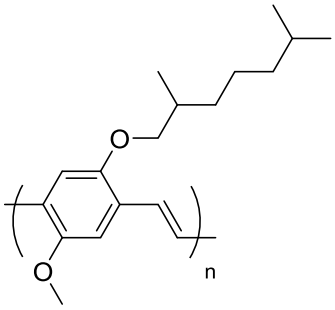
Poly-[2,7-9,9-dioctylfluorène-*alt*-2,6-cyclopentadithiophène]
E_{HOMO} = -5,25 eV



Poly-[2,5-(7,7-dioctyl)cyclopentadithiophène]
E_{HOMO} = -5,15 eV



Poly-[N-dodecyl-2,5-bis(2'-thienyl)pyrrole-2,1,3-benzothiadiazole]
E_{HOMO} = -5,28 eV



Poly-[(2-methyloxy-5-[3,7-dimethyloctyloxy])paraphenyl ènevinylène]
E_{HOMO} = -5,26 eV

Figure I-28 : Nom et structure chimique de polymères utilisés par Scharber *et al.* en combinaison avec le PCBM au sein d'hétérojonction en volume. Les niveaux d'énergie des HOMO (en rouge) ont été determinés par voltamétrie cyclique. Cette étude a permis d'évaluer l'influence du positionnement de la HOMO du polymère donneur sur le V_{OC} de cellules phovoltaïque en hétérojonction volumique avec le PCBM

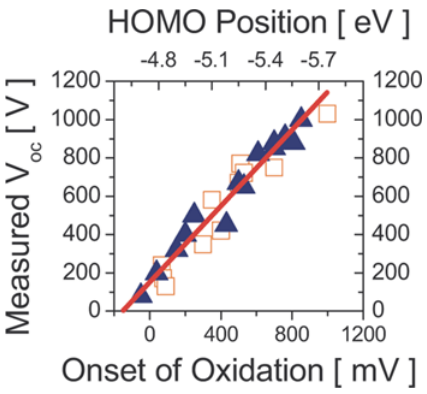


Figure I-29 : Dépendance linéaire de la valeur du V_{OC} des cellules photovoltaïque en fonction de la différence d'énergie entre la HOMO des types p et la LUMO du PCBM. Repris de [84]

Scharber *et al.* ont ainsi pu développer une formule empirique pour prédire la valeur du V_{OC} lorsque le PCBM est utilisé comme accepteur (équation 12) :

$$V_{OC} = \frac{1}{e}\left(E_{LUMO}(PCBM) - E_{HOMO}(D)\right) - 0{,}3\,V \qquad (12)$$

Le retrait de 0,3 V provient entre autre du caractère non-idéal des diodes, et dans une moindre mesure du contact métal/semi-conducteur, mais n'était pas expliqué théoriquement.[102] Cowen et *al.* ont finalement expliqué la valeur de 0,3 V, qui provient en fait de la densité d'électrons et de trous.[103] Ils ont ainsi proposé l'équation 13 suivante :

$$V_{OC} = \frac{1}{e}\left(E_{LUMO}(fullerène) - E_{HOMO}(D) - \Delta\right) - \frac{kT}{e}\ln\left(\frac{n_e n_h}{N_C^2}\right) \qquad (13)$$

avec n_e et n_h les densités respectives d'électrons et de trous et N_C la densité d'état de conduction au niveau du contact donneur/fullerène. Δ trouve son origine dans le désordre dans la solution et dans la phase de séparation donneur/fullerène.

Le choix du couple donneur-accepteur ainsi que la connaissance du placement énergétique des niveaux de bande sont cruciaux pour augmenter le V_{OC} et donc le rendement.

II. 2. Contact métal/semi-conducteur : voie d'amélioration du J_{SC}

La densité de courant de court-circuit est directement proportionnelle au nombre de photons absorbés par la couche active. Les semi-conducteurs organiques capables d'avoir une absorption large et intense du spectre solaire doivent être privilégiés. Choisir des composés à faible gap, pour permettre l'absorption des grandes longueurs (le plus loin dans l'IR), est une voie pour améliorer le J_{SC}. Toutefois, il est à noter que chaque photon absorbé ne conduit pas nécessairement à un électron collecté, du fait des phénomènes de désexcitation, recombinaison et de piégeage de charges présents au sein de l'hétérojonction.

Il existe deux principales causes de recombinaisons au sein d'une cellule solaire :

- la recombinaison de type monomoléculaire (excitons et/ou paires géminées). Elle dépend essentiellement, à une température T, de la valeur du champ électrique interne à l'interface semi-conducteur/semi-conducteur et de la longueur de diffusion excitonique.

- la recombinaison de type bi-moléculaire (charges libres). Il est possible de formuler le taux de recombinaison entre charges libres par l'équation 14 :

$$R = \gamma \times [(n \times p) - (n_{int} \times p_{int})] \qquad (14)$$

avec γ le coefficient de Langevin, n (p) la densité de porteurs de charges négatives (positives) photogénérées et n_{int} (p_{int}) la densité de porteurs de charges négatives (positives) intrinsèques. Les recombinaisons bi-moléculaires sont directement fonction de la densité de porteurs de charges libres au sein du matériau, qui va elle-même dépendre des propriétés de transport de charges de la couche organique[45,46,47] et de la corrélation des niveaux d'énergies avec les électrodes.[104,105]

Influence de la mobilité des porteurs de charges

Les études de Blom *et al.* ont montré que la mobilité des trous dans les semi-conducteurs de type p constitue une limite majeure au photocourant mesuré dans les cellules photovoltaïques à hétérojonction volumique (polymère/fullerène).

A titre d'exemple, la mobilité des trous dans le P3HT est ainsi inférieure à celle des électrons dans le PCBM, si aucun traitement post déposition n'a été appliqué

(μ_{trou}(P3HT) ≈ 10^{-4} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ < μ_e (PCBM) ≈ 10^{-3} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$). Cette dissymétrie de transport des charges au sein de l'hétérojonction provoque une accumulation des trous au niveau de l'interface anodique, et donc la formation d'une zone de charge d'espace au sein de la couche active. Le courant est alors dit limité par une charge d'espace ou de type SCLC (*Space-Charge Limited Current*), et sa valeur maximale est définie par l'équation 15 :

$$J_{ph} = q\left(\frac{9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu_{h^+}}{8q}\right)^{1/4} G^{3/4}V^{1/2} \qquad (15)$$

où $\varepsilon_0\varepsilon_r$ représente la permittivité du matériau, μ_{h^+} la mobilité des trous dans le semi-conducteur de type p, et V la tension appliquée aux bornes du dispositif.

La présence de cette charge d'espace augmente le nombre de recombinaison entre les trous et les électrons. En effet, un électron passant à proximité de l'anode a de fortes chances de se recombiner avec un des trous qui y stationnent. Le phénomène de recombinaison est d'autant plus problématique que la densité de trous est importante dans l'ensemble de la couche active ce qui le favorise.

Des solutions ont été amenées par l'ingénierie chimique, comme l'utilisation de polymères « doubles-câbles » ou de copolymères à blocs permettant de favoriser un régime de transport équilibré et donc de diminuer les recombinaisons. Toutefois, l'organisation de tels édifices à l'échelle supramoléculaires restent un défi.[106,107,108] De fait, la majorité des polymères semi-conducteurs employés dans des cellules solaires organiques ont de faibles valeurs de mobilité de trous comparées à celle des électrons dans les fullerènes. Il en résulte que le courant de sortie, et donc le rendement de conversion, est fortement limité par des effets de création de charge d'espace, et peut être abaissé de près de 50%. La structuration de la couche active peut toutefois être optimisée par des effets de solvants ou des traitements thermiques post-déposition. L'exemple du couple P3HT:PCBM est sur ce point remarquable, puisque le P3HT possède une propriété d'auto-assemblage unique grâce à un traitement thermique ce qui multiplie la mobilité de deux à trois ordres de grandeur. Cela permet de maintenir un régime de transport de charges plus équilibré, et ce sont les phénomènes de recombinaisons mono-moléculaires qui deviennent alors le facteur limitant du photocourant (figure I-30).[45,46,47,109,110]

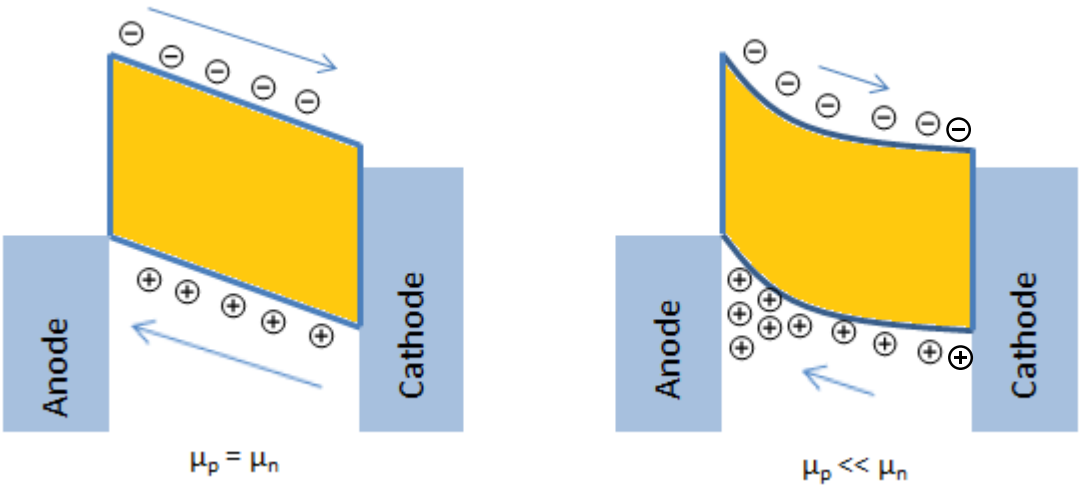


Figure I-30 : a) Diagramme énergétique simplifié dans le cas où la mobilité des trous dans le type p est égale à la mobilité des électrons dans le type n. b) Diagramme énergétique simplifié dans le cas où la mobilité des trous dans le type p est inférieure d'au moins un ordre de grandeur à la mobilité des électrons dans le type n. Dans ce cas, les recombinaisons sont favorisées par une charge d'espace aux deux contacts métal/semi-conducteur.

Influence de l'alignement des niveaux de Fermi au niveau du contact électrique.

Un autre facteur de l'augmentation de la densité des porteurs de charges peut être la mise en contact de la couche active avec les électrodes. Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la mise en contact d'un métal avec un semi-conducteur p (n), dans une configuration ohmique, il se forme une région où s'accumulent les trous (électrons). Ce phénomène est notamment observable au niveau de l'interface anodique, quand l'électrode est constituée d'ITO sur verre ou de PEDOT:PSS.

L'ITO (In_2O_3, 90% / SnO_2, 10%) possède un grand gap optique ($E_G \approx 3,5 – 4,3$ eV). Une anode d'ITO permet ainsi de transmettre plus de 90% de la lumière incidente dans la gamme du visible. C'est un semi-conducteur de type n, fortement dopé, dont le niveau de Fermi se situe au-dessus de la bande de conduction permet d'obtenir une très bonne conductivité (10^4 $S.cm^{-1}$).[111] L'ITO est considéré comme un quasi-métal, et il est possible de définir un travail de sortie ($\phi_S \approx -4,1$ à $-4,7$ eV). Ces couches ont la propriété d'être d'excellentes collectrices de trous, notamment grâce à leur faible résistance et au contact ohmique qu'elles établissent avec la plupart des semi-conducteurs de type p. Ce type de contact est plus favorable qu'un contact rectifiant de type Schottky, mais provoque

inévitablement une augmentation de la densité des trous au sein de la couche, et donc des recombinaisons biomoléculaires.[111]

II. 3. Couches d'interface

Une couche d'interface est un film mince déposé entre l'électrode et la couche active, dont le rôle est de faciliter le transport et la collecte équilibrés des charges photogénérées.

De manière générale, une couche d'interface efficace doit respecter un certain nombre de critères électroniques, électriques, optiques, chimiques et mécaniques[112] :

- elle doit permettre un contact ohmique entre l'électrode et la couche active.
- elle doit avoir des niveaux d'énergie appropriés pour améliorer la collecte de charges de façon sélective à leur électrode respective.
- elle doit avoir un gap optique large pour confiner les excitons dans la couche active.
- elle doit avoir une conductivité importante pour limiter les pertes résistives.
- elle doit avoir une transmittance élevée dans le domaine du visible et du proche IR pour limiter les pertes optiques.
- elle doit être stable chimiquement et physiquement pour éviter des interactions défavorables avec la couche active et/ou l'électrode.
- le procédé de préparation doit être facile à mettre en œuvre à température ambiante et si possible par voie liquide.
- elle doit posséder une résistance mécanique et chimique pour supporter les dépôts successifs suivants.
- elle doit posséder de bonnes propriétés en films minces
- elle doit être peu chère à produire et à mettre en œuvre.

Il est bien évidemment difficile de trouver un matériau qui répond à toutes ces conditions. De nombreuses classes différentes de molécules ont donc été étudiées, comme les polymères conducteurs, les molécules auto-assemblées ou les oxydes de métaux (figure I-31).

Dans la littérature, les couches d'ITO sont quasiment systématiquement recouvertes par un film de PEDOT:PSS (mélange de polymères conducteurs). Celui-ci permet de lisser les rugosités de l'ITO et d'assurer une meilleure adhésion de la couche active. Le travail de sortie du PEDOT:PSS (ϕ_S = -5,2 eV) permet d'assurer un contact ohmique avec encore plus grand nombre de semi-

conducteurs de type p, et peut légèrement augmenter le potentiel interne d'une cellule. Le film de PEDOT:PSS possède également une bonne transmittance dans le visible ce qui limite les pertes optiques. Cette couche intermédiaire permet donc de mieux collecter les trous à l'anode, et donc améliore les paramètres photovoltaïques d'une cellule.[113,114] Toutefois, les films de PEDOT:PSS souffrent d'un certains nombres d'inconvénients. Premièrement, leur acidité (pH ≈ 1) provoque la corrosion de l'ITO.[115] D'autre part, les films possèdent une conduction anisotropique dans le plan du substrat. Le réseau polymérique possède également d'importantes inhomogénéités structurales et électriques qui sont à l'origine de phénomènes de recombinaison et de l'existence de site de piégeage.[116] Enfin, lors de la mise en contact de la couche de PEDOT:PSS avec la couche active, il y a ionisation partielle de cette dernière avec création d'une zone riche en charges positives, ce qui augmente encore les recombinaisons.

D'autres polymères conducteurs peuvent ainsi être utilisés. Un bon exemple est le PSSA-g-PANI, un copolymère greffé, auto-dopé dont l'acidité et la conductivité sont facilement ajustables en changeant le ratio PSSA/PANI. Le poly(diphénylamine) sulfoné est une autre possibilité pour remplacer le PEDOT:PSS. Le dopant est ici directement introduit dans le squelette du polymère conjugué, évitant ainsi l'utilisation de PSS^- et donc l'introduction d'inhomogénéité électrique. Cependant, ces polymères conservent une nature hygroscopique et acide, menant à des phénomènes de dégradations comparables au PEDOT:PSS.[117]

L'utilisation d'oxyde de métaux de transition de type p comme les oxydes de vanadium (V_20_5)[118] ou les oxydes de nickel (NiO)[119] est intéressante du fait de leur propriété de transparence dans le visible et le proche infrarouge, de la formation de bon contact ohmique avec la couche active et le blocage des électrons. Toutefois, leur mode de déposition par évaporation limite les possibilités de développement. Les oxydes de molybdènes[120,121,122] et de tungstènes (MoO_3 ET WO_3). La bande de conduction de MoO_3 étant plus profonde (EA = -6,7 eV, PI = -9,68 eV) que la HOMO de la plupart des semi-conducteurs organiques, un dopage p induit par le transfert d'électrons du semi-conducteur vers l'oxyde est thermodynamiquement favorable, améliorant le contact électrique. Les cellules basées sur cette couche d'interface montrent une meilleure durée de vie que celles basées sur le PEDOT:PSS. Cette voie est d'autant plus intéressante que des procédés sol-gel ou à base de nanoparticules pour déposer cette couche ont été mis au point.[123] L'oxyde de graphène est également un matériau très prometteur pour former une couche transporteuse de trous. Le film peut être préparé par voie liquide, et possède des propriétés électrique et optique uniques. Li *et al.* ont été les premiers à tenter cette approche et ont obtenu des résultats comparables au PEDOT:PSS avec une couche d'interface très fine de graphène.[124]

Une autre famille de matériau prometteuse concerne les molécules permettant le transport de trous. Celle-ci a déjà montré son efficacité dans le domaine des OLED et des photo-détecteurs. Hains et Marks ont montré qu'une couche transportant efficacement les trous pouvaient être formée par des réactions croisées avec des silanes.[125,126,127] La mobilité des trous peut être améliorée plus tard par un dopage avec un polymère conjugué comme le TFD. Les niveaux d'énergie HOMO du $TPDSi_2$ (-5,3 eV) ou du $PABTSi_2$ (-4,9 eV) peuvent ainsi être ajustés à ceux du donneur pour créer une couche sélective pour l'extraction des trous. Des structures bicouches ont également été réalisées en utilisant un fin film sélectif de trous, comme le TPA-PFCB (polymérisé à 225°C), entre l'ITO et le PEDOT:PSS.[128] Outre une amélioration du V_{OC} et du J_{SC} des cellules solaires, une telle couche protège l'ITO d'une corrosion par le PEDOT:PSS. Le squelette TPD (N,N'-diphényl-N,N'-bis(3-méthylphényl)-(1,1'-biphényl)-4,4'-diamine) avec différentes chaînes carboxyliques a été beaucoup utilisé comme matériau transporteur de trous dans les cellules solaires organiques à base de polymères. Très simple à mettre en œuvre, le TPDB s'est révélé être un excellent matériau pour une couche d'interface anodique, que ce soit avec P3HT:PCBM ou avec des polymères avec des gaps optiques profonds.[129]

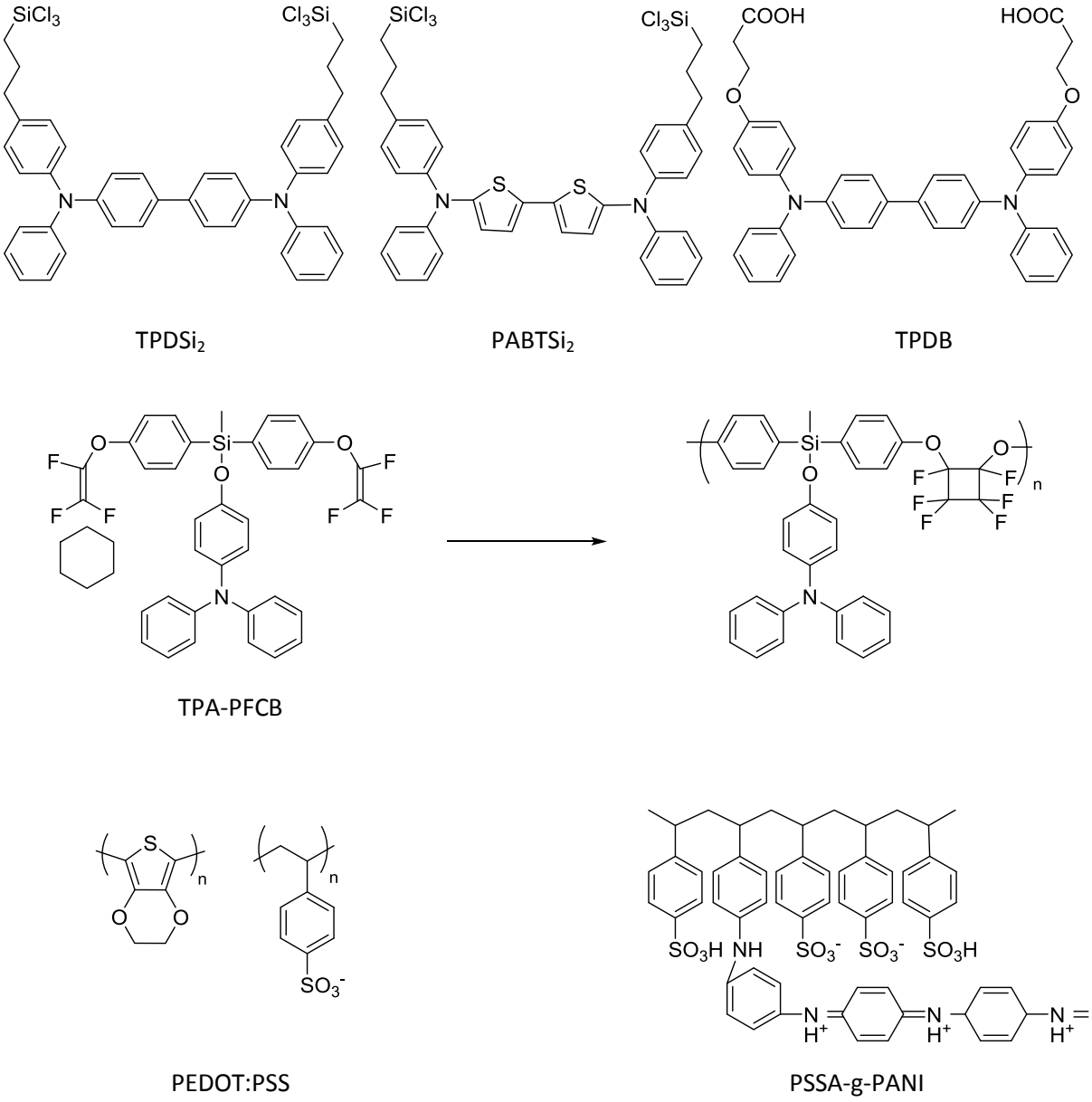


Figure I-31 : Nom et structure chimique de matériau pour couche d'interface anodique. En première ligne, on trouve de petites molécules. En deuxième ligne, des matériaux réticulables**. En troisième ligne, des polymères conducteurs.**

Notre groupe a également développé une série de molécule avec des propriétés d'extraction et de collection des trous élevées. En insérant une couche de 15 nm d'épaisseur de DIPTY-ϕ_4 entre l'électrode d'ITO et la couche active de P3HT:PCBM, il est possible d'éviter les effets de charge d'espace et de limiter les effets de recombinaisons. Les cellules photovoltaïques utilisant cette couche d'interface anodique montre ainsi une amélioration des J_{SC}.[130]

III. Problématiques du projet de recherche

Les perspectives ouvertes par l'utilisation des cellules solaires organiques sont attrayantes, d'autant que des rendements supérieurs à 10% (conditions considérées comme sine qua none pour une commercialisation) sont désormais atteints. Toutefois, les rendements demeurent limités, et il n'est pas possible d'imaginer concurrencer la filière silicium sur une utilisation à grande échelle à l'heure actuelle. Comme nous l'avons vu, l'efficacité d'une cellule solaire est fortement liée aux processus de recombinaisons et de transfert de charges. La recherche et le développement de nouvelles structures moléculaires est donc un enjeu décisif pour améliorer les performances des dispositifs. Le travail de thèse s'inscrit donc autour de deux grandes thématiques :

- ✓ le développement de complexes oligothiophènes à base de métaux de transition 3d et leur utilisation comme matériaux de type p pour la conversion photovoltaïque de la lumière. Nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la synthèse d'une série de complexes organométalliques 3d (Ni, Cu, Co) en utilisant des ligands à de base de bipyrrométhène oligothiophène (MDiPy) (figure I-32). De nombreux complexes d'iridium et de rhodium sont utilisés dans le photovoltaïque. En effet, l'existence d'un couplage spin-orbite fort autour du métal permet de stabiliser les états excités triplet, et ces complexes possèdent des bandes d'absorption très forte dans le visible au niveau des transitions d'orbitales métal-ligand. Toutefois, ces métaux sont peu abondants sur la planète en comparaison de métaux de transition 3d. L'utilisation de BODIPY dans le photovoltaïque a également été largement décrit dans la littérature.

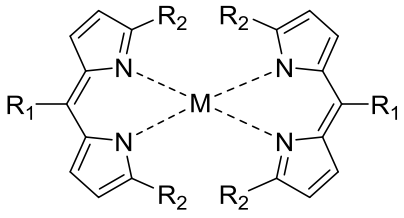


Figure I-32 : Structure chimique de MDiPy

- ✓ le développement de dipyrannylidènes (DIPO, figure I-33) comme matériau pour couche d'interface anodique (afin d'éviter la création d'espace de charge et de nombreux phénomènes de recombinaison). Les dipyrannylidènes sont des composés quinoïdiques bicycliques plans où deux pyrannylidènes, des hétérocycles oxygénés, sont liés par une

double-liaison C=C exocyclique en position para. L'utilisation de la version soufrée de cette molécule a permis d'obtenir des résultats prometteurs quant à l'utilisation d'un tel système moléculaire comme couche d'interface anodique. Dans ce manuscrit, nous nous intéressons donc à l'efficacité des couches minces de dipyrannylidènes lorsqu'elles sont utilisées pour le transfert des charges du semi-conducteur de type p vers un métal

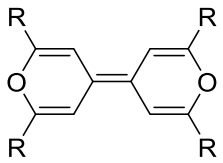


Figure I-33 : Structure chimique de DIPO

Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de deux types de composés dans l'optique de leur utilisation au sein de dispositifs photovoltaïques. Ce travail de synthèse a été réalisé en gardant toujours à l'esprit cet objectif final, afin d'optimiser aux mieux les familles de molécules obtenues en respectant le design moléculaire nécessaire à l'obtention de candidats intéressants pour le photovoltaïque.

Le schéma suivant (figure I-34) permet de représenter la méthode de travail que nous avons suivi au cours de nos recherches. Comme prévu, la synthèse organique est la première étape. L'objectif de celle-ci est d'obtenir des composés originaux pour le photovoltaïque, et donc de respecter des impératifs d'ingénierie moléculaire[131]. Une autre contrainte que nous nous imposons est de garder la synthèse aussi simple que possible, de manière à pouvoir facilement produire une quantité importante de produits, en limitant au maximum les pertes.

Une fois un protocole expérimental satisfaisant trouvé et une première série de molécules synthétisées, nous pouvons procéder à l'analyse physico-chimique. Des mesures d'absorption UV/visible et de voltamétrie cyclique nous permettent d'obtenir des informations sur le positionnement énergétique des HOMO et LUMO de nos composés, ainsi que leur spectre et capacité d'absorption. Une série de modélisation numérique permet également de visualiser l'organisation des différentes orbitales moléculaires. Cette étape permet de sélectionner les candidats les plus prometteurs, au vu de leurs propriétés électroniques et de leur qualité d'absorption dans le spectre solaire.

L'étape suivante consiste à effectuer différents types de dépôts et à analyser les différentes structures obtenues à l'échelle nanométrique, notamment par microscopie à force atomique (AFM). Enfin, une étude photovoltaïque est entreprise, avec une importante étape d'optimisation du

procédé de fabrication de la cellule solaire. Suite aux différents résultats obtenus, il est alors possible de revenir à l'étape initiale de synthèse moléculaire, pour essayer d'obtenir de nouveaux systèmes plus performants.

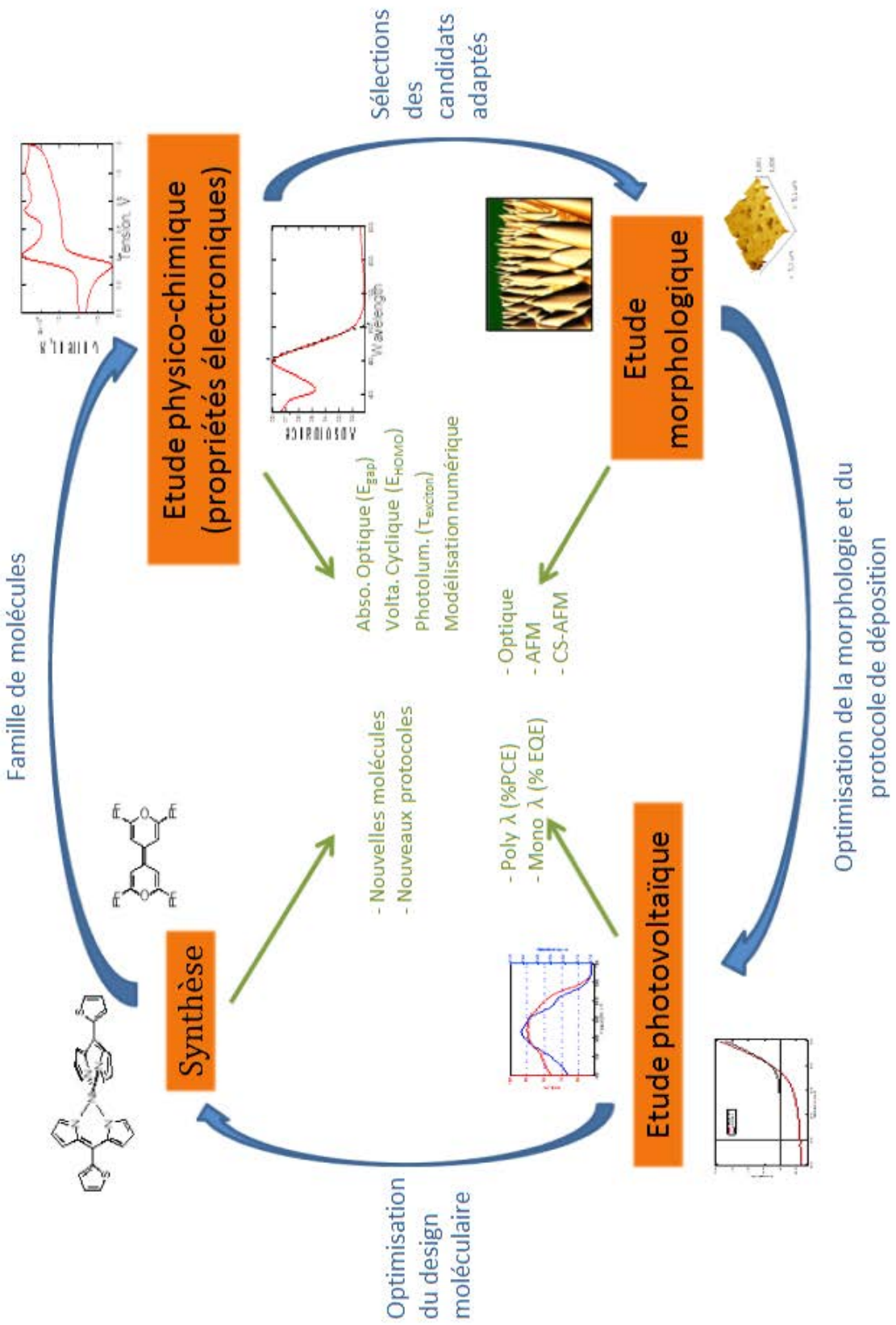


Figure I-34 : Méthodologie de travail

Le chapitre II sera consacré aux méthodologies de synthèse de ces deux types de composés, et au travail de design moléculaire que nous avons effectué. Une étude des propriétés physiques des différentes molécules obtenues a été effectuée, que ce soit par des techniques de spectroscopie UV-vis ou de voltamétrie cyclique. Une étude de modélisation a ensuite été réalisée afin d'essayer de mieux comprendre les phénomènes de transport de charges dans nos matériaux.

Au cours du chapitre III, nous porterons notre attention sur les propriétés physiques et chimiques de couches de MDiPy ainsi que de l'utilisation de ces molécules en hétérojonction avec un type n au sein de cellules solaires organiques. Des études en film mince ont été effectuées par des techniques de spectroscopies (CS-)AFM ont permis d'étudier la morphologie des films minces. Suite à cette étude préliminaire, des dispositifs photovoltaïques ont été conçus afin d'observer le comportement des molécules de MDiPy en tant que matériaux donneurs.

Enfin, dans le chapitre IV, notre attention se portera sur les propriétés intrinsèques des couches de DIPO-ϕ_4. Nous étudierons les propriétés énergétiques et électriques de films minces de DIPO-ϕ_4 ainsi qu'aux performances des cellules solaires utilisant cette couche d'interface anodique. Suite à une première étude (CS-)AFM, où la morphologie et les propriétés de conduction de trous, ainsi que la corrélation entre les deux a été étudiées, nous avons réalisé des essais photovoltaïques en utilisant une couche d'interface anodique de DIPO. Devant les résultats obtenus, nous avons entamé une étude en spectroscopie d'électrons afin de mieux comprendre le fonctionnement de cette couche.

Bibliographie du chapitre 1

(1) International Energy Agency. World Energy Outlook **2014**
(2) Becquerel, Edmund. *Compt. Rend. Acad. Sci*, **1839**, 145.
(3) Einstein, A. *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132–148.
(4) Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *J. Appl. Phys.* **2004**, *25*, 676–677.
(5) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2014**, *22*, 1–9.
(6) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
(7) Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316–319.
(8) Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, *501*, 395–398.
(9) Noh, J. H.; Im, S. H.; Heo, J. H.; Mandal, T. N.; Seok, S. I. *Nano Lett.* **2013**, *13*, 1764–1769.
(10) Thejo Kalyani, N.; Dhoble, S. J. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 2696–2723.
(11) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Xu, Z.; Garnier, F. *Solid State Commun.* **1989**, *72*, 381–384.
(12) Kumar, B.; Kaushik, B. K.; Negi, Y. S. *Polym. Rev.* **2014**, *54*, 33–111.
(13) Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183–185.
(14) Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 841–843.
(15) Green, M. A.; Emery, K.; King, D. L.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2006**, *14*, 455–461.
(16) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2008**, *16*, 435–440.
(17) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2010**, *18*, 144–150.
(18) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2012**, *20*, 12–20.
(19) Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **2013**, *21*, 1–11.
(20) Heliatek consolidates its technology leadership by establishing a new world record for organic solar technology with a cell efficiency of 12%. *Heliatek*.
(21) Roncali, J.; Thobie-Gautier, C. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 846–848.
(22) Hergué, N.; Mallet, C.; Savitha, G.; Allain, M.; Frère, P.; Roncali, J. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1762–1765.
(23) Karikomi, M.; Kitamura, C.; Tanaka, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6791–6792.
(24) Roncali, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1761–1775.
(25) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611.
(26) Fukagawa, H.; Yamane, H.; Kataoka, T.; Kera, S.; Nakamura, M.; Kudo, K.; Ueno, N. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 245310.
(27) Holstein, T. *Ann. Phys.* **1959**, *8*, 343–389.
(28) Godby, R. W.; Needs, R. J. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1169–1172.
(29) Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605–625.
(30) Whitcher, T. J.; Talik, N. A.; Woon, K.; Chanlek, N.; Nakajima, H.; Saisopa, T.; Songsiriritthigul, P. *J. Phys. Appl. Phys.* **2014**, *47*, 055109.
(31) Sze, S. M. *Physics of Semiconductors Devices, 3rd Edition*; Wiley.; Wiley: New York, 2006.

(32) Morel, D. L.; Ghosh, A. K.; Feng, T.; Stogryn, E. L.; Purwin, P. E.; Shaw, R. F.; Fishman, C. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *32*, 495–497.
(33) Ghosh, A. K.; Morel, D. L.; Feng, T.; Shaw, R. F.; Jr, C. A. R. *J. Appl. Phys.* **2003**, *45*, 230–236.
(34) Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324–1338.
(35) Rieβ, W.; Karg, S.; Dyakonov, V.; Meier, M.; Schwoerer, M. *J. Lumin.* **1994**, *60–61*, 906–911.
(36) Esselink, F. J.; Hadziioannou, G. *Synth. Met.* **1995**, *75*, 209–212.
(37) Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992**, *258*, 1474–1476.
(38) Peumans, P.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 27–31.
(39) Rand, B. P.; Burk, D. P.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 115327.
(40) Zhu, X.-Y.; Yang, Q.; Muntwiler, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1779–1787.
(41) Sim, M.; Shin, J.; Shim, C.; Kim, M.; Jo, S. B.; Kim, J.-H.; Cho, K. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 760–766.
(42) Hill, I. G.; Kahn, A.; Soos, Z. G.; Pascal, J., R. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 181–188.
(43) Theander, M.; Yartsev, A.; Zigmantas, D.; Sundström, V.; Mammo, W.; Andersson, M. R.; Inganäs, O. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 12957–12963.
(44) Kroeze, J. E.; Savenije, T. J.; Vermeulen, M. J. W.; Warman, J. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7696–7705.
(45) Blom, P. W. M.; Mihailetchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Markov, D. E. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1551–1566.
(46) Mihailetchi, V. D.; Koster, L. J. A.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 216601.
(47) Mihailetchi, V. D.; Wildeman, J.; Blom, P. W. M. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 126602.
(48) Zhu, X.-Y.; Yang, Q.; Muntwiler, M. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1779–1787.
(49) Peumans, P.; Forrest, S. R. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 27–31.
(50) Sariciftci, N. S.; Braun, D.; Zhang, C.; Srdanov, V. I.; Heeger, A. J.; Stucky, G.; Wudl, F. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 585–587.
(51) Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995**, *270*, 1789–1791.
(52) Lee, S.-H.; Kim, J.-H.; Shim, T.-H.; Park, J.-G. *Electron. Mater. Lett.* **2009**, *5*, 47–50.
(53) Lee, S.-H.; Kim, D.-H.; Kim, J.-H.; Lee, G.-S.; Park, J.-G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21915–21920.
(54) Chen, Y.; Wan, X.; Long, G. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2645–2655.
(55) Mishra, A.; Bäuerle, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*
(56) Garnier, F.; Horowitz, G.; Fichou, D. *Synth. Met.* **1989**, *28*, 705–714.
(57) Morana, M.; Wegscheider, M.; Bonanni, A.; Kopidakis, N.; Shaheen, S.; Scharber, M.; Zhu, Z.; Waller, D.; Gaudiana, R.; Brabec, C. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1757–1766.
(58) Gao, J.; Heeger, A. J.; Lee, J. Y.; Kim, C. Y. *Synth. Met.* **1996**, *82*, 221–223.
(59) Edder, C.; Armstrong, P. B.; Prado, K. B.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Commun.* **2006**, 1965–1967.
(60) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
(61) Smith, L. H.; Wasey, J. a. E.; Barnes, W. L. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2986–2988.
(62) Slooff, L. H.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; Moet, D. J. D.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143506.
(63) Blouin, N.; Michaud, A.; Gendron, D.; Wakim, S.; Blair, E.; Neagu-Plesu, R.; Belletête, M.; Durocher, G.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 732–742.
(64) Peumans, P.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 126–128.
(65) Xue, J.; Rand, B. P.; Uchida, S.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 66–71.
(66) Mutolo, K. L.; Mayo, E. I.; Rand, B. P.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8108–8109.
(67) Steinmann, V.; Kronenberg, N. M.; Lenze, M. R.; Graf, S. M.; Hertel, D.; Meerholz, K.; Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Würthner, F. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 888–893.
(68) Wei, G.; Xiao, X.; Wang, S.; Zimmerman, J. D.; Sun, K.; Diev, V. V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4261–4264.

(69) Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Millstone, J. E.; Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5359–5363.
(70) Rousseau, T.; Cravino, A.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Rihn, S.; Nicola, A. D.; Ziessel, R.; Roncali, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5082–5084.
(71) Mei, J.; Graham, K. R.; Stalder, R.; Reynolds, J. R. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 660–663.
(72) Yoo, S.; Domercq, B.; Kippelen, B. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427–5429.
(73) Winzenberg, K. N.; Kemppinen, P.; Fanchini, G.; Bown, M.; Collis, G. E.; Forsyth, C. M.; Hegedus, K.; Singh, T. B.; Watkins, S. E. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5701–5703.
(74) Wong, W. W. H.; Ma, C.-Q.; Pisula, W.; Yan, C.; Feng, X.; Jones, D. J.; Müllen, K.; Janssen, R. A. J.; Bäuerle, P.; Holmes, A. B. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 457–466.
(75) Sakai, J.; Taima, T.; Yamanari, T.; Saito, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1149–1153.
(76) Fitzner, R.; Reinold, E.; Mishra, A.; Mena-Osteritz, E.; Ziehlke, H.; Körner, C.; Leo, K.; Riede, M.; Weil, M.; Tsaryova, O.; Weiß, A.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897–910.
(77) Lim, E.; Lee, S.; Lee, K. K.; Kang, I.-N.; Moon, S.-J.; Kong, H.-Y.; Katz, H. E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *107*, 165–174.
(78) Steinberger, S.; Mishra, A.; Reinold, E.; Levichkov, J.; Uhrich, C.; Pfeiffer, M.; Bäuerle, P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1982–1984.
(79) Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. *Nat Mater* **2012**, *11*, 44–48.
(80) Deng, D.; Yang, Y.; Zhang, J.; He, C.; Zhang, M.; Zhang, Z.-G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 614–622.
(81) Shi, Q.; Cheng, P.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 63–67.
(82) Chiu, S.-W.; Lin, L.-Y.; Lin, H.-W.; Chen, Y.-H.; Huang, Z.-Y.; Lin, Y.-T.; Lin, F.; Liu, Y.-H.; Wong, K.-T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1857–1859.
(83) Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Roquet, S.; Roncali, J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3033–3037.
(84) Shang, H.; Fan, H.; Liu, Y.; Hu, W.; Li, Y.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1554–1557.
(85) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162–163.
(86) Sun, Y.; Cui, C.; Wang, H.; Li, Y. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 1058–1061.
(87) Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Niskala, J. R.; Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Young, E. P.; Fréchet, J. M. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4313–4319.
(88) Horowitz, G.; Kouki, F.; Spearman, P.; Fichou, D.; Nogues, C.; Pan, X.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 242–245.
(89) Lu, Z.; Jiang, B.; Zhang, X.; Tang, A.; Chen, L.; Zhan, C.; Yao, J. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2907–2914.
(90) Liu, S.-J.; Chen, Y.; Xu, W.-J.; Zhao, Q.; Huang, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 461–480.
(91) Wong, W.-Y.; Ho, C.-L. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1246–1256.
(92) Hirade, M.; Nakanotani, H.; Yahiro, M.; Adachi, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 80–83.
(93) Li, L.; Chow, W.-C.; Wong, W.-Y.; Chui, C.-H.; Wong, R. S.-M. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1189–1197.
(94) Bergemann, K. J.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 243303/1–243303/3.
(95) Najafov, H.; Lee, B.; Zhou, Q.; Feldman, L. C.; Podzorov, V. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 938–943.
(96) Fukuzumi, S.; Kojima, T. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1427–1439.
(97) Williams, G.; Sutty, S.; Klenkler, R.; Aziz, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *124*, 217–226.
(98) Hamilton, R.; Shuttle, C. G.; O'Regan, B.; Hammant, T. C.; Nelson, J.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1432–1436.
(99) Bisquert, J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1515–1516.
(100) Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789–794.

(101) Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispens, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 374–380.
(102) Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10–28.
(103) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 245207.
(104) Steim, R.; Kogler, F. R.; Brabec, C. J. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2499–2512.
(105) Hains, A. W.; Liu, J.; Martinson, A. B. F.; Irwin, M. D.; Marks, T. J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 595–606.
(106) Miyanishi, S.; Zhang, Y.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6723–6725.
(107) Kim, D. H.; Song, H. J.; Heo, S. W.; Song, K. W.; Moon, D. K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120, Part A*, 94–101.
(108) Chen, H.-C.; Chen, Y.-H.; Liu, C.-C.; Chien, Y.-C.; Chou, S.-W.; Chou, P.-T. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4766–4772.
(109) Koster, L. J. A.; Smits, E. C. P.; Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 085205.
(110) Koster, L. J. A.; Mihailetchi, V. D.; Blom, P. W. M. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 052104.
(111) Kim, H.; Gilmore, C. M.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Chrisey, D. B. *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6451–6461.
(112) Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5994–6011.
(113) Liang, Y.; Xu, Z.; Xia, J.; Tsai, S.-T.; Wu, Y.; Li, G.; Ray, C.; Yu, L. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E135–E138.
(114) Chen, H.-Y.; Hou, J.; Zhang, S.; Liang, Y.; Yang, G.; Yang, Y.; Yu, L.; Wu, Y.; Li, G. *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 649–653.
(115) Girtan, M.; Rusu, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 446–450.
(116) Pingree, L. S. C.; MacLeod, B. A.; Ginger, D. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7922–7927.
(117) Jung, J. W.; Lee, J. U.; Jo, W. H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 633–637.
(118) Shrotriya, V.; Li, G.; Yao, Y.; Chu, C.-W.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 073508.
(119) Irwin, M. D.; Buchholz, D. B.; Hains, A. W.; Chang, R. P. H.; Marks, T. J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 2783–2787.
(120) Sun, Y.; Takacs, C. J.; Cowan, S. R.; Seo, J. H.; Gong, X.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2226–2230.
(121) Zhang, M.; Irfan; Ding, H.; Gao, Y.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 183301.
(122) Jasieniak, J. J.; Seifter, J.; Jo, J.; Mates, T.; Heeger, A. J. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 2594–2605.
(123) Zilberberg, K.; Trost, S.; Schmidt, H.; Riedl, T. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 377–381.
(124) Li, S.-S.; Tu, K.-H.; Lin, C.-C.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3169–3174.
(125) Hains, A. W.; Marks, T. J. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 023504.
(126) Hains, A. W.; Liu, J.; Martinson, A. B. F.; Irwin, M. D.; Marks, T. J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 595–606.
(127) Hains, A. W.; Ramanan, C.; Irwin, M. D.; Liu, J.; Wasielewski, M. R.; Marks, T. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 175–185.
(128) Sun, Y.; Wang, M.; Gong, X.; Seo, J. H.; Hsu, B. B. Y.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1365–1367.
(129) Lu, K.; Yuan, J.; Peng, J.; Huang, X.; Cui, L.; Jiang, Z.; Wang, H.-Q.; Ma, W. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 14253–14261.
(130) Berny, S.; Tortech, L.; Véber, M.; Fichou, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3059–3068.
(131) Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. *Chem Mater* **2010**, *23*, 470–482.

Chapitre 2

Synthèse de dipyrrométhènes métallés (Co, Ni , Cu) et de dipyrannylidènes

I. Dipyrrométhènes de Co, Ni et Cu

Cette partie est consacrée à la synthèse de dipyrrométhènes métallés à base de métaux du bloc de transition 3d (Co, Ni, Cu) (Figure II-1).

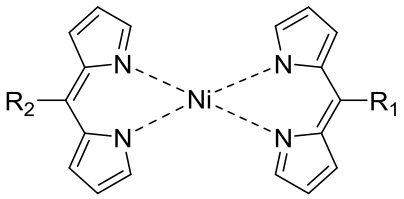


Figure II-1 : Dipyrrométhènes de nickel

I. 1. Etat de l'art des synthèses de dipyrrométhènes

Nous avons choisi de nous intéresser à un système de complexes de nickel avec des ligands dipyrrométhènes (figure II-2) diversement substitués. Les dipyrrométhènes forment une importante famille de ligand bipyrrolique, simples d'accès, qui a beaucoup été étudié ces dernières années. Ce sont des molécules totalement conjuguées, relativement planes, dont la propension à chélater les métaux est connue. Ce système de ligand a en effet déjà été étudié, notamment à la suite des nombreux travaux réalisés sur les systèmes BODIPY. En outre, les dipyrrométhènes ont été étudiés pour leurs propriétés supramoléculaires.

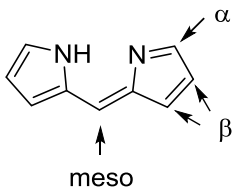


Figure II-2 : Structure chimique de dipyrrométhènes et positions chimiques modulables

Des dipyrrométhènes substitués en meso sont utilisés pour former diverses structures supramoléculaires[1,2,3], des polymères de coordination[2,4,5], ou encore des « Metals Organic Framework » (MOFs)[6,7].

Ils existent différentes méthodes pour préparer des dipyrrométhènes non substitués en méso. Il est ainsi possible de les obtenir directement par la réaction, sous catalyse acide, d'un pyrrole

libre et d'un α-aldéhyde pyrrole. Il est également possible de les préparer à partir d'un α,β-alkyl-α'-ethyloxycarbonyl-pyrrole et de sa réaction dans de l'acide formique concentré. Enfin, ils peuvent être préparés par simple oxydation du dipyrrométhane correspondant. Ces différentes méthodes sont résumées dans la Figure II-3. Toutefois, aucune de ces méthodes ne donne accès aux dipyrrométhènes substitués en méso et libre sur les positions α et β (Figure II-2 et II-3).[8]

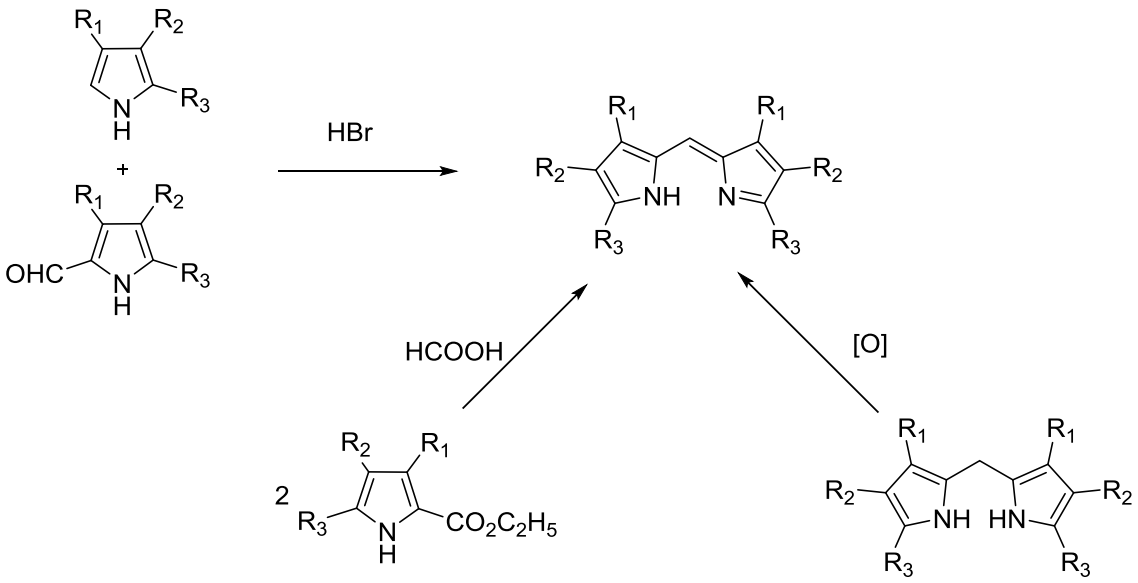


Figure II-3 : Différentes stratégies de synthèse de dipyrrométhènes

La synthèse de dipyrrométhane substitué en méso est plus rare dans la littérature. La première synthèse de ce type décrite dans la littérature a été rapportée en 1908 par Gabriel et confirmée en 1943 par Rogers[9,10]. Ils décrivent la formation du dipyrrométhène résultant de la réaction entre le 2,4-diphényl-pyrrole et le chlorure de benzoyle. Plus récemment, dans une démarche similaire, Treibs a décrit la synthèse d'un méso-phényl dipyrrométhène substitué cinq fois[11]. La préparation de ce type de composé passe par la synthèse de dipyrrométhanes (Figure II-4).

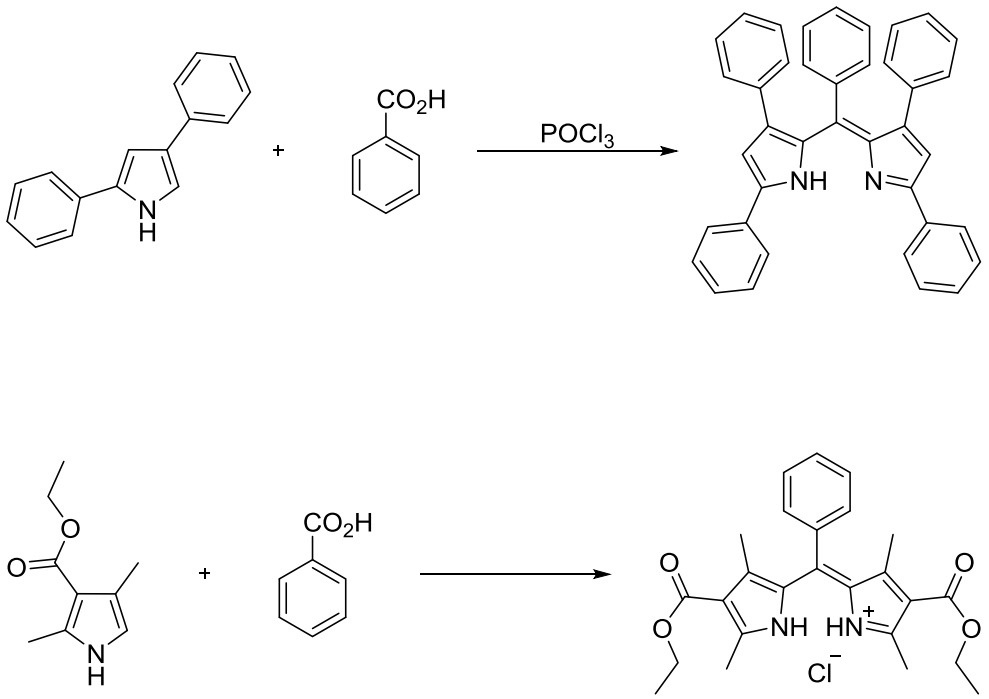


Figure II-4 : Synthèse de dipyrrométhènes substitués en position *méso*

Dans les deux cas, les pyrroles sont substitués en position α et β. La présence de ces substituants sur une position α et au moins sur une position β empêche la polymérisation du pyrrole, qui pourrait avoir lieu dans les conditions utilisées. Ces méthodes ne permettent donc pas de synthétiser des méso-phényle dipyrrométhènes non substitués. Il est à noter que la présence de substituants massifs en position α engendre des gênes stériques importantes, notamment dans le cadre de la formation du complexe métallique. De façon imprévue, Cavaleiro va résoudre ce problème et proposer une nouvelle synthèse. En effet alors qu'il tentait d'obtenir une tétra-aryle porphyrine à partir de pyrrole et de *o*-acetoxybenzaldéhyde, il a isolé et cristallisé le méso-aryle dibenzofuranyle dipyrrométhène[12].

Cette chimie, qui est donc également utilisée dans le cadre de la synthèse de porphyrine et de ses dérivés, est désormais mieux connue et décrite dans la littérature[13,14,15]. Lindsey *et al.* ont étudié à la fin des années 90 plus précisément cette réaction dans le but de s'affranchir de l'étape de purification par chromatographie (Figure II-5).

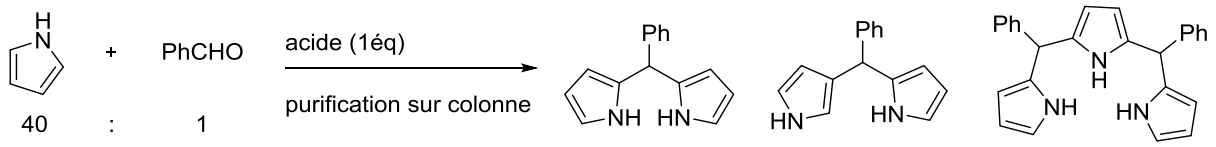


Figure II-5 : Accès rapide à des dipyrrométhane fonctionnalisé en position *méso*

Suite à cette étude, ils ont développé une synthèse améliorée de dipyrrométhane substitué en position méso. Leur procédé est basé sur la condensation d'un aldéhyde avec un pyrrole, placé en grand excès. L'équipe de D'Auria a également étudié la réaction de formation du dipyrrométhane en utilisant la photo-catalyse[16]. L'oxydation de ces espèces a été rapportée par Dolphin *et al.* un peu plus tard et utilisé par l'équipe d'Halper[17,18,19]. L'utilisation de 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone (DDQ) pour déshydrogéner est relativement répandue dans la synthèse de pigments dérivés du pyrrole, notamment pour réduire des porphyrines.

La première formation de BF_2-dipyrrine a été décrite par Treibs et Kreuzer dans les années 60[20], tandis que divers exemples de dipyrrinato-complexes à base de métaux de transition, avec par exemple du Fe(I-II), du Co(III), du Ni(II) ou du Cu(II) ont été publiés dans les années 2000[8].

Une préparation pratique de dispyrrométhanes substitués par des 5-aryles, qui sont des précurseurs connus des dipyrrométhènes, a été décrite au début des années 90 par Lindsey *et al*. et l'oxydation de ces espèces a été rapportée par Dolphin *et al.* en 1996.[8,15] La première formation de BF_2-dipyrrine a été décrite par Treibs et Kreuzer dans les années 60[20], tandis que divers exemples de dipyrrinato-complexes à base de métaux de transition, avec par exemple du Fe(I-II), du Co(III), du Ni(II) ou du Cu(II) ont été publiés dans les années 2000[8].

I. 2. Synthèses et caractérisations de complexes de dipyrrométhènes oligothiophènes

Notre projet de synthèse est de substituer diversement la position *meso* avec des groupes électro-attracteurs ou électro-donneurs, fortement absorbants et aromatiques. Il est connu que les groupements thiophènes permettent d'obtenir des composés ayant des propriétés de donneur adéquate (en terme énergétique et d'absorption) pour le photovoltaïque. Il est également possible de fonctionnaliser la position α des dispyrrométhanes. La synthèse de tels composés est assez rapide et facile, et peut se faire en deux étapes pour les composés les plus simples. Après une réaction de type Rothemund entre deux pyrroles et un aldéhyde, il est possible de réaliser en une synthèse

monotope du complexe organométallique en combinant la réaction de ré-aromatisation et de complexation[21,22].

I. 2. 1. Synthèses des complexes oligothiophène

Complexes de nickel

Cette synthèse nous a permis d'obtenir le bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) (Figure II-6).

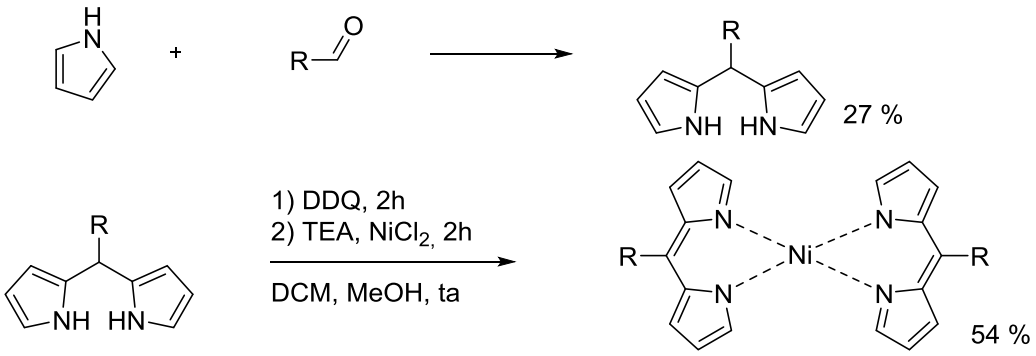


Figure II-6 : Synthèse de bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II).

Les propriétés de ce type de complexe ont été étudiées par Churchill *et al.* dans le cadre du développement de nouvelles petites molécules commutateurs. Son équipe s'est ainsi intéressée à la réactivité de BF_2-dipyrrométhène, de complexes de dipyrrométhènes et de ligand type scorpionate (figure II-7).[23]

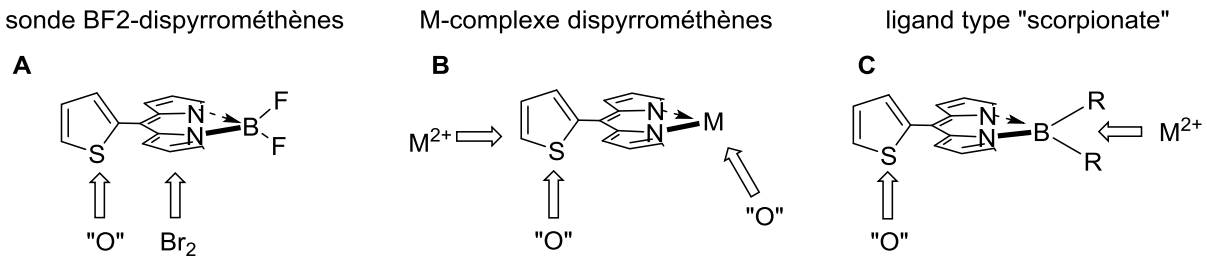


Figure II-7 : Type de substrats et type de réactivité investigués par l'équipe de Churchill. Question soulevée : *A* i) une oxydation du soufre sélective est-elle possible ? ii) une bromation du dipyrrométhène est-elle observable ? *B* iii) est ce que le groupe thieno peut servir de médiateur métallique pour la reconnaissance d'ions ? iv) est ce qu'une qu'oxydation du soufre précède l'oxydation du métal. *C* i) et v) des groupes aryles sans hétéroatome peuvent-ils servir de médiateurs pour la reconnaissance d'ions métalliques.

Un certain nombre d'études ont ainsi montré l'intérêt de l'utilisation de substrats mésothienyl-dipyrrométhène comme matériel absorbant ou précurseurs de MOF.

Nous avons ensuite choisi de nous intéresser à la synthèse d'une série de complexes de nickel avec des dérivées de type oligothiophène. La synthèse du bis-5-(2-bithienyl)dipyrrinato)Ni(II) se réalise en suivant le même protocole, en partant du 2,2'-bithiophene-5-carboxaldehyde (Figure II-8).

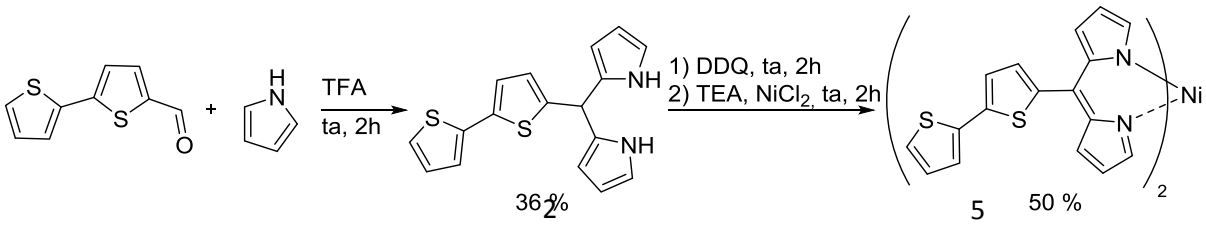


Figure II-8 : Synthèse du bis-5-(2-bithienyl)dipyrrinato)Ni(II)

Pour la synthèse du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II), un autre chemin réactionnel a été choisi. En effet, la première étape de la synthèse n'est pas une étape réellement efficace, et la synthèse du *meso*-terthiophène dispyrrométhane nécessiterait une quantité trop importante de 2,2':5',2''-terthiophene-5-carboxaldehyde.

Pour contourner ce problème, nous avons choisi de partir de bromothiophène carboxaldehyde et d'utiliser une réaction palladocatalysée pour accéder au substrat dispyrrométhane désiré. En effet, engager le substrat (bromothienyl)-dispyrrométhane dans la réaction de complexation ne conduisait pas au produit désiré mais à un mélange de produits non exploitables. Deux types de couplage ont été essayés avec différentes conditions, mais c'est finalement un couplage de Suzuki qui nous a permis d'obtenir le bon produit (figure II-9). Le (bromothienyl)-dispyrrométhane, en utilisant une catalyse à l'aide de $PdCl_2$dppf, réagit avec un bithiophène boronique de manière très efficace (99 %).

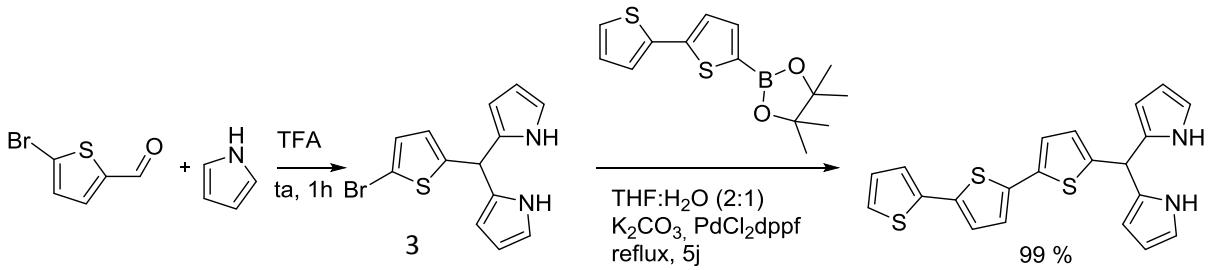
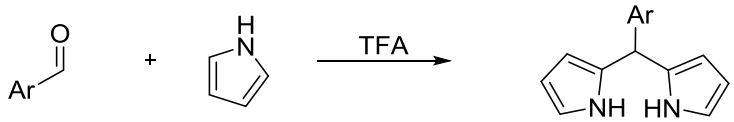


Figure II-9 : Synthèse *meso*-terthiophène dipyrrométhane

Différents couplages de Suzuki ont été essayés dans un premier temps. Les conditions choisies ont permis d'obtenir un rendement quasi-quantitatif mais seulement sur de petites quantités de matière. Nous avons également essayé de réaliser la réaction de ré-aromatisation et de complexation avant de faire le couplage. Toutefois, cette voie de synthèse s'est avérée être une impasse au niveau de la première étape, qui semble impossible avec un substrat bromé.



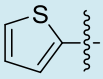
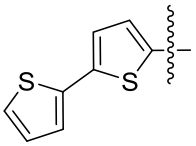
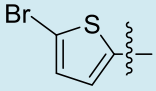
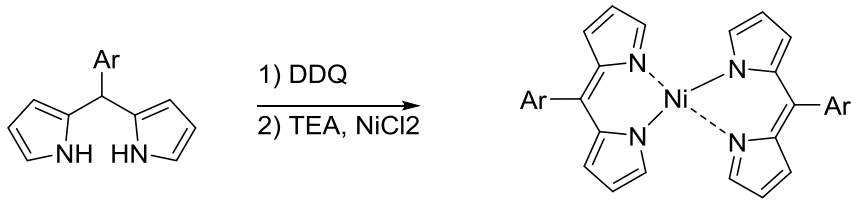
Ar	Produit	Rendement
	1	27 %
	2	36 %
	3	34 %

Tableau II- 1 : Récapitulatif de la synthèse des dipyrrométhanes substitués en *méso* par des dérivés thiophènes

Le tableau II-1 résume les différents dipyrrométhanes avec des substituants oligothiophènes obtenus en une étape. Les rendements bien que faibles (25-30 %), peuvent être amélioré en mettant un large excès de pyrrole.

L'étape de ré-aromatisation par le DDQ et de complexation avec $NiCl_2.6H_2O$ permet d'obtenir le bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) (6) dans un rendement correct.



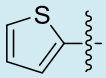
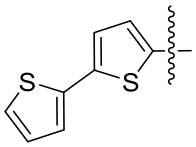
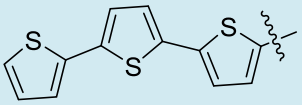
Ar	Produit	Rendement
	4	54 %
	5	50 %
	6	67 %

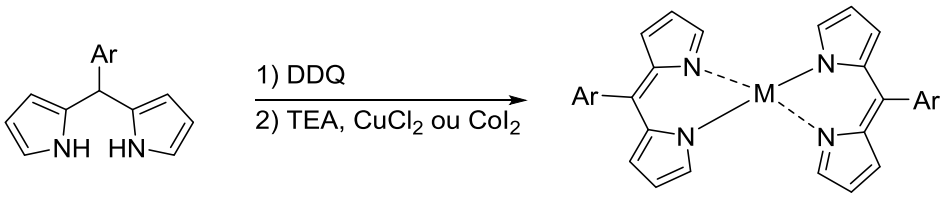
Tableau II-2 : Récapitulatif de la synthèse de bis-5-(oligothienyl)dipyrrinato)Ni(II)

Le tableau II-2 résume les différents dipyrrométhènes de nickel avec des substituants oligothiophènes (1T, 2T, 3T) obtenus en une étape Les rendements sont corrects (50-70 %) et permettent d'obtenir le produit final avec un rendement global de 15 à 20 %.

Complexe de cobalt et de cuivre

Suite aux premières synthèses à centre nucléaire au nickel, nous avons décidé d'étendre ce système à différents complexes métalliques. Pour rester cohérent dans notre projet de recherche, nous avons choisi de nous intéresser aux deux métaux de transition du groupe d proche du nickel : le cobalt et le cuivre.

En suivant le protocole expérimental préalablement établi, nous avons pu synthétiser avec succès les deux complexes substitués en méso par un groupement thiophène comme le tableau II-3 le montre. Malheureusement, dans le cas des complexes terthiophènes, la réaction n'a pas été concluante.



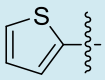
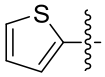
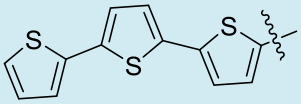
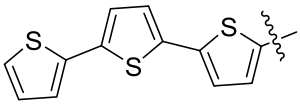
Ar	Métal	Produit	Rendement
	Co	7	40 %
	Cu	8	46 %
	Co	9	X
	Cu	10	X

Tableau II-3 : Récapitulatif de la synthèse de bis-5-(oligothienyl)dipyrrinato)Co(II) et de bis-5-(oligothienyl)dipyrrinato)Ni(II)

Variation sur le pyrrole

Nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un autre type de substrat. Afin d'enrichir en électrons les groupements pyrrole et d'augmenter la conjugaison du système, nous avons choisi de prendre l'indole comme produit de départ (Figure II-10).

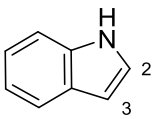


Figure II-10 : Structure chimique de l'indole

L'indole et le pyrrole n'ont pas le même type de réactivité. En effet, les substitutions électrophiles aromatiques se font préférentiellement en position 2 pour le pyrrole alors qu'elles se font préférentiellement en position 3 dans le cas de l'indole. La réaction de Rothemund risque donc

de ne pas permettre d'obtenir le même type d'intermédiaire que pour le pyrrole puisque l'attaque ne portera pas sur le carbone en α de l'azote (Figure II-11).

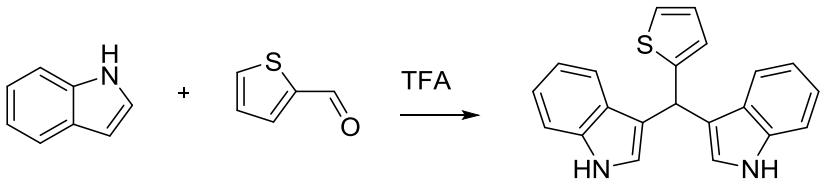


Figure II-11 : Synthèse de Rothemund entre un indole et un 2-carboxaldéhydethiophène

Nous avons tout malgré tout réalisé cette réaction. Après avoir isolé et purifié le produit, nous avons pu effectuer différentes expériences RMN pour voir les interactions entre les protons des différents atomes de la molécule, notamment grâce à la spectroscopie RMN 2D (spectroscopie de corrélation COSY, HSQC, HMBC). Ces différentes mesures nous ont malheureusement permis de confirmer l'attaque en position 3 comme l'atteste le spectre COSY suivant (Figure II-12)

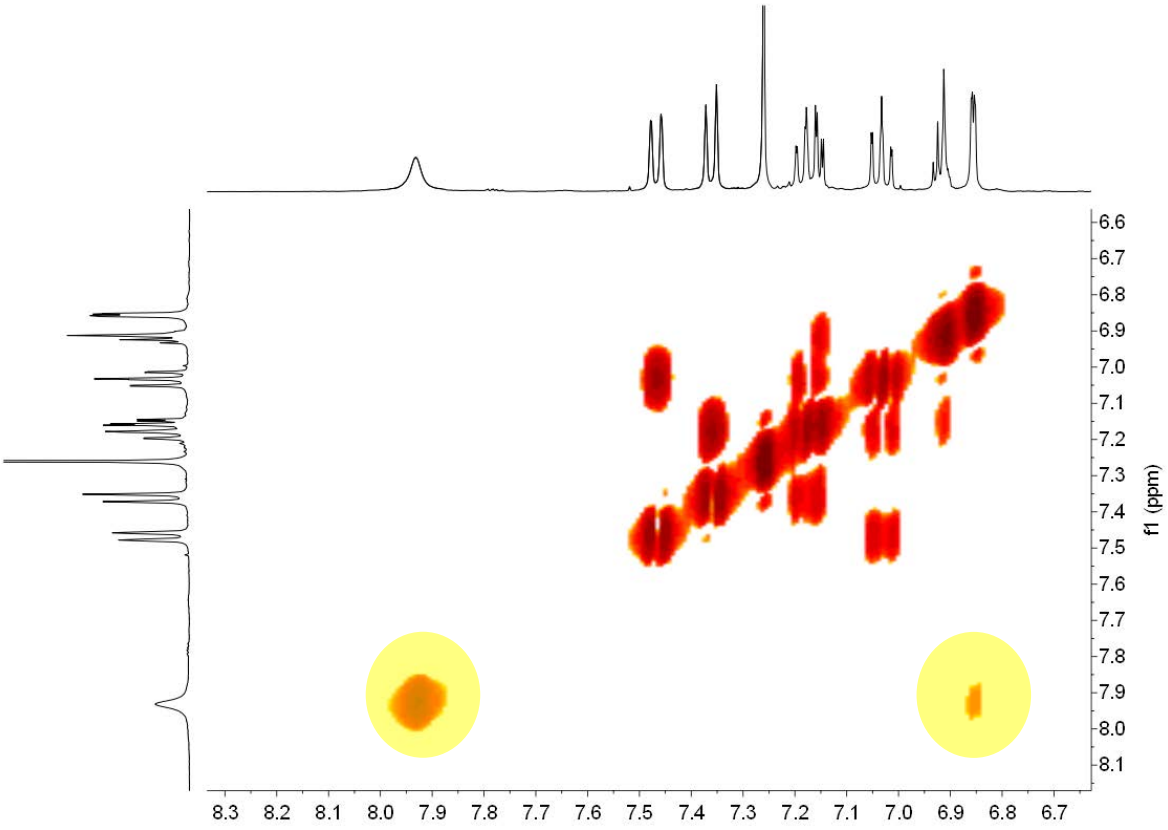


Figure II-12 : COSY du (*méso*-thienyl)disindolométhane. L'interaction entre l'hydrogène porté par l'atome d'azote et un autre atome permettent de conclure que la position 2 de l'indole est libre.

La réaction de complexation va donc être plus difficile puisque les deux groupes –NH vont être plus éloignés que dans le cas du pyrrole. Nous avons tout de même réalisé la réaction de complexation sans succès comme attendu.

I. *2. 2. Structure électronique des dipyrrométhènes (Co, Ni, Cu)*

Absorption UV-vis et électrochimie

Pour caractériser ces différents complexes, nous avons réalisé des mesures physico-chimiques. Des mesures en spectroscopie UV/vis ont été entreprises dans un premier temps. La Figure II-13 représente le spectre d'absorption en solution (dichlorométhane) des NiDiPy-(T,2T,3T) :

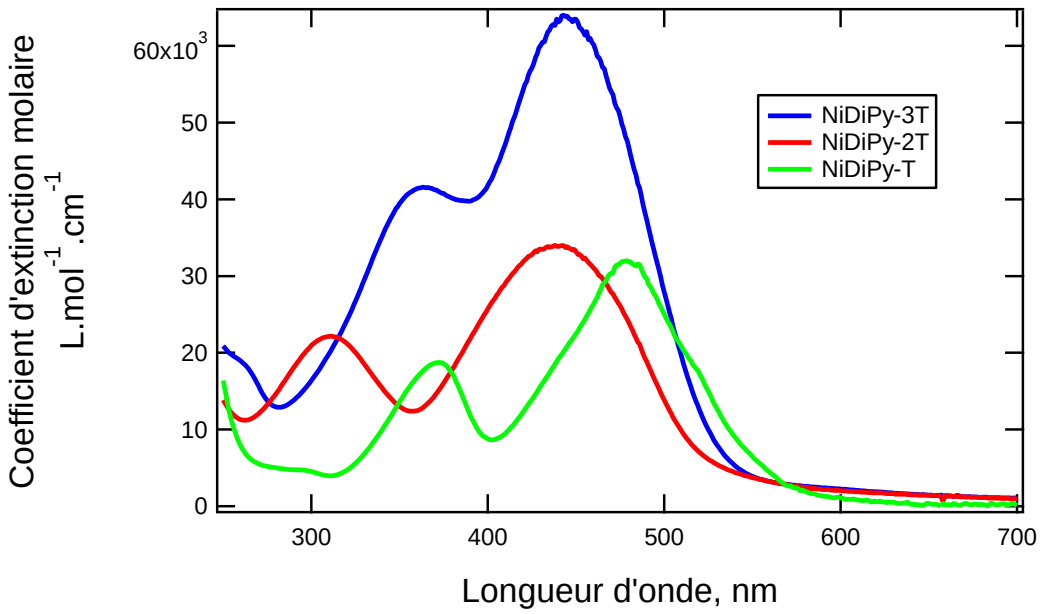


Figure II-13 : Coefficient d'absorption molaire des bispyrométhènes oligothiophènes de nickel

Sur cette figure II-13, il est possible d'observer deux maxima d'absorption. Le premier a une valeur aux alentours de λ = 360 nm pour les NiDiPy-T et NiDiPy-3T, et plus proche de λ = 300 nm pour le NiDiPy-2T. Cette différence de comportement provient vraisemblablement des propriétés de la parité thiophénique. Le second pic d'absorption, le principal, atteint son maximum pour une longueur d'onde λ = 477 nm pour le NiDiPy-T, et aux alentours de λ = 440 nm pour les NiDiPy-(2T, 3T). Ce déplacement du pic d'absorption est surprenant, puisque le système est plus étendu pour ces

deux molécules. Les interactions π- π* et des interactions métal-ligand sont à l'origine de cette absorption. Il est à noter que le coefficient d'absorption molaire du composé NiDiPy-3T est deux fois supérieur aux deux autres composés pour atteindre une valeur de $6{,}4.10^4$ $L.mol^{-1}.cm^{-1}$.

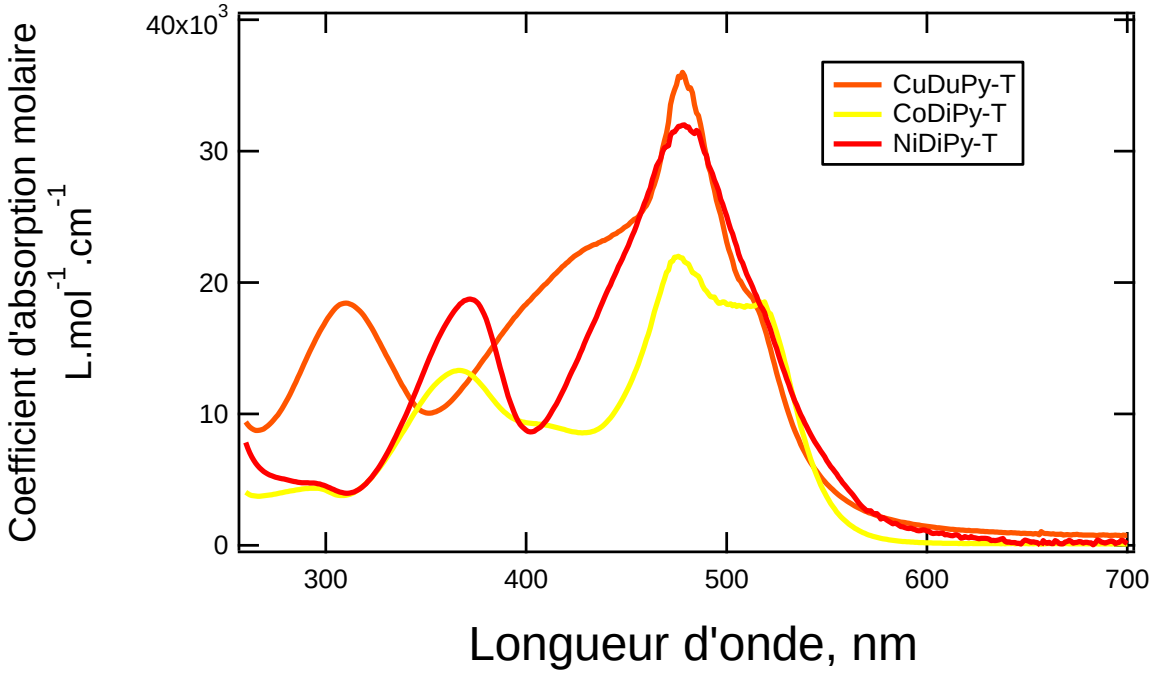


Figure II-14 : Coefficient d'absorption molaire des bispyrométhènes monothiophènes de cobalt, de nickel et de cuivre

Sur la figure II-14, il est possible d'observer à nouveau deux maxima d'absorption. De nouveau, la position du premier pic n'est pas la même pour les trois composés. Il se situe ainsi à λ = 310 nm pour le CuDiPy-T et aux alentours de λ = 370 nm pour les NiDiPy-T et CoDiPy-T.

Composé	λ_{max} (nm)	ε_o ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)	E_g
NiDiPy(T)	477	$3{,}2.10^4$	2,2 eV
NiDiPy(2T)	438	$3{,}4.10^4$	2,3 eV
NiDiPy(3T)	445	$6{,}4.10^4$	2,2 eV
CoDiPy(T)	476	$2{,}2.10^4$	2,3 eV
CuDiPy(T)	479	$3{,}6.10^4$	2,2 eV

Tableau II- 4 : Récapitulatif des longueurs d'onde d'absorption maximales et des coefficients d'absorption molaires associés

Dans un second temps, nous avons étudié les propriétés d'oxydo-réduction de ces différents complexes (figure II-15).

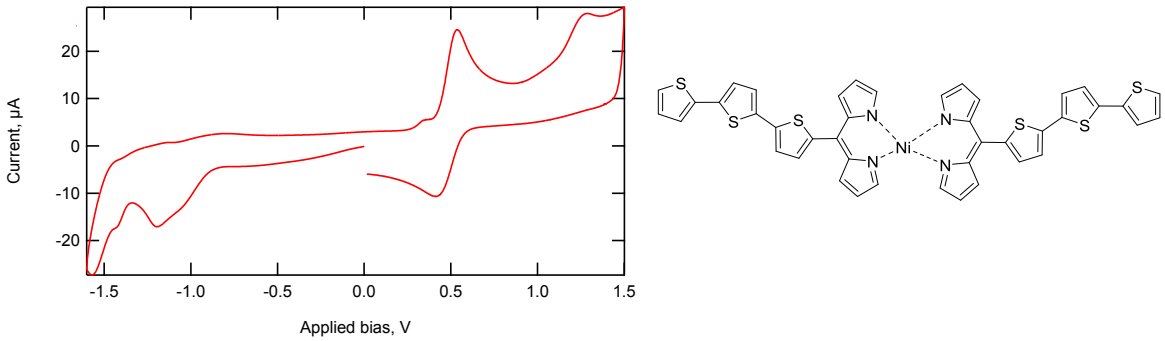


Figure II-15 : Voltamétrie cyclique du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) en présence de ferrocène comme étalon interne. Le complexe est placé dans une solution de DMF contenant du $TPABF_6$.

La relation entre pic d'oxydation et positionnement énergétique de la HOMO a été déterminée expérimentalement par l'équipe de Forrest et peut se déduire grâce à l'équation suivante.[24]

$$E_{HOMO} = -(1{,}4 \pm 0{,}1) \times (qV_{CV}) - (4{,}6 \pm 0{,}08)\ eV$$

Pour déterminer précisément le potentiel d'oxydation, un étalon ferrocène a été ajouté. Le potentiel d'oxydation du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) a ainsi pu être déterminé : E_{OX} = 1,20 eV, il s'agit d'un pic irréversible. Cette valeur nous a permis d'accéder au niveau énergétique occupé par la HOMO, en utilisant la relation expérimentale développée par l'équipe de Forrest : E_{HOMO} = -5,7 eV.

En appliquant cette même méthode aux autres complexes synthétisés, nous avons pu déterminer le niveau énergétique de leur HOMO.

En observant ces valeurs, nous pouvons tout d'abord observer un abaissement de l'énergie de la HOMO à mesure que la taille du dérivé oligo-thiophène augmente. Cet abaissement est particulièrement visible lorsqu'on passe du système 1T au système 2T. L'utilisation d'un atome de cobalt à la place de l'atome de nickel provoque de la même façon un abaissement de l'énergie de la HOMO.

Une fois ces deux études réalisées, il est possible de déterminer les niveaux énergétiques HOMO et LUMO de ces complexes, en assimilant gap optique et gap énergétique. Cela nous permet donc de construire le diagramme énergétique de nos composés, pour préparer l'étude photovoltaïque (Tableau II-5).

Composé	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_g
NiDiPy(T)	-5 eV	-2,8 eV	2,2 eV
NiDiPy(2T)	-5,5 eV	-3,2 eV	2,3 eV
NiDiPy(3T)	-5,7 eV	-3,5 eV	2,2 eV
CoDiPy(T)	-5,3 eV	-3 eV	2,3 eV
CuDiPy(T)	-4,9 eV	-2,7 eV	2,2 eV

Tableau II-5 : Récapitulatif des HOMO, LUMO et gap optique des différents complexes

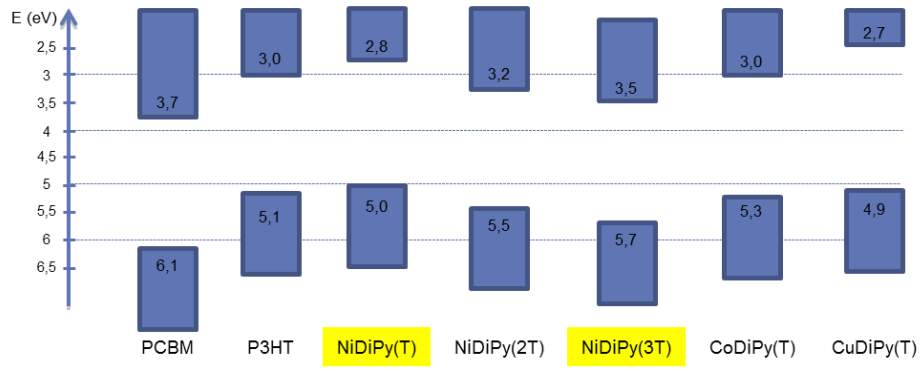


Figure II-16 : Diagramme énergétique des différents complexes et mise en regard avec le placement énergétique des HOMO et LUMO du P3HT et du PCBM

Ce diagramme (figure II-16) nous permet d'observer que le gap optique des différents composés est sensiblement équivalent, quelque-soit le dérivé oligothiophène utilisé. L'origine de ce gap est donc directement liée à la présence du cœur métallique. Le NiDiPy-T possède ainsi un positionnement énergétique HOMO-LUMO très proche de celui du P3HT, ce qui justifie l'utilisation par la suite de ce complexe avec l'accepteur $PC_{61}BM$ pour concevoir des cellules solaires de type BHJ. Les complexes suivants possèdent des HOMO plus profondes, ce qui constitue un avantage dans le cadre de l'obtention d'un bon V_{OC} d'après les études de Scharber et Rand, comme nous l'avons vu au chapitre 1. Toutefois, comme le gap énergétique reste constant, les LUMO de ces complexes sont également abaissés, ce qui peut finir par poser un problème lors de l'étape de séparation de charges. Pour que cette étape soit efficace, il est en effet admis qu'un gap de 0,3 eV entre les LUMO du donneur et de l'accepteur soit respecté :

$$|E_{LUMO}(accepteur) - E_{LUMO}\,(donneur)| > 0{,}3\ eV$$

De ce point de vue, si le choix du $PC_{61}BM$ est parfaitement justifié dans le cas du NiDiPy-T, il est clair qu'il risque de poser un problème dans le cas du NiDiPy-3T, et que le choix d'un autre accepteur risque de s'imposer.

Modélisation des dipyrrométhènes métallés

Afin de mieux appréhender les propriétés électroniques des différents complexes, nous avons décidé de réaliser une étude théorique de ceux-ci. En effet, de nombreux efforts ont été déployés dans ce domaine afin de développer des principes de design moléculaire pour développer de nouveaux matériaux pour les OLED et l'OPV.[25] L'un des objectifs prioritaires de ces études est de mieux comprendre comment les propriétés électroniques des semi-conducteurs sont affectées par leur environnement, comme l'ont montrées des études expérimentales (voltamétrie cyclique, absorption UV-vis). [24,26] S'il reste encore une divergence importante entre résultats expérimentaux et calculs théoriques[24,27-29], il est communément admis que les géométries moléculaires et la représentation des surfaces de densité électroniques sont correctes voir très bonnes.

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), nous avons effectué une série de calculs afin de déterminer la géométrie et l'état électronique des différents complexes. Après un premier calcul réalisé pour optimiser la géométrie du complexe en utilisant la fonctionnelle BP86. A la suite, nous avons terminé d'optimiser le système en utilisant une fonctionnelle B3LYP

Pour simplifier les calculs, nous avons commencé par étudier le bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II). Nous nous sommes donc intéressés à deux types de géométries :

- une géométrie plan carré
- une géométrie pseudo-tétraédrique

De même, nous avons voulu étudier le caractère singulet ou triplet de l'atome de nickel.

Nous avons ainsi pu obtenir une convergence dans trois cas sur quatre : seule la géométrie pseudo-tétraédrique triplet n'a pu être réalisée. Les niveaux d'énergie obtenus des différents complexes sont très proches. Il n'est donc pas possible de conclure sur la géométrie du complexe, même si la géométrie pseudo-tétraédrique est la plus stable (figure II-17 et II-18).

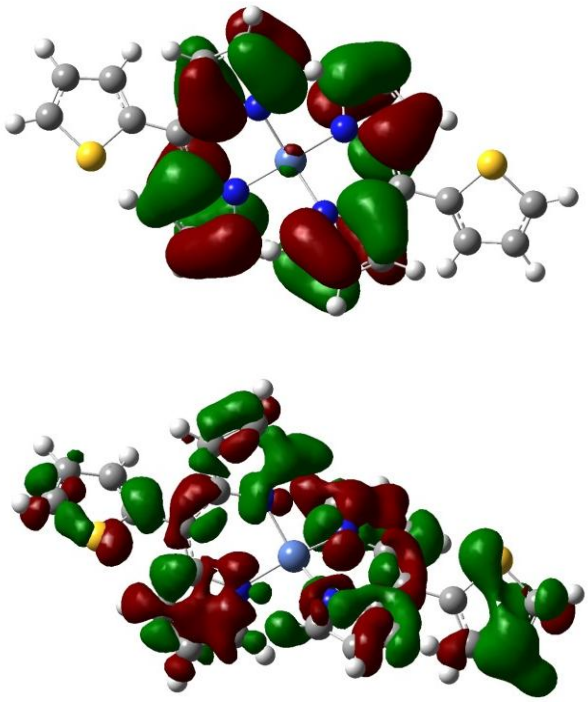


Figure II-17 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du complexe bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) de géométrie pseudo-tétraédrique singulet.

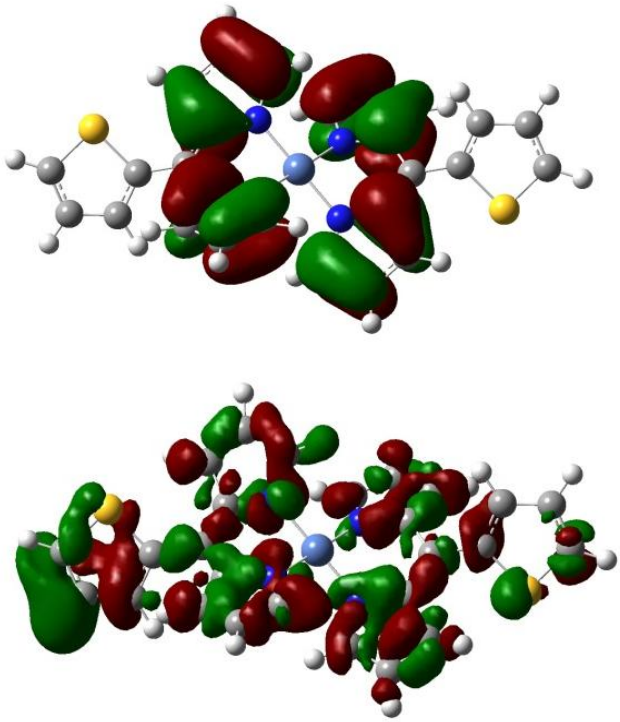


Figure II-18 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du complexe bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) de géométrie plan, carré singulet

La représentation des orbitales HOMO et LUMO, présentée Figure II-17 et Figure II-18, permet de constater que les orbitales HOMO sont concentrées sur le cœur métallique et les dipyrrométhènes. En revanche, la LUMO est délocalisée sur toute la molécule, et ce quelque-soit la géométrie étudiée. Le placement énergétique, en revanche, diffère ce qui a pu être mesuré expérimentalement, ce qui était un problème attendu. La HOMO se retrouve ainsi placée à -5,2 eV (-5 eV expérimentalement), tandis qu'un gap énergétique de 3 eV est obtenu (2,2 eV pour le gap optique).

L'un des points importants de ces différentes modélisations concerne le rôle des « antennes » thiophènes qui n'interviennent pas dans les orbitales de la HOMO. L'excitation intervient donc au niveau du cœur métallique, et provient vraisemblablement d'un couplage MLCT. En effet le couplage fort métal / ligand induit un champ dipolaire fort qui doit contribuer à dissocier les excitons. Au contraire, la LUMO, l'orbitale qui va accueillir l'électron excité est, elle, complètement délocalisée sur le complexe. L'un des risques de cette configuration est un piégeage de l'exciton photogénéré sur le complexe et un quenchage au niveau du complexe, ce qui va à l'encontre du but recherché.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la modélisation du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II), afin de voir l'influence de la longueur de l'oligothiophène porté en méso et de voir si des « antennes » plus longues permettraient de faciliter une future séparation de charges. En effectuant le même travail d'optimisation de la géométrie, nous avons pu converger sur toutes les formes étudiées. C'est de nouveau la géométrie pseudo-tétraédrique qui a été obtenue, même si les différentes configurations possèdent quasiment toute la même énergie (figure II-19 à II-22)

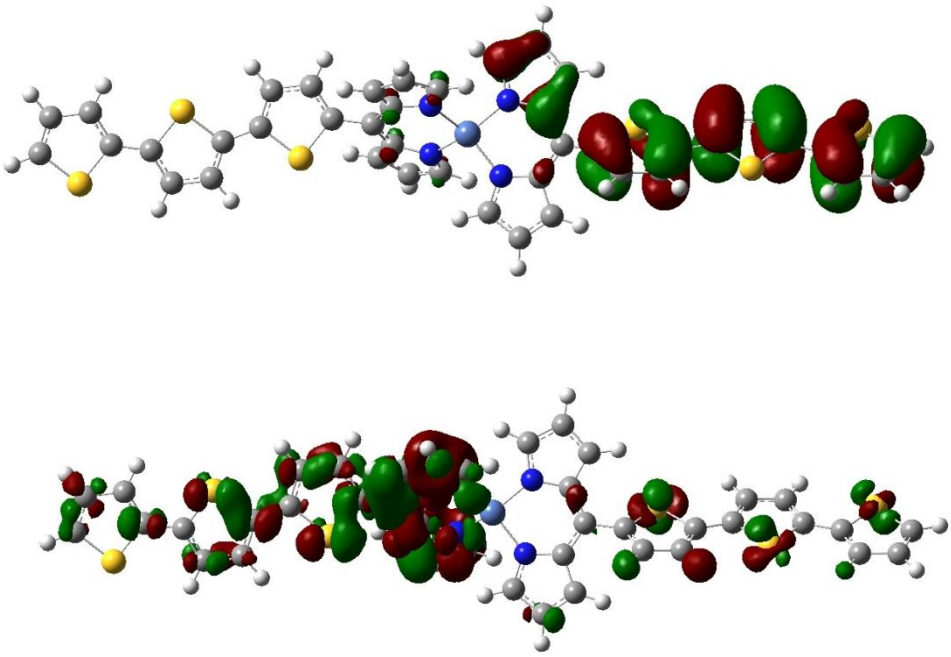


Figure II-19 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du complexe bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) de géométrie pseudo-tétraédrique singulet.

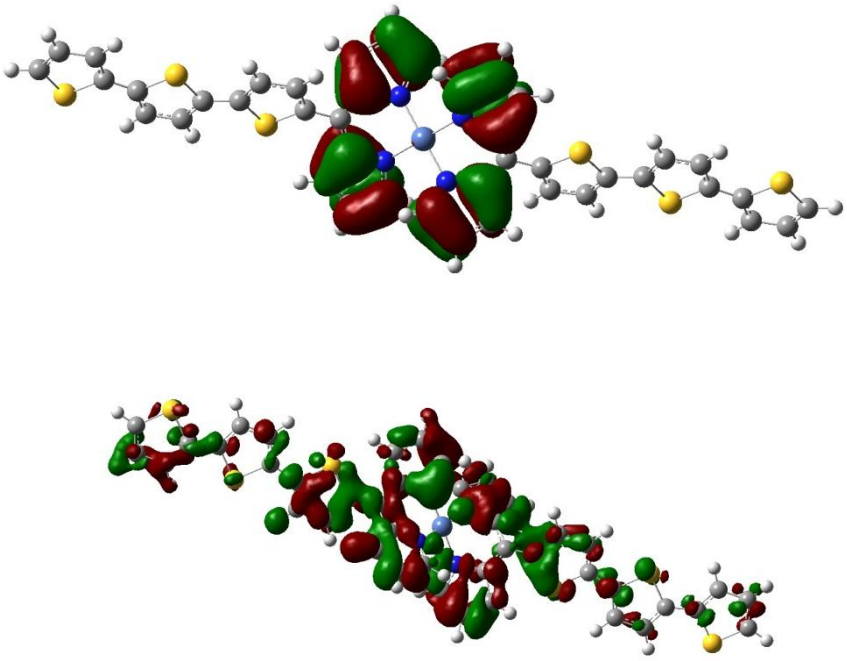


Figure II-20 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du complexe bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) de géométrie plan carré singulet.

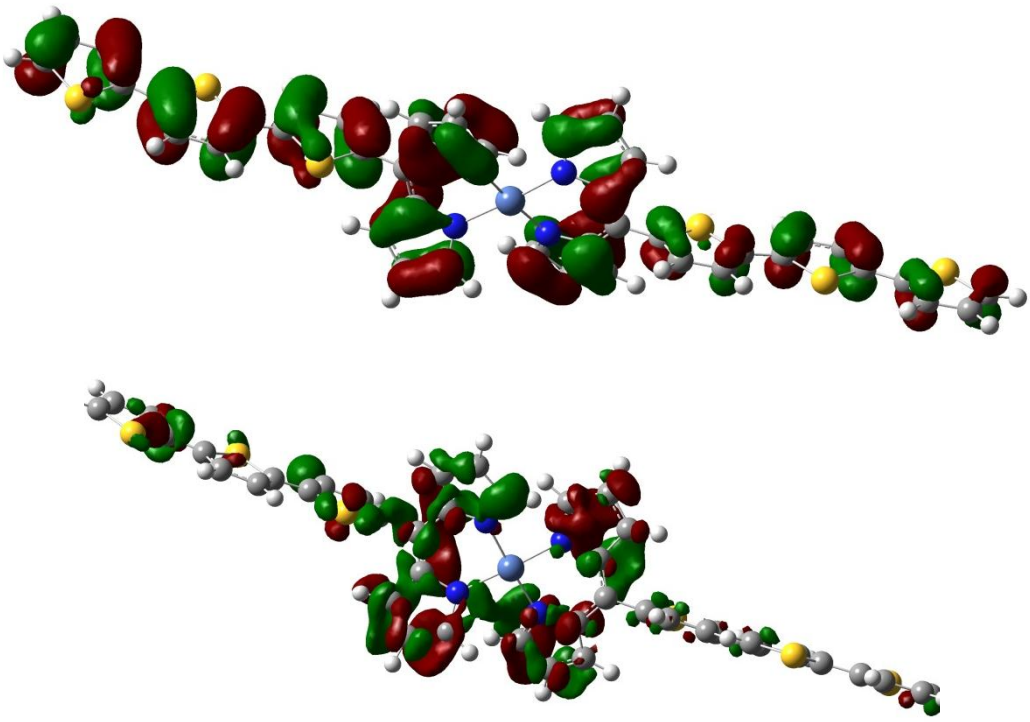


Figure II-21 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du complexe bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) de géométrie pseudo-tétraédrique triplet.

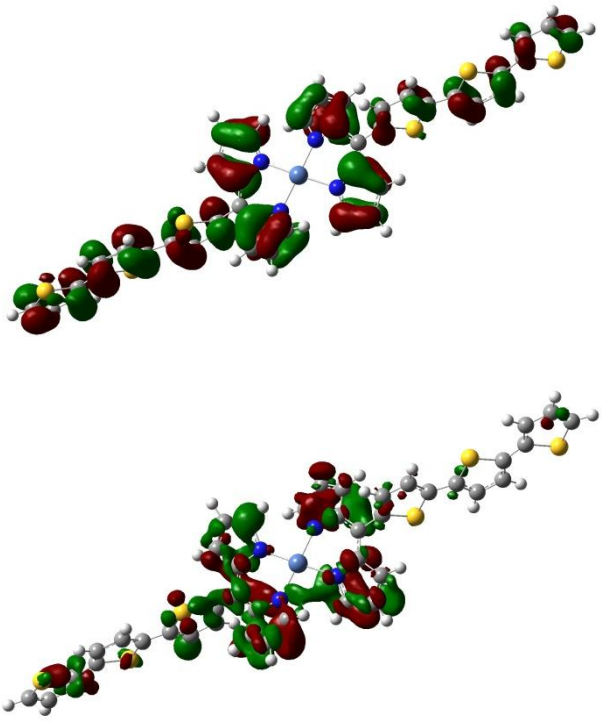


Figure II-22 : Représentation des orbitales HOMO et LUMO du complexe bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) de géométrie plan carré triplet

Il est facilement observable que la géométrie du complexe joue un rôle beaucoup plus important dans ce cas-ci que dans le cas du bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II).

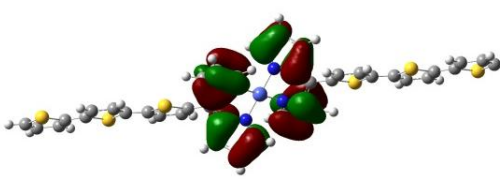
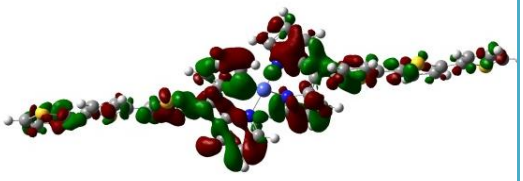
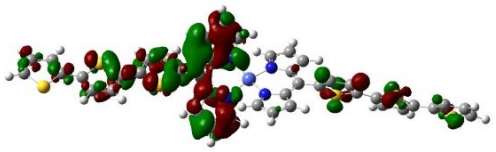
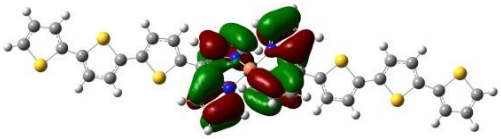
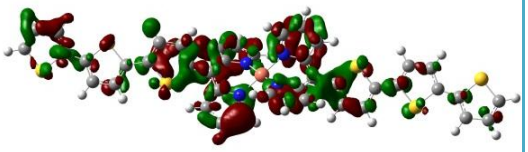
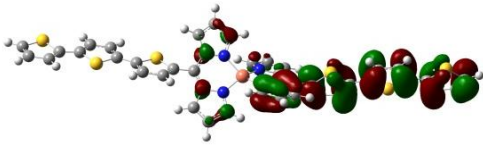
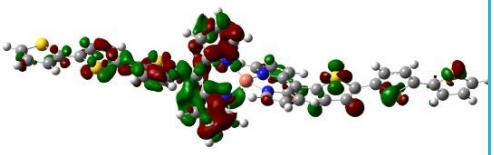
Ainsi, dans le cas d'une géométrie de type pseudo-tétraédrique, à l'état singulet, le placement de la HOMO et de la LUMO est dissymétrique par rapport au cœur métallique. Celui-ci joue donc un rôle moins important. La HOMO est désormais placée sur l'un des bras thiophène, c'est donc bien ce groupement qui va être excité par l'absorption d'un photon. La LUMO est principalement localisée sur le groupement dipyrrométhène opposé. En revanche, si l'on s'intéresse aux orbitales dans le cas du complexe dans une géométrie plan carré, toujours à l'état singulet, leur répartition est beaucoup plus proche de ce qu'on l'on trouvait pour le bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II). Les orbitales moléculaires pleines de la HOMO sont placée sur le cœur dipyrrométhène, sans faire intervenir le nickel, tandis que la LUMO est délocalisée sur l'ensemble de la molécule avec une légère dissymétrie.

A l'état triplet, dans le cas d'une géométrie pseudo-tétraédrique, la HOMO est délocalisée sur toute la molécule, avec une légère dissymétrie par rapport à l'atome de nickel. La LUMO, en revanche, reste concentrée sur le motif dipyrrométhène. Il existe toujours une dissymétrie entre les deux bras terthiophènes. Dans le cas d'une géométrie plan carré, la HOMO reste délocalisée sur l'ensemble du complexe, tandis que la LUMO se localise sur les pyrroles. Dans les deux cas, la légère dissymétrie par rapport à l'atome métallique centrale demeure.

Il est donc plus complexe de tirer une conclusion par rapport à ce complexe, suite à ces modélisations. En effet, les géométries plan carré et tetrahedrique sont très proches en énergie après optimisation. Or, comme nous venons de le voir, la localisation des orbitales frontières varient fortement d'une géométrie à une autre. On voit toutefois, à l'exception de la géométrie plan carré à l'état singulet, que la HOMO est beaucoup plus délocalisée sur le complexe que dans le cas du bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II). Les « antennes » terthiophènes jouent donc bien leur rôle d'absorption. Les LUMO, en revanche, sont bien plus localisées, sur les motifs pyrroles. Il n'y a que dans le cas de la géométrie pseudo-tétraédrique à l'état singulet, où HOMO et LUMO sont totalement délocalisées sur les « antennes » terthiophènes. Il est alors possible d'observer un comportement de type push-pull, qui peut faciliter les futures séparations de charges.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence du métal. En ce qui concerne le nickel, nous avons pu voir que celui-ci n'intervenait pas dans les orbitales frontières. Nous avons donc effectué des modélisations, en remplaçant le nickel par du cobalt ou du cuivre, à l'état doublet (tableau II-6)

Tableau II-6 : Représentation de la HOMO et de la LUMO du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Co(II) et du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Co(II) en géométrie plan carré et pseudo-tétraédrique

Complexe	HOMO	LUMO
CoDiPy-3T plan carré		
CoDiPy-3T pseudo-tétraédrique		
CuDiPy-3T plan carré		
CuDiPy-3T pseudo-tétraédrique		

Ces différentes modélisations permettent de voir qu'une variation du centre métallique ne modifie pas beaucoup les orbitales frontières des complexes. Lorsque la géométrie est plan carré, on retrouve ainsi toujours cette localisation de la HOMO autour du motif dipyrrométhène. De façon identique, la légère asymétrie par rapport au cœur métallique subsiste quelque-soit le métal utilisé. Cela nous apporte deux informations :

- Tout d'abord les atomes métalliques utilisés induisent une forte complexation des ligands organiques ce qui « tire » les électrons excités vers le centre métallique.
- Le pouvoir complexant du Ni, Cu et Co n'est pas différent.

Nous pouvons en tirer comme première conclusion que très probablement le pouvoir complexant des centres nucléaires permet un couplage dit MLCT (metal ligand charge transfer) fort ;

cette attraction forte, a pour conséquence de « tuer » les électrons générés par excitation aux travers de recombinaison et/ou désexcitation complexes.

La centralisation de ces orbitales autour du cœur métallique pose toutefois le problème d'un quenchage de l'exciton sur celui-ci et donc une perte d'excitation. En effet, le trou et l'électron formant l'exciton ne sont pas réellement séparés spatialement, ce qui rend leur recombinaison simple. Pour remédier à ce problème, il faudrait réussir à faciliter le transfert de charge et leur séparation. Il faudrait donc favoriser un système de type *push-pull*, pour éviter les phénomènes de recombinaison. Le groupement *pull* ne devra pas nécessairement être très puissant au regard de la capacité des centres métalliques à drainer les électrons (sachant que les orbitales pleines sont autour du système pyrrométhène).

I. 3. Synthèse de complexes dipyrrométhènes dissymétriques

Afin de tirer parti des résultats de modélisation moléculaire nous avons envisagé de synthétiser des complexes dissymétriques pour exacerber les interactions métal/ligands au travers d'un système de type push-pull.

I. *3. 1. Etude de la réaction de complexation sur des substrats aromatiques*

Nous avons donc décidé de nous intéresser à d'autres types de substituants portés par le groupe *méso*. Nous avons commencé par étudier la réaction de l'aldéhyde aromatique le plus simple, le benzaldéhyde. Toutefois, la première étape s'est révélée très difficile et seuls des rendements très faibles de l'ordre de 10 % ont été obtenus. L'étape de ré-aromatisation a été également délicate à réaliser avec un rendement de seulement 19 %. Ce système apparemment très simple s'est donc avéré compliqué à synthétiser et l'étude sur le benzaldéhyde n'a pas été poursuivie.

En revanche, une étude sur des dérivés du benzaldéhyde s'est manifestée être plus fructueuse. Nous nous sommes ainsi intéressés à un système aromatique donneur, le para-méthoxybenzaldéhyde. Le groupement méthoxy a un effet mésomère donneur +M sur l'aromatique. Comme dans le cas du benzaldéhyde, les rendements, de l'ordre de 40 %, sont moins bons qu'avec les dérivés thiophènes. Ils restent cependant corrects, notamment en laissant plus de temps à la réaction de complexation (figure II-23). Ainsi, en laissant le temps classique pour l'étape de complexation, le produit récupéré après purification est le dipyrrométhène et non le complexe.

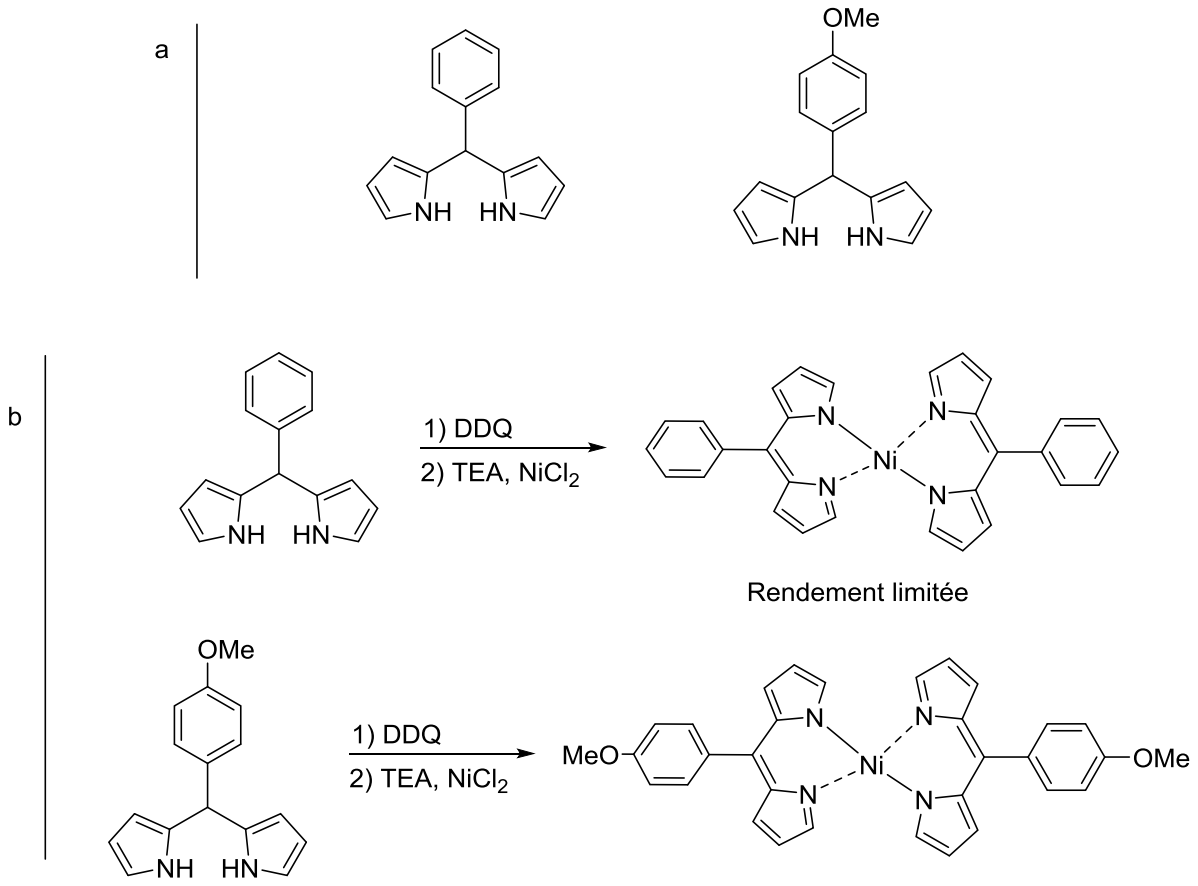


Figure II-23 : a) Structure chimique des deux substrats portant des groupements aromatiques simples en *méso*. b) Réaction de ré-aromatisation et de complexation, les rendements restent plus limités que pour les substrats portant des dérivés thiophènes en *méso*, ainsi que la cinétique de la réaction de complexation.

I. *3. 2. Etude de réaction de complexation croisée dans le cadre de l'obtention de système push-pull*

De nombreux exemples récents de la littérature ont montré l'intérêt d'utiliser des systèmes de type push-pull pour le photovoltaïque organique[30], dont des exemples en utilisant des systèmes de type porphyrine[31].

Nous avons donc voulu étudier la réalisation d'une réaction croisée lors de l'étape de complexation de notre système (figure II-24).

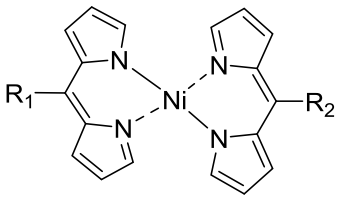
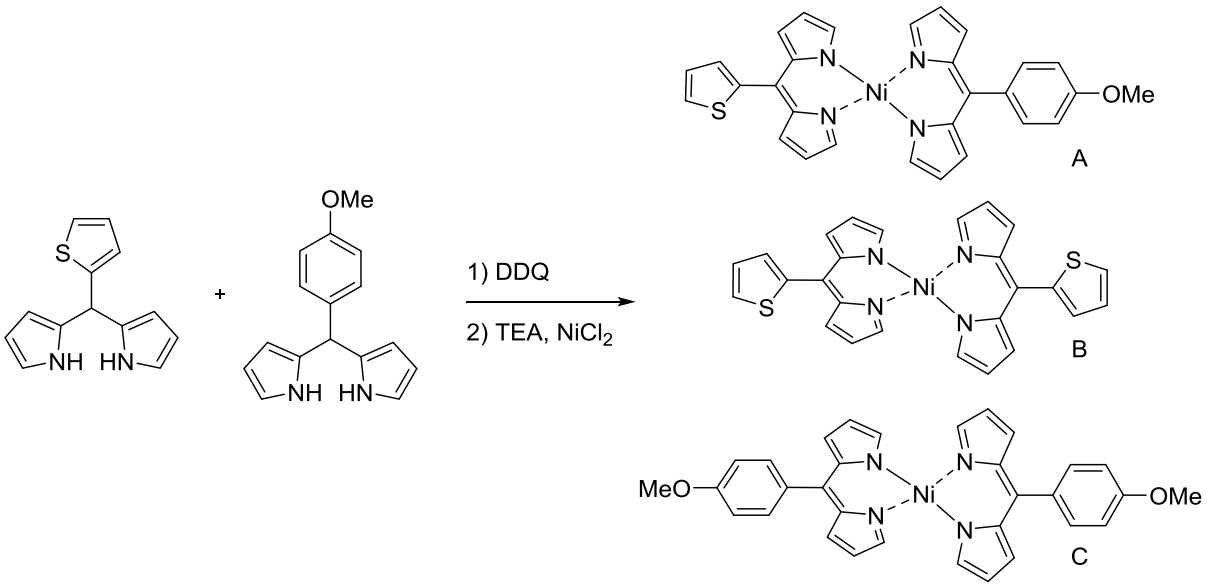


Figure II-24 : Structure chimique d'un système dissymétrique.

Suite à notre étude précédente, nous avons étudié la réaction croisée entre un (*méso*-thienyl)-dispyrrométhane et un (*méso*-methoxybenzene)-dispyrrométhane. Dans un premier temps, la réaction a été effectuée « one-pot » avec un équivalent de chacun des substrats. Cependant, la réaction de couplage croisée n'a pas été observée, et seul le bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) a pu être isolé suite à la purification. Pour favoriser la formation de complexes croisées, nous avons alors modifié les équivalents molaires pour atteindre quatre équivalents de (*méso*-methoxybenzene)-dispyrrométhane contre un seul de (*méso*-thienyl)-dispyrrométhane. Nous espérions favoriser la complexation croisée en compensant la cinétique plus lente dans le cas du substrat méthoxy. Toutefois, comme précédemment, nous n'avons pas pu isoler le complexe désiré et seuls les complexes bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) et bis-5-(paraméthoxybenzene)dipyrrinato)Ni(II) ont pu être observés. Il est à noter que dans le deuxième cas, le substrat ré-aromatisé méthoxy était également isolé à la fin de la réaction (table II-5).



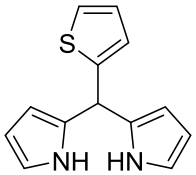
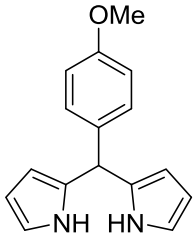
Entrée	Equivalent 	Equivalent 	A	B	C
1	1	1		✓	
2	1	4		✓	✓

Tableau II- 5 : Essai de complexation croisée en synthèse « one-pot »

Nous avons alors changé notre approche, et décider de ne plus tenter la réaction one-pot. En partant de un équivalent de chacun des deux substrats, nous avons réalisé la réaction de ré-aromatisation par le DDQ en parallèle. La réaction de complexation débute avec le substrat méthoxy. Au bout d'une demi-heure, la solution contenant le substrat thiophène ré-aromatisé est ajoutée au mélange réactionnel. Cette méthode permet ainsi d'obtenir le complexe croisé dans un rendement faible de 10 % (Figure II-24). Le complexe B a été observé par CCM, au contraire du complexe A, mais il n'a pas été isolé.

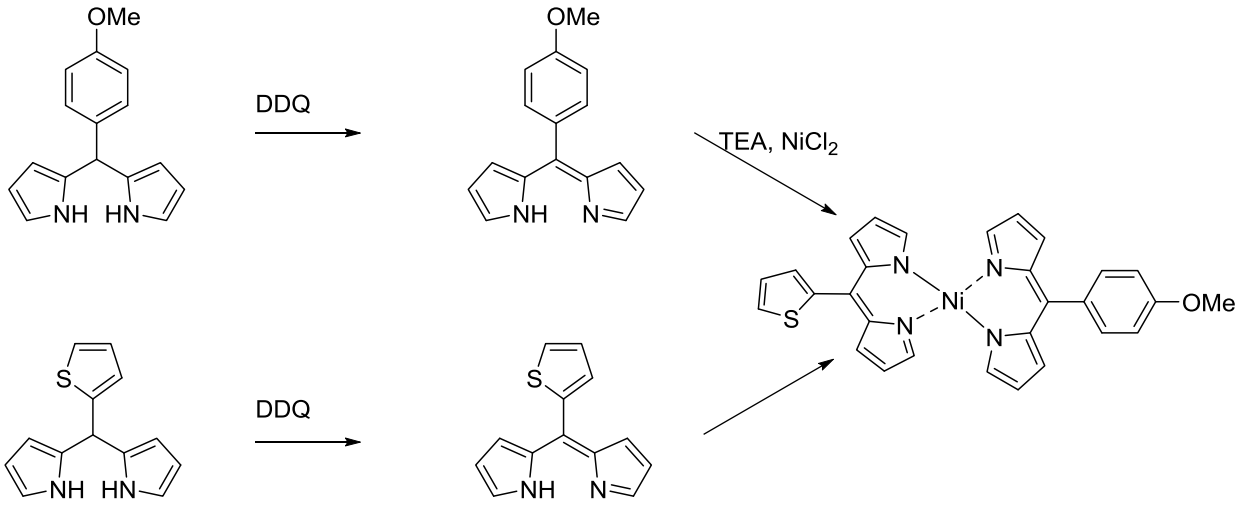


Figure II-24 : Réaction de complexation croisée entre un (*méso*-methoxybenzene)-dipyrrométhane et un (*méso*-thienyl)-dipyrrométhane

Suite à cette première complexation réussie nous avons voulu développer de nouveaux types de substrats ayant un caractère électroattracteur, en vue de la création de système push-pull. Nous nous sommes intéressés au groupement dicyano vinyle. L'objectif était de fixer un tel groupement sur un dérivé thiophène.

Plusieurs voies de synthèse étaient envisageables pour cette approche. La première consistait à synthétiser un substrat de type (*méso*-thienyl-5-carboxaldehyde)-dispyrrométhane. Pour cela, nous avons essayé de faire réagir le thiophène-2,5-dicarbaldéhyde avec un pyrrole en milieu acide. Cependant, il est impossible de contrôler la réaction, et de s'arrêter sélectivement à une réaction de type Rothemund. Un mélange de plusieurs produits est ainsi obtenu qui ne peut pas être purifié pour obtenir le produit désiré (figure II-25).

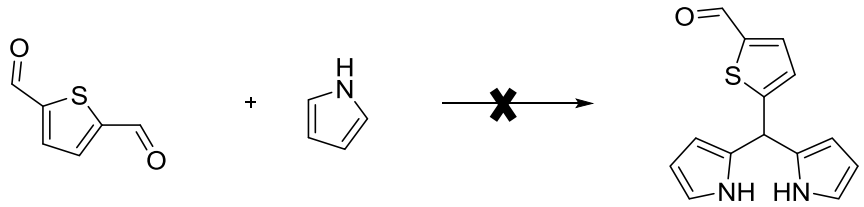


Figure II-25 : Synthèse type (*méso*-thienyl-5-carboxaldehyde)-dispyrrométhane

Une autre voie de synthèse envisageable était de fonctionnaliser un thiophène pour lui fixer un groupement vinyl-dicyano, d'ajouter une fonction aldéhyde pour pouvoir engager cette molécule dans la réaction de condensation. Partir du thiophène-2,5-dicarbaldéhyde et ne faire réagir qu'un seul des deux aldéhydes ne s'est pas avéré possible. En partant du 2-carboxaldéhydethiophène, nous avons donc synthétisé le 2-vinyldicyano-thiophène avec un excellent rendement. Malheureusement, aucune réaction ne nous a permis de fixer un aldéhyde en position 5 de ce thiophène fonctionnalisé (figure II-26).

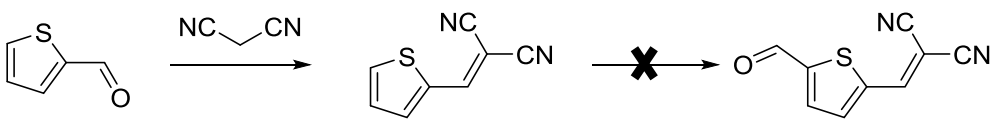


Figure II-26 : Synthèse de 2-vinyldicyano-5-carboxaldéhyde-thiophène

I. 3. Conclusion sur la pertinence des complexes de dipyrrométhènes

Tout au long des différentes synthèses, nous avons essayé de garder à l'esprit le rôle auquel les complexes étaient destinés. Des travaux antérieurs du laboratoire nous avaient montré la potentielle efficacité de systèmes organométalliques dont les substrats portaient des fragments oligothiophènes, en particulier terthiophène. Notre première approche a donc été de nous concentrer sur des complexes de ce type. L'objectif initial était donc de synthétiser des complexes de nickel de type dipyrrométhènes portant des bras oligothiophènes. L'utilisation de complexes organométalliques doit nous permettre d'avoir des transitions de type MLCT. Nous avons fait le choix de nous concentrer sur des métaux de la première ligne de transition 3d, en espérant profiter d'un passage par un exciton à l'état triplet, sans avoir à utiliser pour autant un métal rare et/ou onéreux, peu viable sur le long terme et à grosse échelle. Le substrat, enfin, est de type dipyrrométhène, par analogie avec les BODIPY et les porphyrines (squelette simplifié), qui ont tous deux montré de bons résultats dans le PV (figure II-27)



Figure II-27 : Avantages des MDiPy

Nous avons développé une voie de synthèse s'articulant autour de deux étapes principales : une réaction de type Rothemund pour obtenir un dispyrrométhane et une réaction de ré-aromatisation/complexation pour obtenir le produit final. Nous avons donc une voie d'accès rapide et relativement efficace à une variété de produits. Ils subsistent néanmoins des inconvénients à ces synthèses : les rendements des deux étapes restent cependant moyens sans être limitants, tandis que des purifications sur gel de silice ou d'alumine sont nécessaires. Enfin, la synthèse du dérivé terthiophène, celui qui nous a le plus intéressé d'un point de vue photovoltaïque, demeure légèrement problématique d'un point de vue synthèse. En effet, même si l'étape de couplage métallique est efficace d'un point de vue du rendement, sa reproductibilité reste cantonnée sur de faibles quantités de matière. Cette étape est d'autant plus limitante que sa cinétique est lente et qu'elle nécessite de grandes quantités de solvant.

Une fois ces premières synthèses effectuées, nous avons pu commencer des études physico-chimiques (construction du diagramme énergétique) et de premiers tests photovoltaïques. Afin de mieux comprendre ces différents paramètres et de premiers résultats PV décevants (cf chap3), nous avons réalisé en complément des modélisations numériques, pour comprendre la localisation des orbitales frontières. Les résultats obtenus nous ont permis de comprendre certaines complications liées à nos complexes. Le cœur métallique, contrairement à nos espérances, ne semble pas favoriser une grande durée de vie des excitons. Il paraît même se comporter comme une zone de piégeage et d'excitons. Ainsi, au lieu de profiter de transferts de charges de type MLCT, il existe plutôt un risque de perte de charge.

Pour essayer d'éviter cet écueil, nous avons alors réfléchi à un système de type push-pull. Cette structure doit permettre d'éviter une recombinaison de l'exciton et de faciliter la séparation de charges en éloignant immédiatement l'électron et le trou.

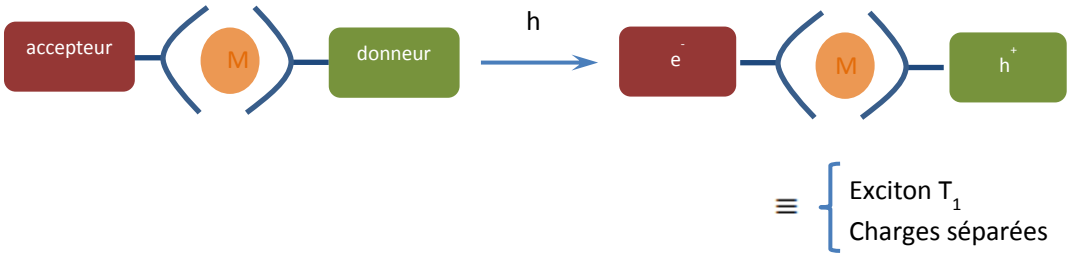


Figure II-28 : Système push-pull recherchée et propriétés attendues

Notre but a donc été de synthétiser un complexe avec un substrat électro-donneur et un substrat électro-accepteur. Dans cette optique, nous avons commencé à étudié la complexation de nouveaux types de substrats, puis la complexation croisée. Ces nouvelles synthèses se sont révélées plus compliquées à mettre en œuvre que la synthèse des complexes avec des subtrats dipyrrométhènes portant des groupements oligothiophènes. Les rendements obtenus sont ainsi médiocres, en particulier dans le cas de la réaction de Rothemund entre le benzaldéhyde et le pyrrole.

Enfin, un dernier écueil a été la synthèse de dispyrrométhane portant en position *méso* un groupe électro-attracteur de type vinyl-dicyano. Le principal problème ressortant de cette synthèse est d'obtenir le bon thiophène carboxaldéhyde, afin de réaliser les étapes de formation du dispyrrométhane et de ré-aromatisation/complexation. Explorer cette voie de synthèse mérite toujours de l'attention, notamment en étudiant plus précisément la réactivité du thiophène dicarboxaldéhyde.

II. Les dipyrannylidènes

II. 1. Etat de l'art sur les dipyrannylidèness

Cette partie est consacrée à la synthèse de dérivée de dipyrannylidènes. Une rapide revue bibliographique sera effectuée afin de montrer les différentes voies de synthèses pour former ces molécules cibles.

Ce sont des molécules bicycliques, quinoïdiques et planes, où deux pyrannylidènes (X = O) sont reliés par une double liaison C=C exocyclique en position para. Cette structure quinoïdique au cœur des dipyrannylidènes se rapproche ainsi de celle du tetrathiafulvalène (TTF). Cependant, contrairement au TTF ou à ses analogues, ils n'existent que très peu d'études à leur sujet.

Les dipyrannylidènes sont isoélectroniques du TTF, se comportent comme des π-donneurs et leur planéité en font d'excellents précurseurs de semi-conducteurs organiques unidimensionnels (1D), notamment lorsqu'ils sont substitués par un groupe phényle en position α. Des études RX et des calculs de modélisation montrent ainsi la quasi-planéité de la molécule, les cycles benzéniques formant un angle de 12° avec le cœur (figure II-29).



Figure II-29 : Structure chimique et représentation en bâton de la structure calculée par modélisation de dipyrannylidènes

Ils existent plusieurs voies de synthèse pour accéder à des dipyrannylidènes diversement substitués comme le montre la figure II-30 :

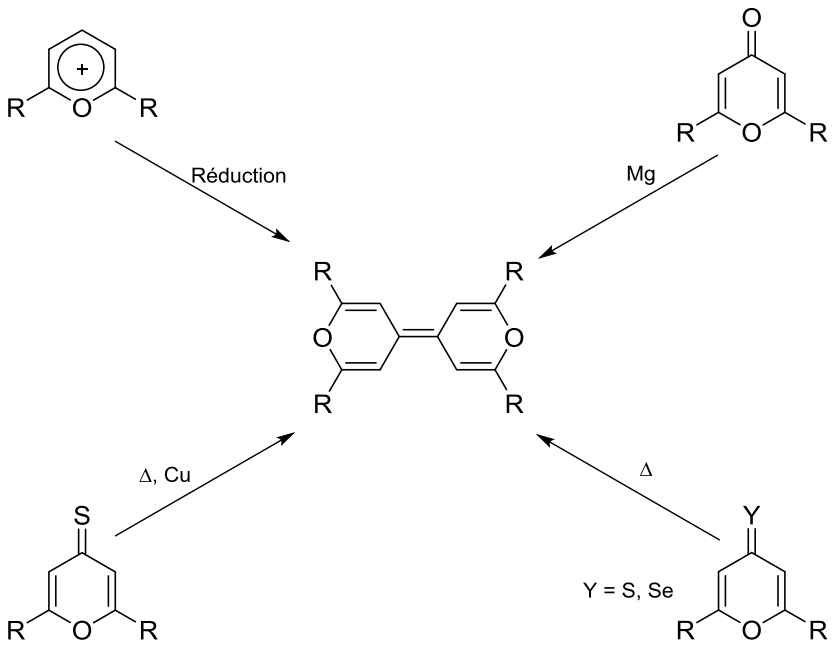


Figure II-30 : Différentes voies de synthèse de dipyrannylidènes

La synthèse de ces molécules, substituées symétriquement en position α et α' par rapport à l'oxygène, peut se réaliser par un couplage réductif à partir des 4H-pyrane-4-ones, des 4H-pyrane-4-thiones et de 4H-pyrane-4-sélenones grâce à l'action du magnésium, soit en chauffant en présence ou non de cuivre. Cette dernière possibilité donne toutefois des rendements faibles.

Dans la suite de ce manuscrit, nous ne nous intéresserons qu'à la synthèse de dipyrannylidènes par réduction de sels de pyrylium. L'étape clé de cette approche est ainsi l'obtention du sel fonctionnalisé.

II. *1. 1. Sels de pyrylium*

Les sels de pyrylium (figure II-31), ainsi que leurs proches cousins les sels de thiopyrylium, sont relativement stables pour des composés électrons déficients, mais toutefois pas suffisamment pour être retrouvés dans des composés naturels. Pourtant, ces sels sont d'excellents précurseurs en synthèse organique[32]. Le cation 2,6-di-*t*-butylthiopyrylium est par exemple un intermédiaire clé pour la préparation de photo-sensibilisateurs pour des photoconducteurs en électro-photographie[33,34,35]. Des sels de pyrylium ont également été utilisés comme accepteurs d'électrons dans des interactions de transfert de charges intermoléculaires. Il a également été montré que certains pyryliums peuvent

former des complexes de transfert de charges avec de forts accepteurs de charges comme le tetracyanoquinodiméthane (TCNQ)[36,37].

Ces sels cationiques ont déjà été largement étudiés dans la littérature, que ce soit au niveau expérimental ou théorique. Ces études ont montré que malgré son caractère cationique, ils restaient relativement stable grâce à son aromaticité et à son remplissage électronique total[38]. Ces sels sont iso-π-électroniques du benzène ou de la pyridine, différents seulement de ces deux exemples par la plus grande électronégativité de l'hétéroatome. Des calculs SCF-MO-CI ont montré qu'une large partie de la charge positive est portée par l'atome d'oxygène (72 %)[39]. Le reste de la charge positive est distribuée sur les autres atomes de carbone. La présence de l'hétéroatome a donc pour effet de réduire la symétrie de la molécule.

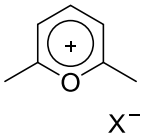


Figure II-31 : Structure chimique des sels de pyryliums

Il est donc possible de représenter les sels de pyrylium par les formes mésomères suivantes (figure II-32) :

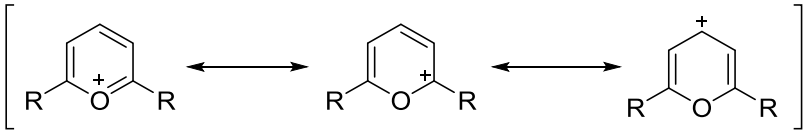


Figure II-32 : Représentation des formes mésomères de sels de pyryliums

Les cations de pyrylium possèdent une réactivité importante, ce qui a été montrée par un modèle empirique prenant en compte la distribution des charges. En outre, il est possible d'observer un changement radical de la structure des ions pyryliums lors du passage de l'état fondamental à l'état excité.

La stabilité des sels de pyrylium est directement influencée par la nature et la position de ses substituants, et par la nature du contre-ion utilisé. Ainsi, alors que des chaînes aliphatiques ne vont stabiliser le cation que par effet inductif donneur (+I), un groupement aromatique va être beaucoup plus efficace par effet mésomère donneur (+M). Dans ce dernier cas, les électrons π du système se retrouvent délocalisés, augmentant l'énergie de résonnance du système, tout en le rigidifiant. Enfin,

pour stabiliser efficacement le sel, il est nécessaire de placer des substituants donneur (+I ou +M) en α de l'oxygène, comme le suggèrent les formes mésomères du sel.

II. *1. 2. Les différentes voies de synthèse*

Dans cette optique, plusieurs voies sont possibles pour l'obtenir (figure II-33).

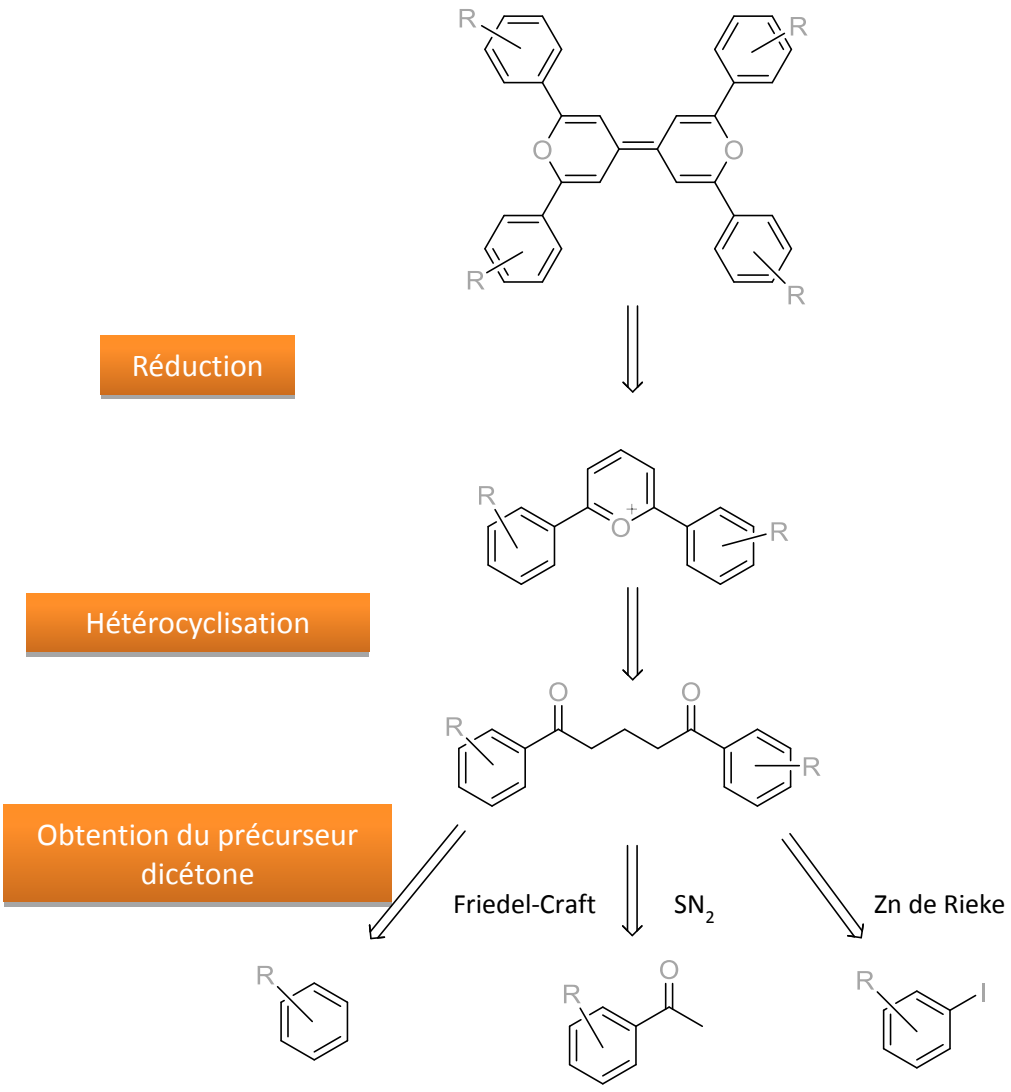


Figure II-33 : Rétrosynthèse et différentes voies de synthèse de dipyrannylidènes

La première étape de cette voie de synthèse consiste en l'obtention du motif penta-1,5-dione. La nature des substituants α et α' finaux, qui détermineront les propriétés électroniques et

structurelles, est déjà fixée. Comme le montre le schéma de rétrosynthèse, il existe différentes méthodes pour obtenir cette pentadione :

- Acylation de Friedel-Craft : cette réaction classique permet de fonctionnaliser un aromatique par un groupe acyle pour obtenir un groupement cétone, et nécessite la présence d'un acide de Lewis. Toutefois, en raison de la réactivité propre aux aromatiques, cette réaction devient thermodynamiquement très difficile si le groupe aromatique porte déjà un groupement électroattracteur (figure II-34).

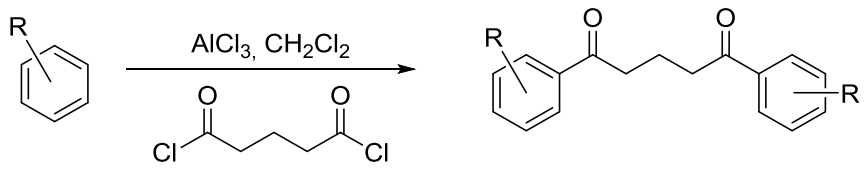


Figure II-34 : Synthèse de pentadione par acylation de Friedel-Craft

- La substitution aromatique d'ordre 2 : la dicétone est alors synthétisée à partir de l'acétophénone correspondante, qui réagit en milieu basique avec un dihalogènométhane ou avec le DMF. Cette méthode permet de préparer la dicétone avec des groupements électroattracteurs sur l'aromatique (figure II-35).

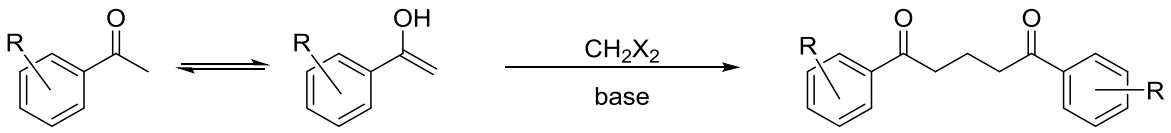


Figure II-35 : Synthèse de pentadione par SN_2

- Utilisation d'un organozincique : de réactivité moindre, ces dérivés permettent de tolérer des fonctions très réactives (cétones, esters, nitriles, …) sur le même squelette carboné, contrairement aux organomagnésiens ou aux organolithiens. L'organozincique, diversement substitué, peut être préparé avec un excellent rendement par l'utilisation de poudre de zinc avec du LiCl dans du THF. Après l'insertion de ce zinc de Rieke dans la liaison C-I, la dicétone s'obtient par simple addition de chlorure de glutarile, en présence de CuCN, 2 LiCl. Dans ce cas, les groupements portés par l'aromatique peuvent être électroattracteurs (figure II-36).

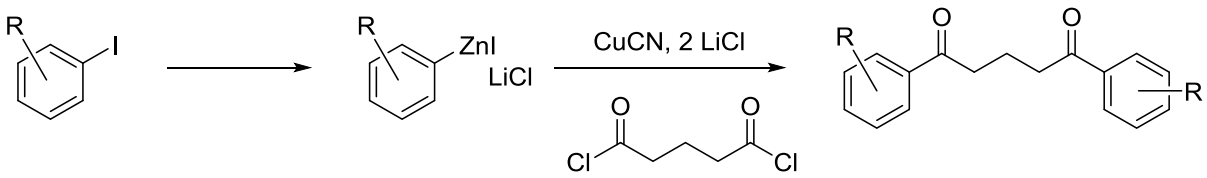


Figure II-36 : Synthèse de pentadione à partir d'un organo-zincique

Cette voie de synthèse, passant par la pentadione, est intéressante car elle permet d'obtenir de manière contrôlée le sel de pyrylium ou de thiopyrylium. Cette voie de synthèse est particulièrement intéressante dans l'optique d'obtention des sels de thiopyrylium, notamment en utilisant du pentasulfure de phosphore (P_4S_{10}) (figure II-37).

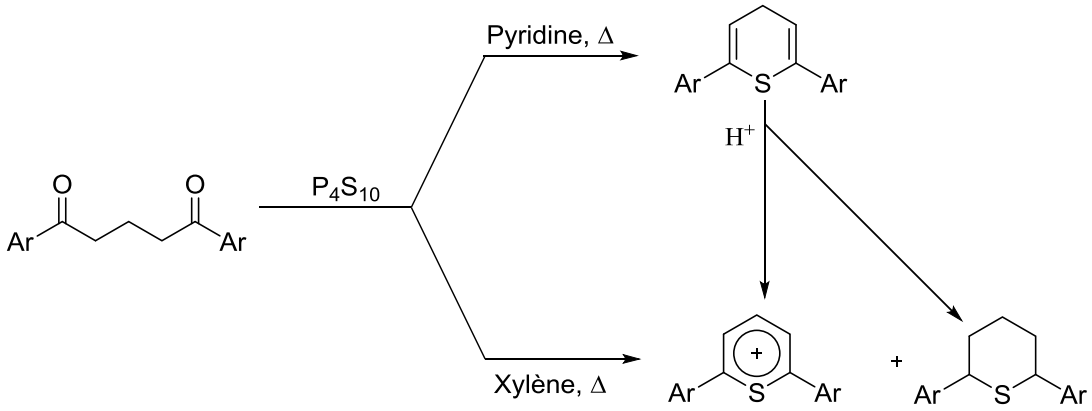


Figure II-37 : Synthèse de sel de thiopyryliums à partir de pentadione

Les composés 1,5-dicarbonyles se cyclisent en milieu acide, souvent l'anhydride acétique, pour former du 4H-pyrane. La présence de DDQ, de cation trityle ou même de sel de pyrylium peuvent catalyser cette réaction. Les sels de pyrylium sont obtenus à partir du 4H-pyrane par simple oxydation, par exemple par le chlorure ferrique en milieu acide. Dans le cadre de la synthèse de sels de pyrylium, cette voie de synthèse est plutôt privilégiée dans le cas de pentadione substituée en position para et méta. Dans ce cas, il est nécessaire de chauffer et de laisser la réaction tourner plus longtemps. Cette synthèse a ainsi permis à W. Dilthey, en 1917, d'obtenir les sels de diphényle-2,6-pyrylium correspondants à l'oxydation de la diphényle-1,5-pentadione par le $SbCl_5$, le $FeCl_3$ ou le $HClO_4$ dans l'anhydride acétique (figure II-38).[40]

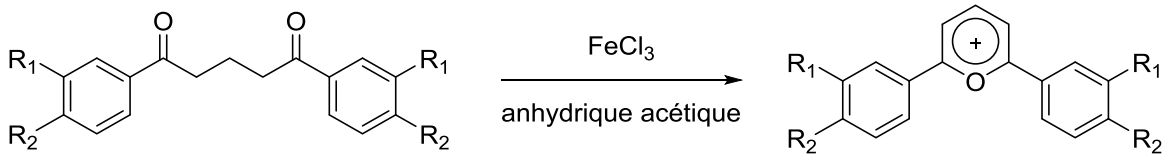


Figure II-38 : Synthèse de sels de pyryliums à partir de pentadione sous l'action de chlorure ferrique

Les 1,5-dicarbonyles peuvent également être synthétisées in-situ, dans une réaction type synthèse de Hantzsch, avant d'être engagées dans la réaction de cyclisation et d'oxydation. Les dicétones sont alors préparées soit à partir d'un aldéhyde et de deux cétones, soit à partir d'un aldéhyde et d'une chalcone. Il est également possible de préparer une alkoxydicétone, précurseur du sel, par l'action du triéthyl-orthoformiate (S_N1) sur une méthylcétone[41]. Dilthey a ainsi décrit la synthèse de sels de pyrylium (figure II-39).

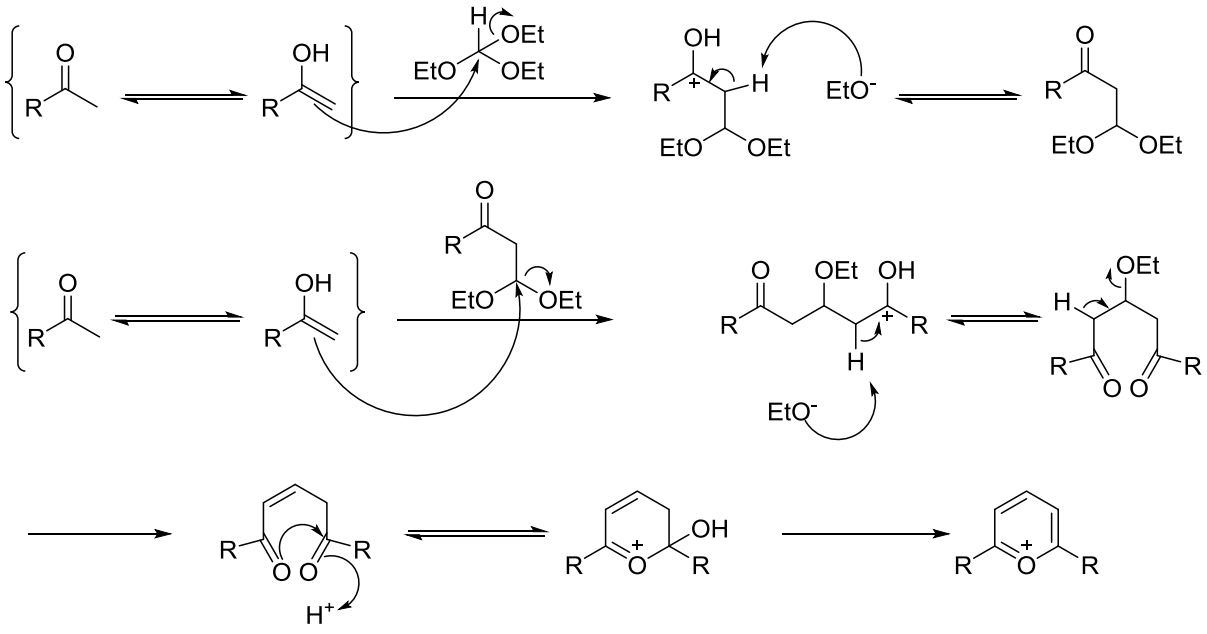


Figure II-39 : Chemin réactionnel pour obtenir un sel de pyrylium à partir d'une méthyl-cétone sous catalyse acide (S_N1)

II. *1. 3. Réactions des sels de pyrylium*

La réactivité des sels de pyrylium a été l'objet de nombreuses études depuis les années 70. Krivun a ainsi écrit une série d'article mettant en évidence les propriétés particulières de ces sels, notamment l'action du zinc sur ces composés pour obtenir des dipyranils (figure II-40).[42]

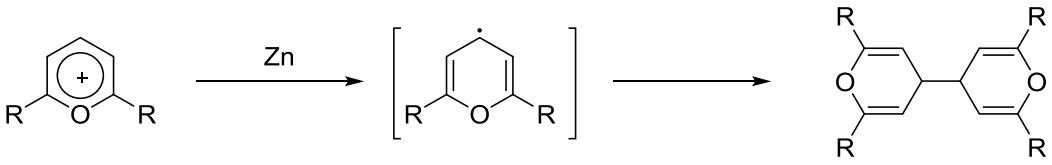


Figure II-40 : Synthèse de dipyranils par action de zinc sur un sel de pyrylium

Il est possible d'obtenir en effectuant une réduction totale du sel de pyrylium, toujours par l'action de la poudre de zinc, le 2,2',6,6'-tetraaryl-4,4'-bipyrannylidènes. Ce procédé a été ainsi étendu avec succès à d'autres sels de pyrylium[43]. Cette méthode est simple et efficace dans le cas de substituants aryle électro-donneur, avec des rendements de l'ordre de 40 % (figure II-41).

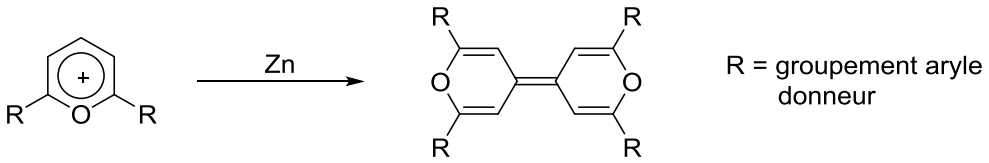


Figure II-41 : Synthèse de dipyrannylidènes par action de poudre de zinc sur un sel de pyrylium

Toutefois, il est possible que le zinc n'ait aucune action sur le sel, en particulier lorsque celui-ci porte des groupements aryles substitués par des chaîne alkoxy. Dans ce cas, il est possible d'obtenir le composé dipyrannylidène par électrosynthèse[43].

Il est également possible de photo-dimériser les sels de pyrylium, en passant par l'intermédiaire radical pyranyl. Toutefois, l'étude a montré que la réaction s'arrêtait à la forme dimérisée du sel et non au dipyrannylidènes[44,45].

Enfin, une dernière méthode permet d'obtenir le dipyrannylidène à partir des sels de pyrylium par action de la triphénylphosphine PPh_3, de la triméthylphosphine PMe_3 ou de la tributylphosphine $P(^tBu)_3$[46]. La réaction s'effectue (catalyse à base de triphénylphosphine) en passant

par un sel de phosphonium, qui sous l'action d'une base comme la pyrydine est réduit en ylure et permet d'obtenir le produit désiré, à savoir le dipyrannylidène (figure II-42).

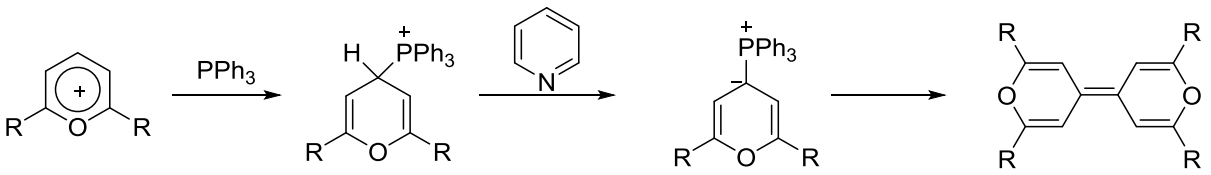


Figure II-42 : Synthèse de dipyrannylidènes par action de triphénylphosphine sur un sel de pyrylium en milieu basique

I. 2. Synthèse : amélioration et optimisation du design moléculaire

Dans le cadre de travaux précédent dans le groupe[47], l'utilisation de DIPS et de DIPO en couche d'interface anodique s'est révélée être une approche intéressante pour remplacer le PEDOT:PSS et améliorer les performances photovoltaïques (figure II-43).

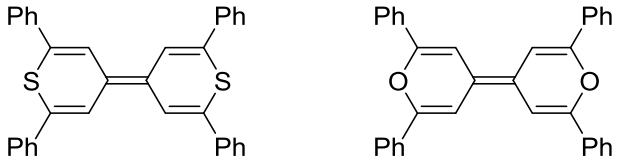


Figure II-43 : Structure chimique de 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyranylidene (DIPO) et de 2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dithiapyranylidene (DIPS)

Au cours de la thèse, nous nous sommes intéressés à l'optimisation de notre procédé de synthèse de dipyrannylidènes pour pouvoir passer à une échelle de production plus importante. La synthèse initiale passait par la synthèse d'une pentadione fonctionnalisée. Cependant, l'acylation de Friedel-Craft qui permettait de réaliser cette étape ne fonctionnait qu'avec des rendements très modestes. L'étape suivante de cyclisation, permettant d'accéder au sel de pyrylium, était également de rendement très limité tout comme l'étape finale de réduction. L'ensemble de ces trois étapes permettait donc d'obtenir le dipyrannylidène avec un rendement médiocre et ne permettait pas de le synthétiser à une échelle de production importante (rendement global inférieur à 1 % pour le

bis(diphényle-2,6-pyrannylidène)-4,4'). En outre, la première étape ne permet pas d'accéder à des pentadiones fonctionnalisées par des aryles portant des groupes electro-attracteurs.

Nous avons donc choisi de nous intéresser à une autre voie de synthèse en partant d'acétophénones diversement substituées. La première étape permet d'obtenir le sel de pyrylium avec de bons rendements. La deuxième étape donne accès au dipyrannylidène désiré.

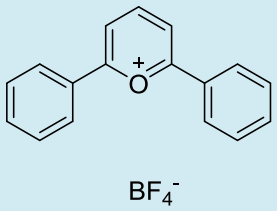
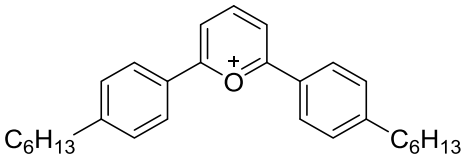
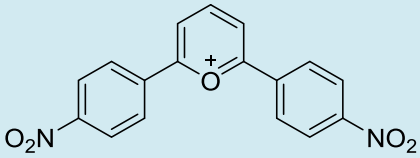
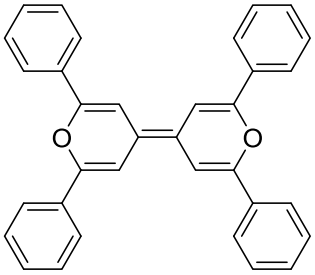
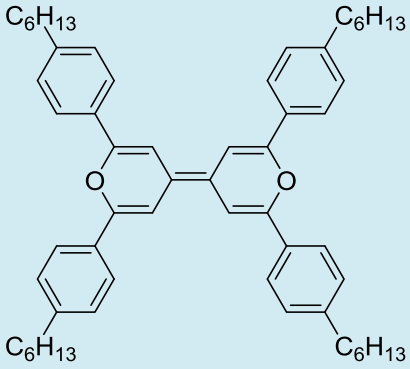
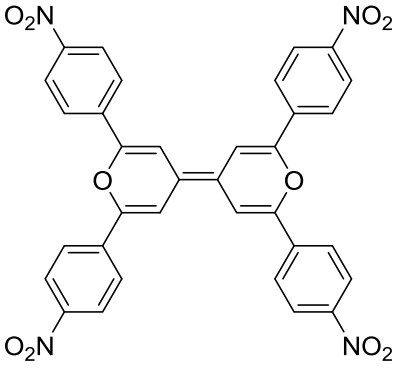
Entrée	Molécule	Produit	Rendement
1		1	44 %
2		2	47 %
3		3	24 %
4		4	45 %
5		5	53 %
6		6	31 %

Tableau II-6 : Synthèse de sels de pyryliums et de dipyrannylidènes

Nous avons donc pu accéder à trois dérivées de dipyrannylidènes de manière relativement efficace (rendement global compris entre 7 et 25%), et sur des quantités relativement importantes de produits de départ. Ces trois dérivés ont chacun des propriétés différentes qui peuvent nous intéresser par la suite pour le photovoltaïque organique.

II. 3. Analyse physico-chimique du DIPO et structure électronique

Le spectre d'absorption du 2,2',6,6'-tetraaryl-4,4'-bipyrannylidènes (DIPO-ϕ_4) en couche mince et en solution est présentée sur la figure II-44.

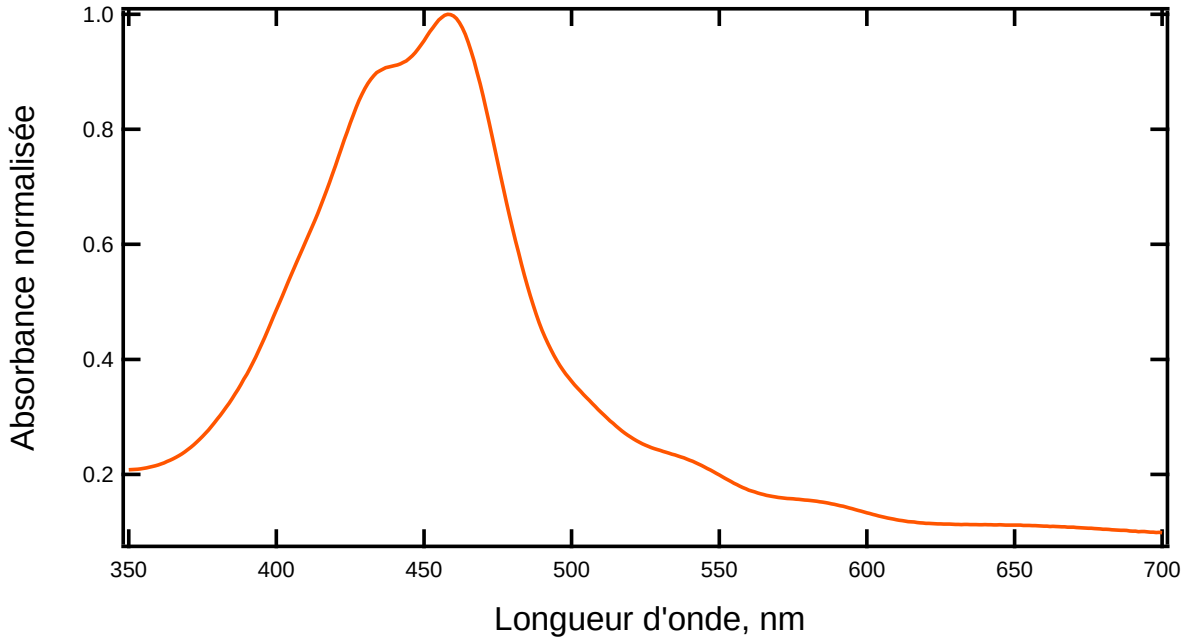


Figure II-44 : Absorbance normalisée en solution (dichlorométhane) du DIPO

Le spectre en solution présente un maximum d'absorption à λ_{max} = 458 nm. La mesure du gap optique, qui correspond à une transition π-π*, donne une valeur de 2 eV.

Une étude en spectroscopie d'absorption UV/vis a été également entreprise sur les autres dérivés dipyrannylidènes synthétisés. Malheureusement, seul le dérivé hexyl a pu être mesuré. En effet, le dérivé nitrophényl est insoluble, quelque-soit le solvant utilisé. Le spectre en solution n'a donc pas pu être obtenu.

Composé	λ_{max} (nm)	ε_0 ($M^{-1}.cm^{-1}$)
DIPO-ϕ_4	458	5.10^5
DIPO-((p-Hex)ϕ)$_4$	460	6.10^5

Il est à noter que le coefficient d'absorption molaire est relativement élevé, ce qui fait de ces dipyrannylidènes de bons candidats comme molécules de type p pour le photovoltaïque.

Des expériences de voltamétrie cyclique ont été effectuées et rapportées dans la littérature. Un pic d'oxydation réversible a ainsi été mis en évidence et mesuré entre E_{OX} = 0,22 V et E_{OX} = 0,24 V par rapport au ferrocène. [41,48,49] Des mesures effectuées au laboratoire ont permis d'obtenir une valeur de potentiel d'oxydation E_{OX} = 0,24 V par rapport au ferrocène. Il est à noter que le potentiel d'oxydation du DIPO-ϕ_4 est plus faible que celui du TTF. Cela dénote d'une plus forte propension pour le DIPO- ϕ_4 à donner des électrons, ou à accepter des trous, que le TTF (figure II-45).

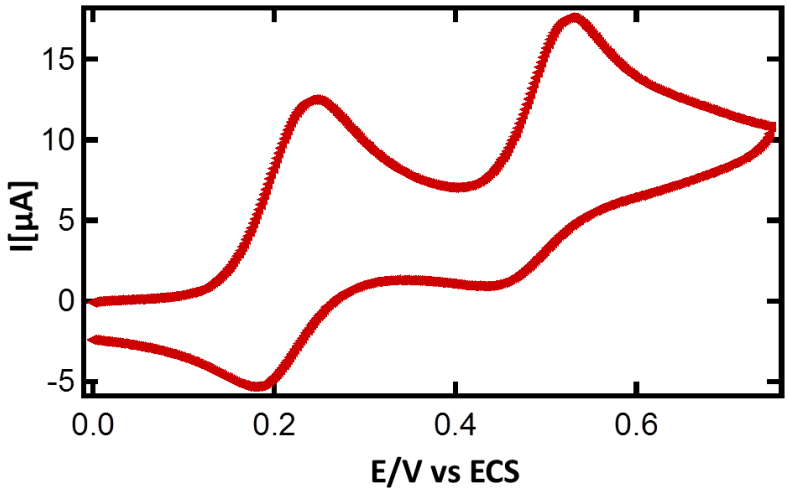


Figure II-45 : Voltamétrie cyclique du DIPO-ϕ_4 par rapport à l'ECS-réalisé au laboratoire

En s'appuyant sur les potentiels d'oxydation déterminées ci-dessus, il est donc possible d'en déduire la valeur de la HOMO du DIPO-ϕ_4, grâce à la relation de Forrest[24] : E_{HOMO} = - 4,6 eV. Avec la mesure du gap optique précédente, en considérant que la valeur du gap énergétique est très proche de celle du gap optique, il est ainsi possible de déterminer la position énergétique de la LUMO et de construire le diagramme énergétique de la molécule : E_{LUMO} = -2,6 eV.

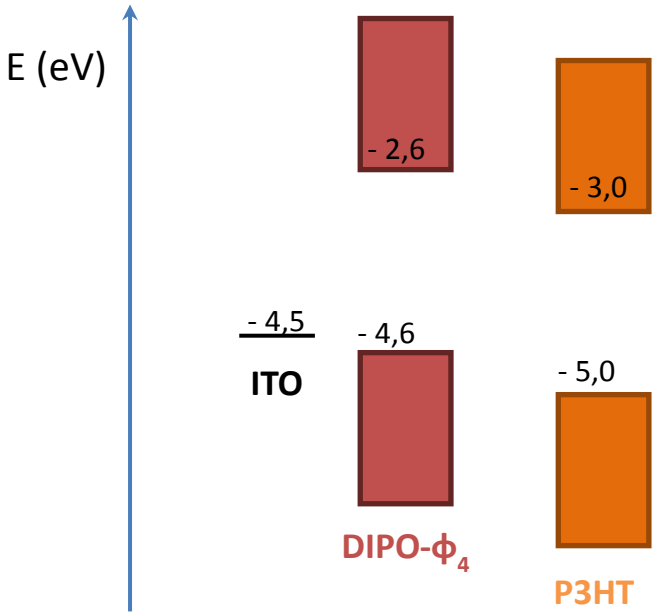


Figure II-46 : Diagramme énergétique du DIPO-ϕ_4

Le positionnement énergétique du DIPO-ϕ_4 est donc légèrement supérieur à celui des molécules usuellement utilisées comme donneurs dans les dispositifs photovoltaïques. Il est également important de noter que le positionnement énergétique de la HOMO du DIPO-ϕ_4 est très proche du niveau de Fermi de l'ITO (mesuré entre -4,5 et -4,3 eV), ce qui permet d'assurer un très bon contact entre les deux semi-conducteurs (figure II-46).

Des modélisations numériques ont également été effectuées pour visualiser l'emplacement des orbitales moléculaires sur la HOMO et la LUMO. L'optimisation de la géométrie nous a permis de retrouver la configuration spatiale déterminée par spectroscopie RX. Il est possible d'observer sur la Figure II-47 le placement des orbitales sur la HOMO et la LUMO pour le DIPO-ϕ_4. La HOMO est ainsi centrée sur le cœur dipyrannylidène tandis que la LUMO s'étend sur les substituants phényles (figure II-47).

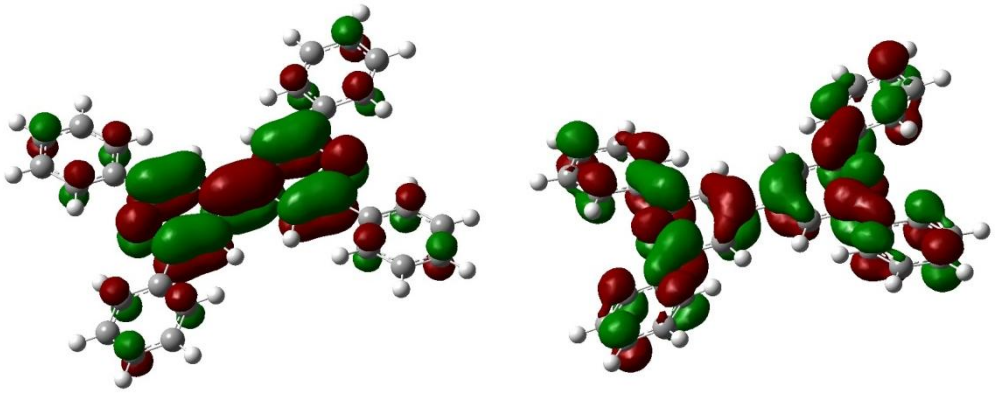


Figure II-47 : Orbitales moléculaires représentant la HOMO à gauche et la LUMO à droite. Calcul réalisé en utilisant les fonctionnelles bp86 et B3LYP

II. 4. Intérêt de ces systèmes moléculaire.

Le système dithiapyrannylidène, DIPS, a déjà montré son efficacité comme couche d'interface pour le PV organique. Des premières études ont également montré que le DIPO permettait d'améliorer l'efficacité des cellules lorsque placé à l'interface anodique. Nous avons donc décidé de synthétiser trois molécules différentes. Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, après avoir optimisé la méthode de synthèse, nous avons pu obtenir le 2,2',6,6'-tetraaryl-4,4'-bipyrannylidènes (DIPO-ϕ_4), le 2,2',6,6'-tetra-parahexylphényl-4,4'-bipyrannylidènes (DIPO-(ϕ-C_6H_{13})$_4$) et le 2,2',6,6'-tetraparanitro-phéyl-4,4'-bipyrannylidènes (DIPO-(ϕ-NO_2)$_4$).

L'optimisation de la synthèse de ces différents composés nous a permis d'obtenir plus facilement les produits désirés. D'une synthèse en trois étapes, avec de mauvais rendements, nous sommes passés à une synthèse en deux étapes, avec de bien meilleurs rendements et des purifications simples par précipitation.

La compréhension du phénomène de conduction des trous et au sein de la couche, de l'organisation nano-structurée du film, ainsi qu'une étude plus précise des niveaux d'énergie seront approfondies

La molécule portant les chaînes hexyl pourrait permettre de pallier les problèmes de solubilité rencontrés avec le DIPO-ϕ_4. En effet, un dépôt par voie liquide n'est pas possible dans le cas de ce dernier, ce qui tend à réduire l'attractivité d'un tel système, qui ne pourrait pas, par exemple, être utilisé dans un procédé « roll to roll ». En outre, cela va permettre de mettre en valeur l'importance de la morphologie de la couche mince de DIPO dans l'efficacité du système photovoltaïque. En effet, le passage d'un dépôt par évaporation sous vide à un dépôt par voie liquide implique de grands changements de morphologie et d'organisation interne de la couche.

La molécule portant les groupe –nitro, fortement attracteur, doit voir sa délocalisation électronique augmenter. Cela peut engendrer une modification du placement énergétique HOMO-LUMO. Celui–ci est extrêmement important pour la couche d'interface, pour assurer une liaison ohmique avec l'anode d'ITO, et pour ré-équilibrer le transport des charges au sein de la cellule PV.

III. Conclusion

Nous avons synthétisé une série de nouveaux complexes organométallique 3d oligo-thiophènes en variant le cœur métallique autour de trois métaux de transitions : le cobalt, le nickel et le cuivre. La méthodologie de synthèse a été adaptée à chaque nouvelle fonction chimique afin d'optimiser les rendements.

Des systèmes dissymétriques ont été synthétisés dans l'idée d'accéder à des systèmes push-pull. Un exemple de complexation croisée nous a donné la preuve de concept de ce système. Accéder à des systèmes dissymétriques est une voie extrêmement intéressante à poursuivre dans le but d'obtenir des propriétés photovoltaïques potentiellement intéressantes.

Nous avons par ailleurs pu améliorer notre voie de synthèse de dipyrannylidènes, en utilisant une voie de synthèse plus rapide et plus efficace à plus grande échelle. Cela nous a permis d'accéder à l'obtention de nouvelles molécules, nous permettant d'améliorer le positionnement électronique des dipyrannylidènes, ou de les rendre plus faciles à déposer sur des substrats d'un point de vue procédé.

Bibliographie du chapitre 2

(1) Sutton, J. M.; Rogerson, E.; Wilson, C. J.; Sparke, A. E.; Archibald, S. J.; Boyle, R. W. *Chem. Commun.* **2004**, 1328–1329.
(2) Do, L.; Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2004**, 2662–2663.
(3) Maeda, H.; Hasegawa, M.; Hashimoto, T.; Kakimoto, T.; Nishio, S.; Nakanishi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10024–10025.
(4) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4139–4141.
(5) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2385–2388.
(6) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 486–488.
(7) Murphy, D. L.; Malachowski, M. R.; Campana, C. F.; Cohen, S. M. *Chem. Commun.* **2005**, 5506–5508.
(8) Brückner, C.; Karunaratne, V.; Rettig, S. J.; Dolphin, D. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182–2193.
(9) Rogers, M. A. T. *J. Chem. Soc. Resumed* **1943**, 596–597.
(10) Rogers, M. A. T. *J. Chem. Soc. Resumed* **1943**, 598–599.
(11) Treibs, A.; Strell, M.; Strell, I.; Grimm, D.; Gieren, A.; Schanda, F. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, *1978*, 289–305.
(12) Cavaleiro, J. A. S.; Condesso, M. de F. P. N.; Olmstead, M. M.; Oram, D. E.; Snow, K. M.; Smith, K. M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5847–5849.
(13) Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391–1396.
(14) Rao, P. D.; Dhanalekshmi, S.; Littler, B. J.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323–7344.
(15) Lee, C.-H.; S. Lindsey, J. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427–11440.
(16) D'Auria, M.; De Luca, E.; Esposito, V.; Mauriello, G.; Racioppi, R. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1157–1166.
(17) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Chem. – Eur. J.* **2003**, *9*, 4661–4669.
(18) Halper, S. R.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 486–488.
(19) Halper, S. R.; Malachowski, M. R.; Delaney, H. M.; Cohen, S. M. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242–1249.
(20) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 208–223.
(21) Halper, S. R.; Stork, J. R.; Cohen, S. M. *Dalton Trans.* **2007**, 1067–1074.
(22) Lindsey, J. S.; Littler, B. J.; Miller, M. A.; Hung, C.-H.; Wagner, R. W.; O'Shea, D. F.; Boyle, P. D. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391–1396.
(23) Gresser, R.; Hoyer, A.; Hummert, M.; Hartmann, H.; Leo, K.; Riede, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3476–3483.
(24) D'Andrade, B. W.; Datta, S.; Forrest, S. R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M. E. *Org. Electron.* **2005**, *6*, 11–20.
(25) Phillips, H.; Zheng, Z.; Geva, E.; Dunietz, B. D. *Org. Electron.*
(26) Duhm, S.; Heimel, G.; Salzmann, I.; Glowatzki, H.; Johnson, R. L.; Vollmer, A.; Rabe, J. P.; Koch, N. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 326–332.
(27) Djurovich, P. I.; Mayo, E. I.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 515–520.
(28) Nayak, P. K.; Periasamy, N. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 532–535.
(29) Nayak, P. K.; Periasamy, N. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1396–1400.
(30) Paek, S.; Lee, J. K.; Ko, J. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *120, Part A*, 209–217.
(31) Huang, Y.; Li, L.; Peng, X.; Peng, J.; Cao, Y. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21841–21844.
(32) Doddi, G.; Ercolani, G. *Synthesis* **1985**, *1985*, 789–790.
(33) 2-6,6'-diittbutylthiopyrannone and Its Preparation. JPS567781 (A), January 27, 1981.
(34) Pentamethine Thiopyrylium Salt. Its Preparation and Photoconductive Composition Containing the Same. JPS5665885 (A), June 3, 1981.

(35) Pentamethine thiopyrylium salts, process for production thereof, and photoconductive compositions containing said salts. US4283475 (A), August 11, 1981.
(36) Alizon, J.; Gallice, J.; Robert, H.; Delplanque, G.; Weyl, C.; Fabre, C.; Strzelecka, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *33*, 91–100.
(37) Alizon, J.; Gallice, J.; Robert, H.; Delplanque, G.; Weyl, C.; Fabre, C.; Strzelecka, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, *32*, 157–159.
(38) Bigelow, R. W. *J. Chem. Phys.* **2008**, *67*, 4498–4510.
(39) Yoshida, Z.; Sugimoto, H.; Yoneda, S. *Tetrahedron* **1972**, *28*, 5873–5881.
(40) Dilthey, W. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 1008–1010.
(41) Bolag, A.; Mamada, M.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4350–4352.
(42) Baranov, S. N.; Dumbai, M. A.; Krivun, S. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1972**, *8*, 1185–1188.
(43) Amatore, C.; Jutand, A.; Pflüger, F.; Jallabert, C.; Strzelecka, H.; Veber, M. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1383–1386.
(44) Kawata, H.; Suzuki, Y.; Niizuma, S. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4489–4492.
(45) Niizuma, S.; Sato, N.; Kawata, H.; Suzuki, Y.; Toda, T.; Kokubun, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2600–2607.
(46) Reynolds, G. A.; Chen, C. H.; Van Allan, J. A. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4456–4458.
(47) Berny, S.; Tortech, L.; Véber, M.; Fichou, D. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 3059–3068.
(48) Gionis, V.; Fugnitto, R.; Meyer, G.; Strzelecka, H.; Dubois, J. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *90*, 153–162.
(49) Le Coustumer, G.; Mollier, Y. *ChemInform* **1995**, *26, 67-101*

Chapitre 3

Etude en film mince et en photovoltaïque de dipyrrométhènes métallés

Ce chapitre est consacré à l'étude en film mince des dipyrrométhènes métallés (NiDiPy), ainsi qu'à leur utilisation comme matériau donneur au sein de dispositifs photovoltaïques.

Au cours de celui-ci nous décrirons les différentes étapes à mettre en œuvre pour la réalisation de cellules photovoltaïques à base des NiDiPy. Pour cela nous aborderons les différents aspects liés à la conception et aux fonctionnements d'une cellule photovoltaïque tels que la mise en forme, la géométrie des films minces obtenus, leur conduction en courant et le mélange avec l'accepteur (principalement de type fullerène).

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude de morphologie des couches minces de dipyrrométhènes métallés. A l'aide de technique de microscopie à force atomique (AFM) en mode contact et en mode détection de courant, nous avons pu observer le comportement des complexes synthétisés en film mince.

Nous nous sommes ainsi particulièrement intéressés à la rugosité de surface d'une couche mince. Celle-ci est déterminée par plusieurs paramètres : la rugosité initiale du substrat, le mode de croissance privilégié, et la forme et la distribution spatiale des éventuels îlots en début de dépôt. Ce paramètre est important car il va fortement influencer les propriétés de conduction de la couche. Pour mesurer la rugosité, des mesures de microscopie à force atomique ont été réalisées (AFM). On définit alors la rugosité quadratique moyenne (RMS) de la couche par la formule suivante :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} {r_j}^2}$$

Avec N le nombre de lignes et r_j la hauteur par rapport à une ligne référence.

I. Etude en AFM de films minces de bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II)

Nous avons rapidement eu une quantité suffisante de NiDiPy-T (figure III-1) permettant de réaliser de la spectroscopie AFM et des premiers tests PV.

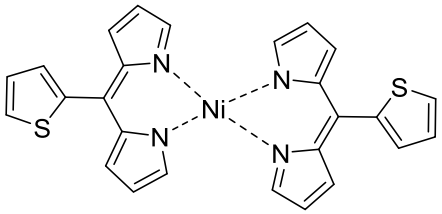


Figure III-1 : Stucture chimique du bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato)Ni(II) (NiDiPy-T)

I. 1. Etude en couche mince

Pour obtenir des films minces de NiDiPy-T, nous avons essayé d'utiliser deux procédés d'élaboration différents :

- Dépôt par voie sèche par évaporation sous vide
- Dépôt par voie liquide à la tournette

Le mode de dépôt par voie sèche n'a pas donné de résultats concluants, puisque aucun film mince (épaisseur < 20 nm) de bonne qualité et d'épaisseur exploitable n'a pu être formé. Nous n'avons donc pas pu réaliser de caractérisation AFM de ces couches. La molécule de NiDiPy-T s'est dégradée au cours du processus d'évaporation laissant dans le creuset un solid gris.

Nous avons donc poursuivi l'ensemble de notre étude en effectuant des dépôts par voie liquide. Les deux solvants utilisés ont été le chlorobenzène ou le dichlorobenzène. Afin d'étudier les différents facteurs de formation des couches de NiDiPy-T, nous avons fait varier les conditions de dépôts telles que la vitesse de rotation de la tournette, la concentration de la solution utilisée, ou encore d'éventuels recuits.

Les premières couches ont été destinées à vérifier la continuité des films, condition nécessaire pour la réalisation de cellules photovoltaïques. Cette première image (figure III-2) montre une surface piquetée de trous d'une vingtaine de nanomètres de profondeur. Le film a été réalisé à partir d'une solution mère de chlorobenzène (NiDiPy-T : 15 mg/mL) en utilisant une tournette (vitesse de rotation de 3000 tours par minutes). Ces trous ont un diamètre de l'ordre du micron, de taille relativement homogène et sont réparties sur toute la surface uniformément. C'est donc une surface relativement rugueuse avec un σ_{RMS} de 19,3 nm. L'épaisseur de la couche a été déterminée en rayant la surface et en observant la marche créée par AFM. Pour le film présenté figure III-2, une épaisseur moyenne de 40 nm a ainsi été mesurée.

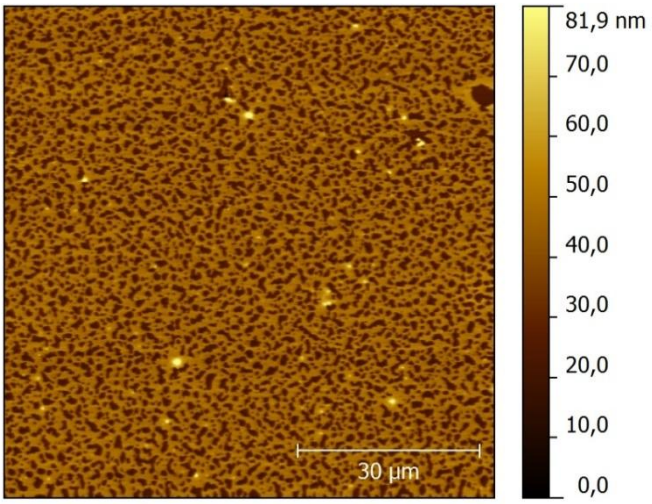


Figure III-2 : Image AFM d'une couche mince de NiDiPy-T déposées par voie liquide (chlorobenzène, 15 mg/mL) en utilisant une tournette (vitesse de rotation de 3000 tours par minutes). La hauteur mesurée de la couche est de 40 nm.

Une étude plus fine en topographie permet de mieux appréhender la texture du film et de mieux observer la géométrie des trous, comme le montre la figure III-3. En détection de courant, sous pointe conductrice (Pt/Ir) à -500 mV, l'étude en CS-AFM révèle en revanche l'absence de la conduction de trous au sein de la couche. Toutefois, ce résultat était attendu du fait de l'épaisseur moyenne de la couche. En effet au-delà de 20 nm d'épaisseur, à des tensions comprises entre 1 V et -1 V, le comportement d'une couche de semi-conducteur est purement résistif.

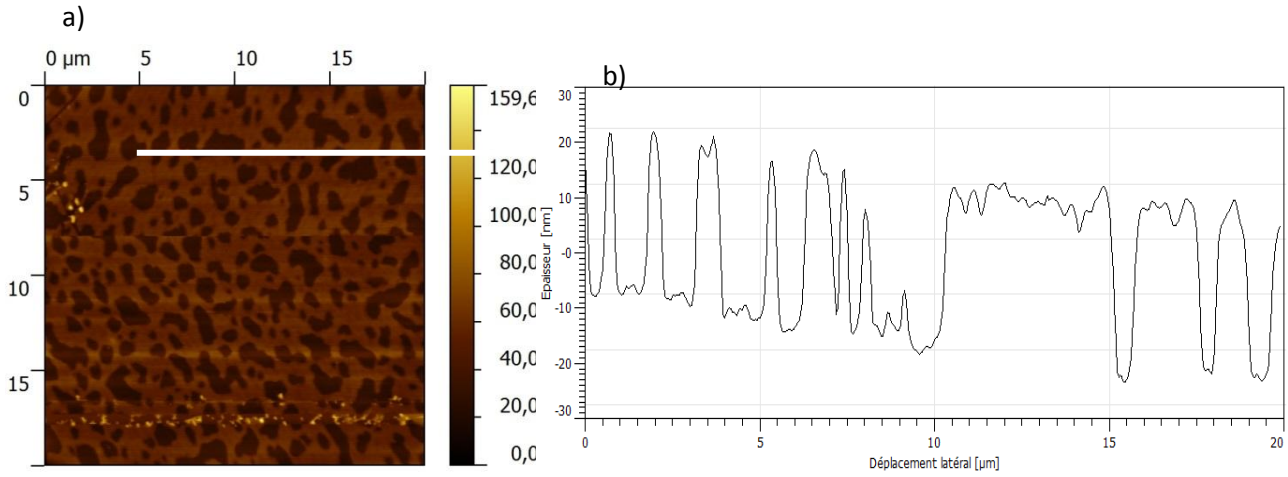


Figure III-3 : Etude en AFM d'un film mince de d'une couche mince NiDiPy-T déposés par voie liquide en utilisant une tournette (vitesse de rotation de 3000 tours par minutes). a)Topographie. b) Profil tiré de l'image AFM de topographie permettant de mettre en évidence la structure piquetée de trous de 30 nm de profondeur.

Afin d'obtenir des résultats en CS-AFM, nous avons effectué un nouveau dépôt en accélérant la vitesse de rotation (5000 tours par minute). L'épaisseur du film est désormais de 20 nm, mais encore une fois, l'expérience montre l'absence de conduction de courant. Cela peut provenir d'une épaisseur de film encore trop importante, et/ou d'une mauvaise organisation au sein de celui-ci.

Nous avons complété les études des films minces par l'étude d'un recuit thermique qui peut grandement modifier la structuration et l'état de surface et permettre à la couche organique de s'auto-organiser. Nous avons donc soumis le film étudié précédemment à un recuit d'une demi-heure à 80°C. Il est ainsi possible d'observer une modification majeure de la structure du film, comme le montre la figure III-4.

La figure III-4 montre que des structures se sont formées sous l'action du recuit. Toutefois, la couche est désormais beaucoup moins homogène qu'elle ne l'était avant le recuit (30', 80°C). Un σ_{RMS} de l'ordre de 40 nm est désormais mesurable sur les images AFM effectuées. Une telle inhomogénéité du film risque au final d'être préjudiciable au bon comportement photovoltaïque d'une cellule utilisant ce complexe de nickel comme matériau actif.

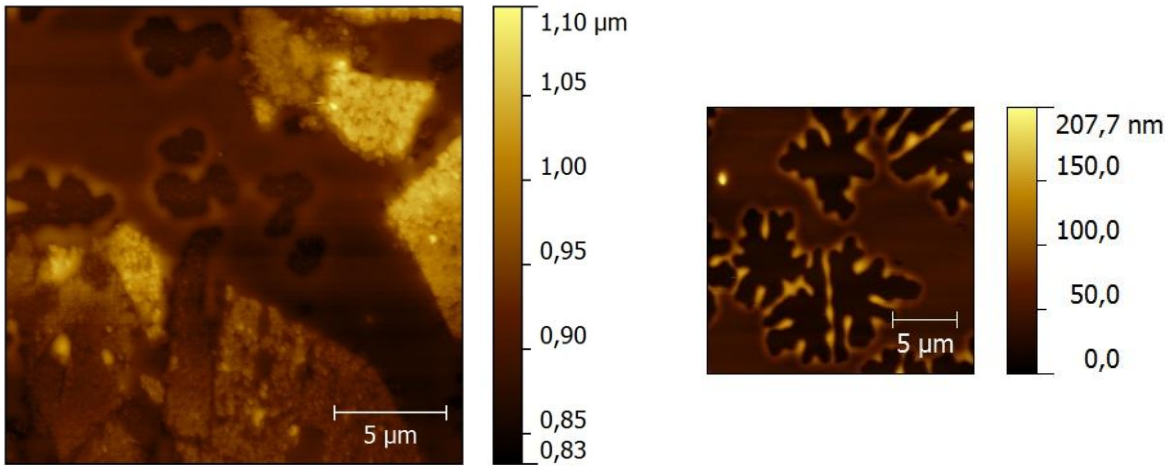


Figure III-4 : Image AFM d'une couche mince de NiDiPy-T déposées par voie liquide en utilisant une tournette (vitesse de rotation de 3000 tours par minutes) et ayant subi un recuit de 30' à 80°C.

Cette étude en film mince a permis de mettre en évidence certaines propriétés de notre molécule NiDiPy-T. Tout d'abord, il est possible d'obtenir une couche relativement uniforme. Celle-ci est toutefois parsemée de trous de dimensions assez importantes. La rugosité du film demeure faible. D'un point de vue CS-AFM, nous n'avons pas pu obtenir de couche suffisamment mince pour pouvoir conclure quant aux propriétés de conduction de notre système. Ainsi, même avec des épaisseurs inférieures à 20 nm, aucun courant n'a pu être détecté. Les études de recuit menées

(80°C/30') montrent que des agrégats de matières se forment à la surface et forment un film totalement inhomogène. Une telle couche est évidemment à éviter dans le cas de dispositifs photovoltaïques. Enfin, dans tous les cas, nous avons obtenu des films de couleur rouge intense, ce qui nous permet d'espérer une bonne absorption dans le spectre solaire des cellules photovoltaïques basées sur les NiDiPy-T.

I. 2. Etude en bulk hétérojonction avec le PCBM

Afin de poursuivre l'étude en couche mince de notre système, nous avons préparé des hétérojonctions en volume avec du $PC_{60}BM$. Dans la logique de ce qui précède, tous les dépôts ont été effectués par voie liquide, à la tournette.

Pour préparer au mieux l'étape suivante, à savoir la préparation de cellules photovoltaïques, l'épaisseur des couches déposées a été analysée précisément. En effet, si une épaisseur trop faible est rédhibitoire pour l'absorption, une épaisseur trop importante risque d'augmenter le nombre de recombinaison et le nombre de site de piégeage de charges.[6] Nous avons choisi de préparer des BHJ avec des épaisseurs comprises entre 60 et 120 nm. De même, l'influence du ratio entre donneur et accepteur joue un rôle très important dans les performances photovoltaïques, en modelant le BHJ. L'équipe de Stingelin a ainsi montré que les performances photovoltaïques d'une cellule à base de P3HT/$PC_{61}BM$ étaient maximales pour une composition légèrement hypo-eutectique.[7] Ces résultats ne sont évidemment pas restreints au domaine des polymères comme le montre Mi *et. al.* [8]

Une couche en hétérojonction volumique de 100 nm d'épaisseur a ainsi été préparée par dépôt en solution à la tournette. Le ratio entre le donneur NiDiPy-T et l'accepteur $PC_{61}BM$ a été fixé dans un premier temps à 1 : 1,5 (10 mg : 15 mg / mL), et aucun recuit n'a été appliqué à la couche mince (figure III-5).

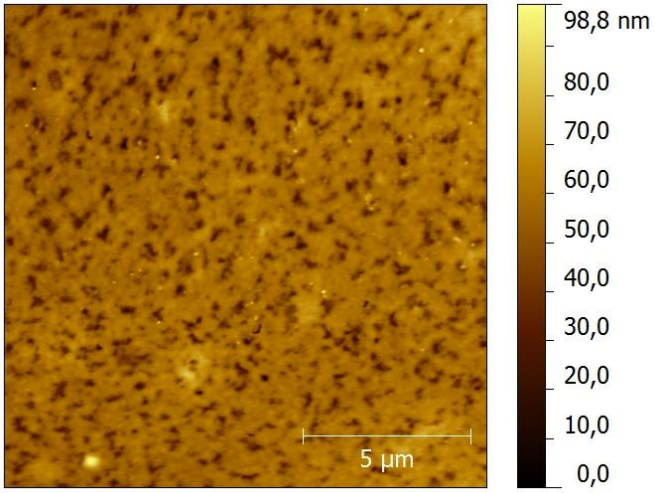


Figure III-5 : Hétérojonction en volume de NiDiPy-T et de PCBM (1:1,5). Le solvant de la solution mère est le dichlorobenzène

La surface est désormais beaucoup plus plane, même si des trous sont toujours présents. Ceux-ci ont une profondeur moyenne de 30 à 40 nm et un diamètre d'un demi-micron. La présence de PCBM lors de la formation du film a donc provoqué une diminution importante de la largeur de ces trous, tandis que leur profondeur n'a pas réellement augmenté malgré l'augmentation de l'épaisseur de la couche. Le RMS total est donc désormais beaucoup plus faible avec une valeur de 7,5 nm. La présence de PCBM a donc permis de diminuer la rugosité des films. Il est important de noter qu'aucun domaine de donneurs ou d'accepteurs n'est observable sur cette surface, or la définition même d'une BHJ réside dans l'existence de domaines distincts, dits, bicontinue (domaine de l'ordre de la dizaine de microns).[9] Dans notre cas, il semble que nous ayons obtenu une couche en mélange sans domaine distinct de semi-conducteur de type n et p. Il est toutefois possible d'organiser celle-ci en appliquant un recuit ultérieur.

La couche précédente a ensuite été soumise à un recuit d'une demi-heure à 80°C. L'image de topographie réalisée par AFM est présentée figure III-6.

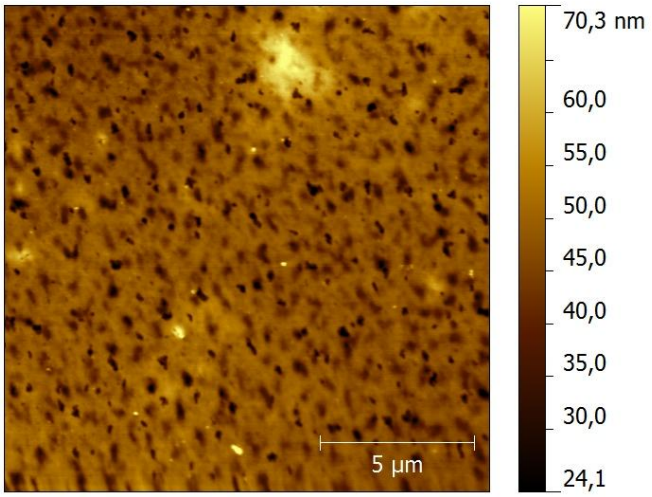


Figure III-6 : Couche active de NiDiPy-T et de PCBM (1:1,5). Le solvant de la solution mère est le dichlorobenzène et la couche a été soumise à un recuit de 30' à 80°C

Le recuit a contribué à lisser la surface. Il y a toujours autant de trous sur la couche. Ceux–ci possèdent toujours plus ou moins les mêmes dimensions, à savoir une trentaine de nanomètres de profondeur pour un diamètre d'un demi-micron. En revanche, le RMS global du film a diminué passant à 4,98 nm. Cela provient d'une diminution de la rugosité entre les trous (RMS ≈ 2,5 nm). Toutefois, il n'est toujours pas possible d'observer de domaines au sein de la couche. Il est également intéressant de noter que le recuit n'a pas détruit l'organisation de la couche comme dans le cas du complexe de nickel seul.

Après ces premières réalisations de couches type BHJ nous avons d'étudié l'influence du ratio entre le complexe et le PCBM. Pour cela, nous avons préparé différentes couches en variant celui-ci. Des ratios [Ni]:PCBM de 1,5:1 (15 mg : 10 mg / mL) et de 1:1 (15 mg : 15 mg / mL) ont été utilisés.

a) b)

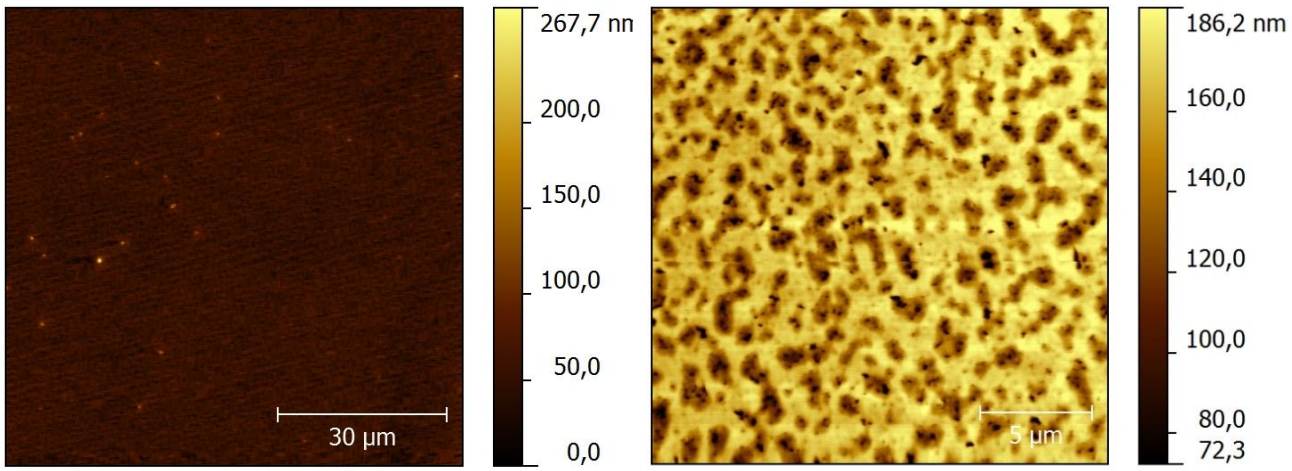


Figure III-7 : Couche active de NiDiPy-T et de PCBM. a) Ratio [Ni]:PCBM = 1,5:1. b) Ratio [Ni]:PCBM = 1:1. Aucun recuit n'a été effectué

Le RMS est beaucoup plus important dans le cas d'un ratio déficitaire en PCBM. Il existe donc un ratio optimal (NiDiPy-T:PCBM = 1,5:1) qui permet de lisser plus efficacement la surface. La figure III-7-a permet d'observer l'image AFM d'une hétérojonction en volume de PCBM et de NiDiPy-T avec un ratio 1:1,5. Le RMS mesuré est de 13,5 nm, avec une surface possédant une distribution statistique de trous de relativement petit diamètre (environ 100 nm). La figure III-7-b montre l'image AFM du même type d'hétérojonction en volume avec un ratio 1:1. Le RMS mesuré est alors de 22,2 nm. La surface est toujours parsemée de trous, de plus gros diamètre (entre 1 et 2 microns). La couche est donc moins homogène et beaucoup plus rugueuse. En revanche, il n'est toujours pas possible d'observer, quelque-soit le cas, d'organisation spécifique au sein de la couche et de domaines. Le transport des charges risquent donc d'être une problématique importante au sein de notre système, ce qui pose un problème d'un point de vue photovoltaïque.

L'étude AFM a démontré la faisabilité de couches minces homogènes, en utilisant le NiDiPy-T. Toutefois, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des films suffisamment minces pour effectuer des études en CS-AFM. En effet, toutes nos tentatives pour former des couches de l'ordre de 10 à 20 nm d'épaisseur se sont soldées par des échecs du fait de l'inhomogénéité du film formé. L'étude en bulk a montré que l'association NiDiPy-T/PCBM permettait d'obtenir des couches de bonne qualité, et qu'un recuit pouvait être bénéfique.

I. 3. Etude photovoltaïque de BHJ de NiDiPy-T/PCBM

Les premiers dispositifs PV que nous avons préparés avec notre système moléculaire ont donc été réalisés avec une hétérojonction NiDiPy-T/PCBM (figure III-8)

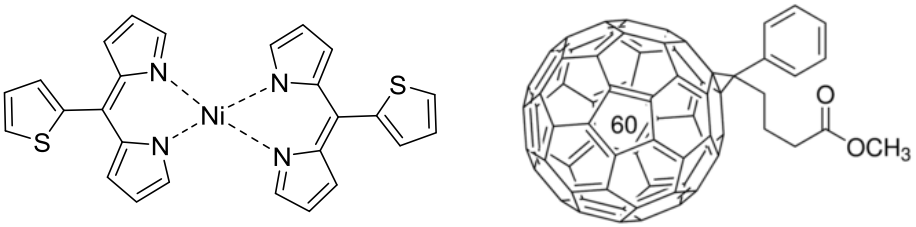


Figure III-8 : Structure chimique du NiDiPy-T utilisé comme donneur et du $PC_{61}BM$ utilisé comme accepteur au sein de nos dispositifs photovoltaïques.

Différentes méthodes de préparation de dispositifs PV ont été testées, et sont présentées dans le tableau III-1. L'épaisseur de la couche, la concentration relative de donneur et d'accepteur, la concentration de la solution à déposer, ainsi que d'éventuels recuits sont les différents facteurs qui ont été étudiés.

Tableau III-1 : Récapitulatif des différents essais photovoltaïques réalisés avec le système NiDiPy-T/PCBM en couche active. Les autres éléments constitutifs de la cellule photovoltaïque ont tous été réalisés avec le même protocole.

Dispositif	NiDiPy-T (mg/mL)	PCBM (mg/mL)	Composition	Vitesse de rotation de la tournette	Recuit (80°C, 30')
1	15	15	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (110 nm) / LiF (8 Å) / Al}	500 rpm/200" + 2000 rpm/5"	N
2	15	15	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (110 nm) / LiF (8 Å) / Al}	500 rpm/200" + 2000 rpm/5"	O
3	15	30	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (150 nm) / LiF (8 Å) / Al}	500 rpm/200" + 2000 rpm/5"	N
4	15	30	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (150 nm)/ LiF (8 Å) / Al}	500 rpm/200" + 2000 rpm/5"	O
5	10	40	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (220 nm) / LiF (8 Å) / Al}	500 rpm/200" + 2000 rpm/5"	N
6	10	40	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (220 nm)/ LiF (8 Å) / Al}	500 rpm/200" + 2000 rpm/5"	O
7	10	40	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (280 nm)/ LiF (8 Å) / Al}	300 rpm/200" + 2000 rpm/5"	N
8	10	40	{ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (150 nm)/ LiF (8 Å) / Al}	1000 rpm/200" + 2000 rpm/5"	N

Les tests PV ont été effectués avec une lampe au Xénon reconstituant le spectre solaire à l'aide d'un filtre AM1.5G et une puissance incidente de 70 $mW.cm^{-2}$. Les premiers résultats ont permis de confirmer le caractère de diode dans l'obscurité. En revanche, les performances PV ont toutes été faible, comme l'atteste le tableau III-2.

Tableau III-2 : Résultats PV obtenus avec les différents dispositifs

Dispositif	Rendement	JSC $\mu A.cm^{-2}$	V_{OC} mV	FF %
1	$< 10^{-5}$ %			
2	4.10^{-4} %	9,76	105	27
3	1.10^{-4} %			
4	$< 10^{-5}$ %			
5	4.10^{-4} %	10,6	78	31
6	$< 10^{-5}$ %			
7	$< 10^{-5}$ %			
8	$< 10^{-5}$ %			

La plupart des résultats sont négatifs, toutefois pour deux des dispositifs ont obtenu, ceux-ci ne sont pas négligeables. Nous les avons étudiés pour essayer de comprendre l'origine de ce résultat (figure III-9 et III-10)

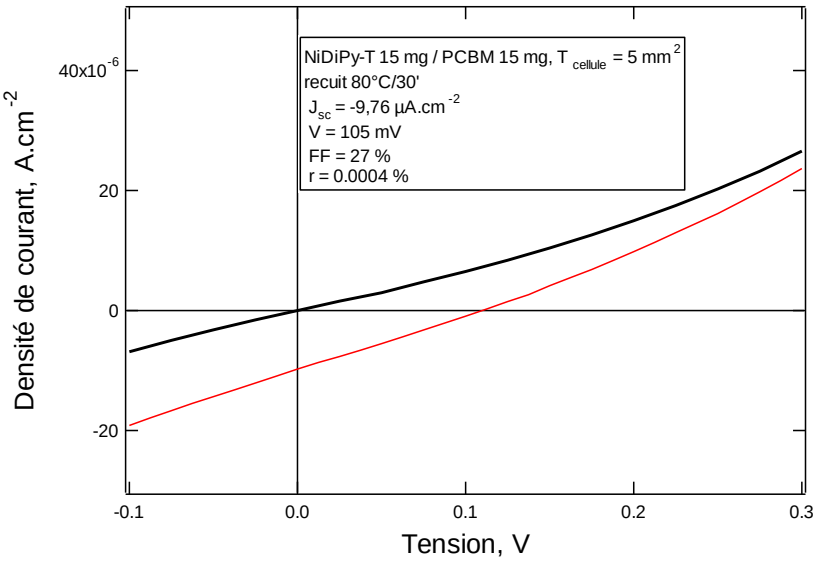


Figure III-9 : Caractéristique courant-tension du dispositif 2 {ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (110 nm) / LiF (8 Å) / Al} ayant subi un recuit de 80°C/30' à l'obscurité (courbe noire) et sous éclairage (70 $mW.cm^{-2}$) entre -500 mV et 500 mV

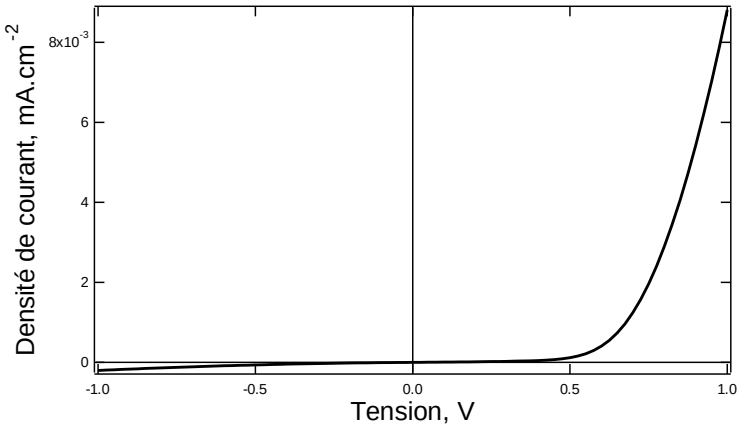


Figure III-10 : Caractéristique courant-tension à l'obscurité du dispositif 2 {ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (110 nm) / LiF (8 Å) / Al} ayant subi un recuit de 80°C/30'.

Dans l'obscurité, le dispositif présente bien le comportement d'une diode avec un caractère redresseur clairement marqué avec un rapport de 40 (mesuré à 1 V). En revanche, sous éclairement, la réponse du dispositif est extrêmement faible avec un PCE de l'ordre de 10^{-4} %. Ce résultat est la conséquence principalement d'un J_{SC} et d'un V_{OC} faible (figure III-11 et III-12).

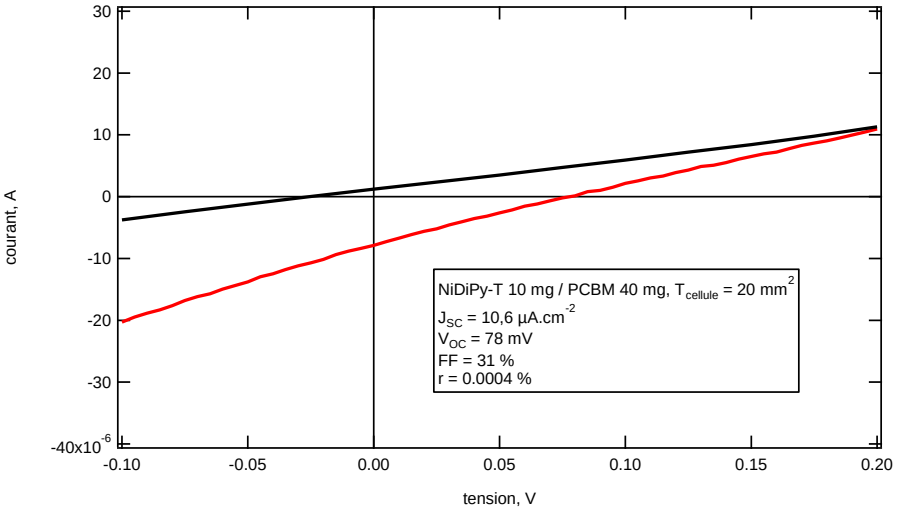


Figure III-11: Caractéristique courant-tension à l'obscurité du dispositif 5 {ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (220 nm) / LiF (8 Å) / Al} ayant subi un recuit de 80°C/30'.

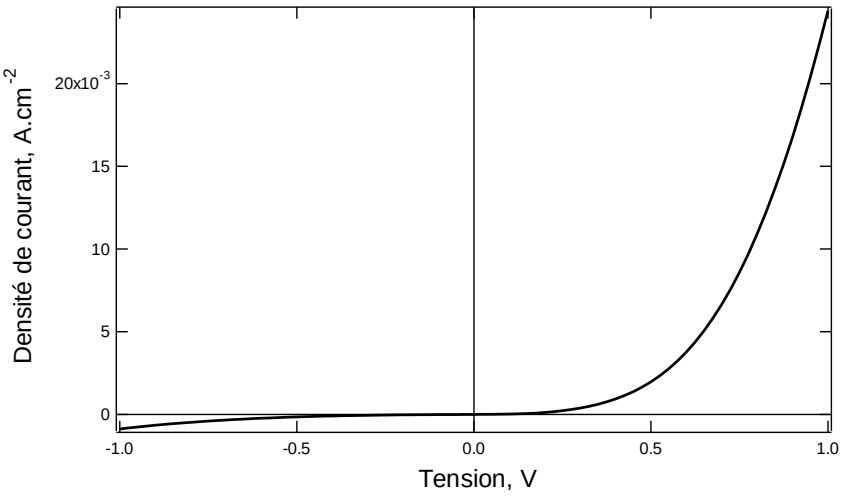


Figure III-12 : Caractéristique courant-tension à l'obscurité du dispositif 5 {ITO /PEDOT:PSS (20 nm) / BHJ (220 nm) / LiF (8 Å) / Al} ayant subi un recuit de 80°C/30'.

Dans le cas du dispositif 5, le caractère redresseur, entre -1 V et +1 V, est légèrement moins marqué avec un rapport de 22 mais tout de même bien présent. La réponse photovoltaïque est malheureusement toujours faible, et le J_{SC} aussi bien que le V_{OC} sont médiocres. Il est possible que l'épaisseur de la couche active soit trop importante, facteur limitant dans l'optique d'obtenir un bon rendement excitonique. De plus, aucun ration ou recuit n'ont permis d'observé par spectroscopie AFM de domaine de donneur et d'accepteur. Cela provoque un problème pour le transport des charges photogénérées jusqu'à leur électrode respective. En effet, dans ce type de couche mixte, il y a énormément de sites de piégeage de charges, ce qui tend à limiter à la fois le J_{SC} et le V_{OC}.

Cette première étude a montré que notre système ne fonctionnait pas lorsque le donneur était en excès (massique) par rapport à l'accepteur. En outre, dans aucun des cas le recuit n'a eu l'effet escompté, et a même eu un effet négatif si on compare les résultats des cellules 3 et 4, et 5 et 6. L'épaisseur de la couche active était toutefois surement trop importante pour l'ensemble des dispositifs, ce qui limite l'efficacité excitonique.

D'autres dispositifs ont alors été préparés pour essayer d'améliorer ces paramètres et de maximiser le rendement. L'épaisseur de la couche active a été diminuée afin de permettre une meilleure récupération des charges photogénérées, l'absorption de notre composé étant à priori suffisante (ε_0 = 3,4.10^4 L.mol^{-1}.cm^{-1}) (tableau III-3 et III-4).

Tableau III-3 : Récapitulatif de la deuxième série d'essais photovoltaïques réalisés avec le système NiDiPy-T/PCBM en couche active. Les autres éléments constitutifs de la cellule photovoltaïque ont tous été réalisés avec le même protocole.

Dispositif	NiDiPy-T (mg/mL)	PCBM (mg/mL)	Composition	Recuit
9	15	30	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al	N
10	15	30	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al recuit 120°C/30'	O
11	10	15	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al	N
12	10	15	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al recuit 120°C/30'	O
13	15	15	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al recuit 120°C/30'	O
14	15	30	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(60 nm)/ LiF (8 Å)/ Al	N
15	10	15	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(60 nm)/ LiF (8 Å)/ Al	N
16	10	15	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(60 nm)/ LiF (8 Å)/ Al recuit 120°C/30'	O

Tableau III-4 : Résultats PV obtenus avec les différents dispositifs

Dispositif	JSC mA.cm^{-2}	V_{OC} V	FF %	η %
9	0,01	0,25	30	$1,6.10^{-3}$
10	0,01	0,11	28	5.10^{-4}
11	0,009	0,24	30	1.10^{-3}
12	0,045	0,13	30	$2,5.10^{-3}$
13	0,005	0,2	27	4.10^{-4}
14	0,01	0,28	29	$1,2.10^{-3}$
15	0,005	0,22	27	$4,2.10^{-4}$
16	0,024	0,27	29	$2,7.10^{-3}$

La vitesse de rotation de la tournette a été ajustée à 500 rpm pendant 50'' (+2000 rpm/5 s) pour obtenir des épaisseurs de 80 nm et à 800 rpm pendant 50'' (+2000 rpm/5 s) pour obtenir une épaisseur de 60 nm. Les dépôts étaient effectués une fois la tournette mise en rotation. Des recuits de 30' à 120°C ont également été effectués pour certaines couches. D'autres ratios donneur/accepteur ont également été testés. Globalement, cette deuxième série de dispositifs a « mieux » marché que le précédent. Les résultats restent cependant en deçà de nos espérances.

La suite de notre étude nous a donc permis d'optimiser légèrement les résultats photovoltaïques. Malheureusement, ceux-ci restent extrêmement limités. Il est toutefois possible de noter l'amélioration du V_{OC}, qui approche les 300 mV dans un des dispositifs. Les J_{SC} sont clairement le facteur limitant de nos cellules, en ne dépassant jamais les 50 µA.cm^{-2}. Ce problème, résultant soit d'une mauvaise diffusion des excitons, soit d'un mauvais transport et d'un taux de recombinaison de charges importants, grève définitivement les performances photovoltaïques de nos cellules (figure III-13)

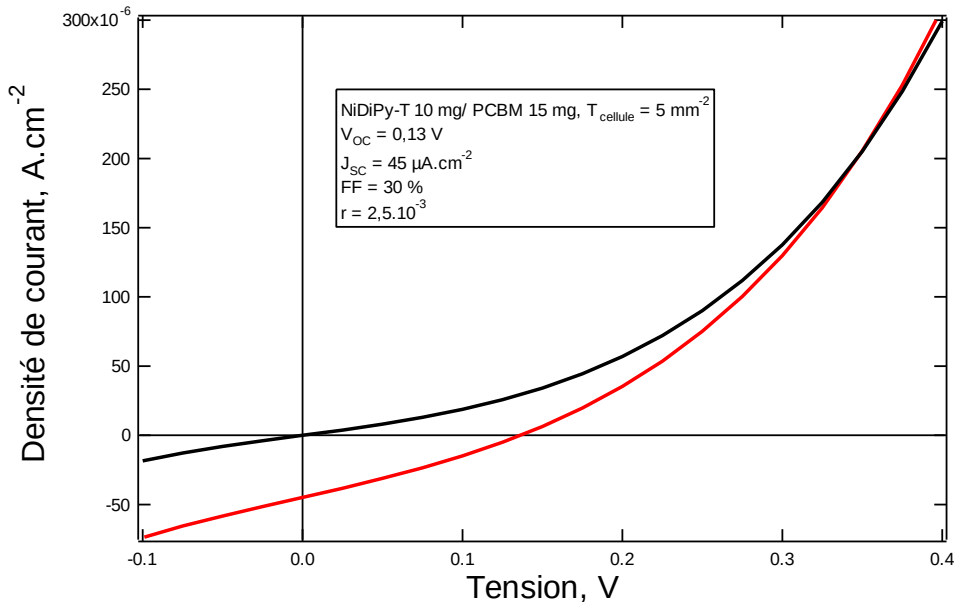


Figure III-13 : Caractéristique courant-tension à l'obscurité du dispositif 12 {ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al} ayant subi un recuit de 120°C/30'.

Ce mode de fabrication des cellules PV a permis d'améliorer légèrement le rendement : le V_{OC} de 0,13 V et le J_{SC} de 45 µA.cm^{-2} progressent tous les deux, mais demeurent malgré tout beaucoup trop faibles. Il est à noter que le comportement de la cellule dans l'obscurité est désormais beaucoup moins bon avec un caractère rectifiant moins prononcé. Nous avons donc un photo-

courant important, qui provient du déplacement des porteurs de charges minoritaires. Ce résultat photovoltaïque est donc à pondérer.

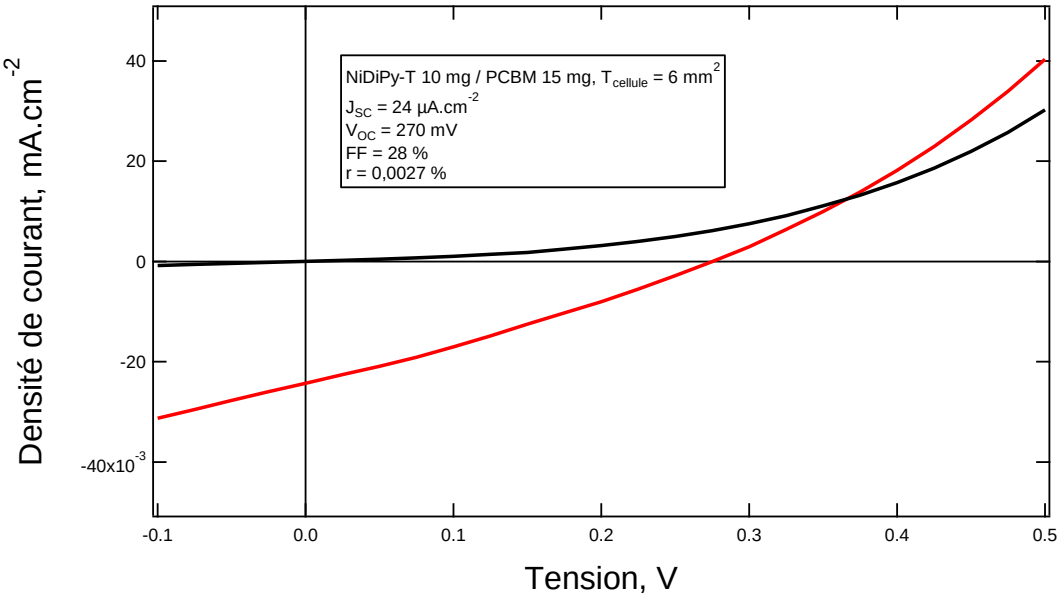


Figure III-14 : Caractéristique courant-tension à l'obscurité du dispositif 16 {ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(60 nm)/ LiF (8 Å)/ Al} ayant subi un recuit de 120°C/30'.

Comme dans le cas précédent, la courbe de la figure III-14 à l'obscurité ne montre pas de réel caractère rectifiant. Sous éclairement, le V_{OC} de 270 mV est considérablement amélioré dans ce dernier cas, tandis que le J_{SC} de 24 µA.cm^{-2} reste fortement limité. Un meilleur PCE a été obtenu sur une cellule de très petite taille (2,5 mm^2), mais n'a pas été pris en compte devant l'incertitude liée à une mesure précise de la surface.

Il est à noter que dans les deux derniers cas, le recuit a permis d'améliorer le PCE en augmentant le J_{SC} : celui-ci est passé de 9 à 45 µA.cm^{-2} dans le premier cas et de 5 à 24 µA.cm^{-2} dans le second cas, soit une amélioration d'un facteur 5. Les résultats AFM ont permis de montrer que le recuit permettait d'améliorer légèrement l'organisation de la couche active, ce qui peut permettre d'expliquer cette hausse du J_{SC}. En effet, il est possible que nous ayons obtenu une meilleure séparation de phase entre le donneur et l'accepteur suite au recuit, ce qui permet d'obtenir une BHJ de meilleure qualité.

Des essais photovoltaïques avec les autres complexes de métaux ont été réalisés sans succès. La meilleure cellule, fonctionnant sur une BHJ de CuDiPy-T/PCBM, a ainsi atteint un PCE maximum de 10^{-4} %, avec un V_{OC} de l'ordre de 200 mV et des J_{SC} dans la gamme de la dizaine de µA.cm^{-2}.

Ces premiers résultats photovoltaïques montrent clairement que nos dispositifs, à base de NiDiPy-T et de PCBM, ne sont pas efficaces. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le mauvais J_{SC} peut être expliqué par différentes raisons. tout d'abord, il est possible que nous ayons un problème d'ordre excitonique. Les modélisations réalisées ont en effet montré (chap 2, partie *I.* 2. 2.) qu'il n'y avait pas de réelle séparation spatiale entre les orbitales impliquées dans l'excitation excitonique. Les excitons auraient de ce fait une durée de vie plus courte et moins de chances d'atteindre l'interface PN. Le problème peut également provenir d'une mauvaise dissociation des excitons au niveau de cette interface. De plus, des problèmes de transport de charges au sein du matériau donneur ne sont pas à exclure. Enfin, le fait que nous ayons obtenu une couche en mélange, et pas une BHJ, augmente encore une fois les problèmes de transport de charges

Ces problèmes peuvent également provenir d'un mauvais arrangement intermoléculaire au sein de la jonction PN.[10] Des études ont ainsi montré que l'orientation moléculaire de la BHJ joue un rôle important dans les performances PV d'une cellule. L'orientation du donneur par rapport à l'accepteur de façon extrême peut être dite face contre face, ou bien orthogonale (figure III-15).

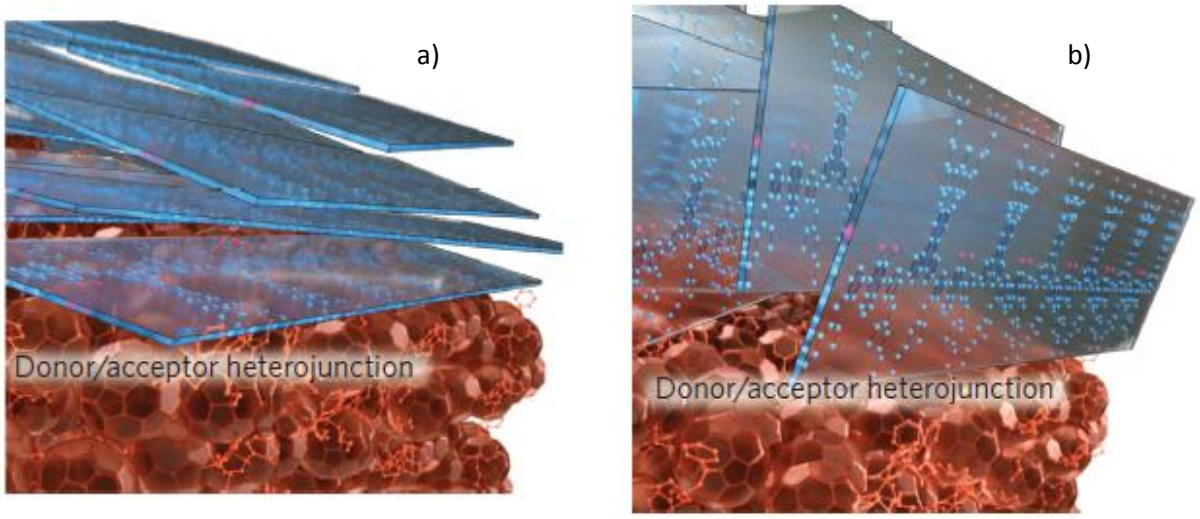


Figure III-15 : Représentation schématique d'une interface donneur/accepteur, avec une orientation préférentielle, a) face contre face, b) orthogonale [10]

De meilleures performances avec une orientation face contre face ont été obtenues.[11] Ce résultat peut s'expliquer par un meilleur recouvrement orbitalaire entre le donneur et l'accepteur. Il a également été proposé que cette orientation permettait de réduire la recombinaison des excitons.

Enfin des études à basse intensité lumineuse ont montré que cela permettait de diminuer les recombinaisons biomoléculaires, améliorant le J_{SC} et le FF.

Les mauvais résultats obtenus avec notre système peuvent donc également trouvés une réponse dans un mauvais arrangement entre notre molécule et le PCBM, de par des problèmes stériques.

Une dernière explication pouvant justifier ces mauvais résultats pourrait venir de la trop petite taille des antennes thiophéniques (un seul thiophène par chélatant) qui ne permettrait pas d'absorber suffisament en dehors du maximum d'absorption (λ_{max} = 477 nm) et donc ne permettrait pas une conversion solaire efficace.

II. Etude en AFM de films minces de bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II)

Nous nous sommes ensuite intéressés au NiDiPy-3T, molécule qui nous semblait la plus prometteuse dans une optique PV au niveau de l'absorption. En effet, si le problème de la molécule précédente provient des antennes absorbantes (et du nombre d'unité thiophène) en greffant 2 ter-thiophènes de chaque côté du centre métallique la molécule devrait absorber plus fortement et générer de facto plus d'excitons (λ_{max} = 445 nm, $\varepsilon_0 > 6.10^4$ L.mol^{-1}.cm^{-1}) (figure III-16).

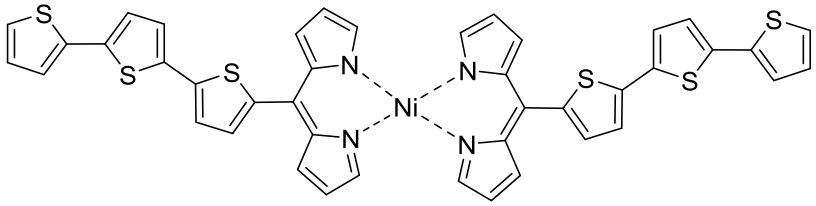


Figure III-16 : Structure chimique du bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato)Ni(II) (NiDiPy-3T)

II. 1. Etude en couche mince

Des films minces de NiDiPy-3T ont été préparés par voie liquide dans le dichlorobenzène. Comme précédemment, des dépôts par évaporation sous vide ont été essayés sans succès, le composé se dégradant avant de s'évaporer.

Une première étude a été réalisée sur une couche assez épaisse de 80 nm environ. La surface cartographiée en morphologie est alors assez lisse, beaucoup plus que dans le cas du NiDiPy-3T, mais

de nombreux agrégats sont présents à la surface. Le dépôt n'est donc pas totalement homogène. Le RMS total de la couche est ainsi mesurée à 29,6 nm. Un zoom sur l'image entre les différents agrégats permet de vérifier que le film y est beaucoup plus lisse et homogène avec un RMS de 4,3 nm (figure III-17).

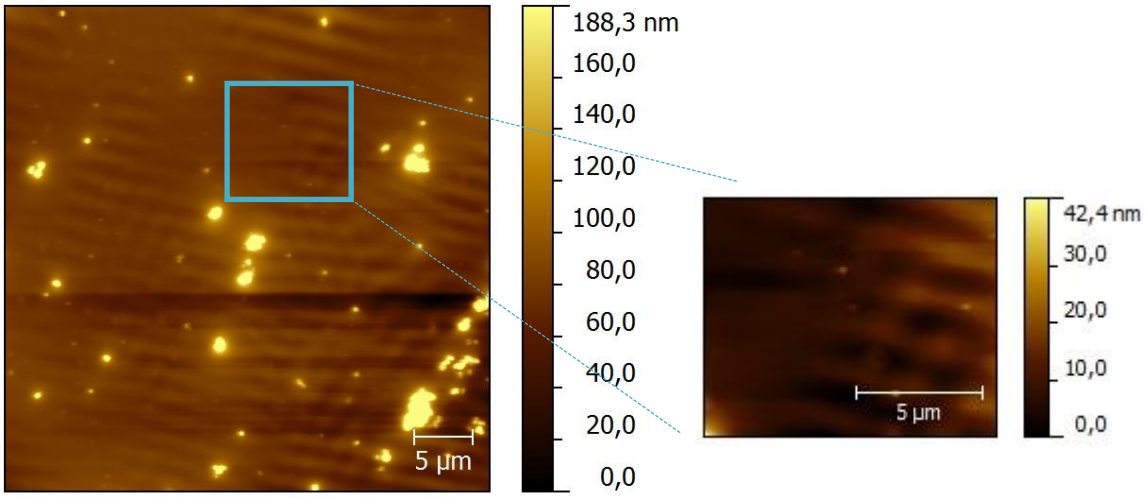


Figure III-17 : Topographie AFM d'une couche de NiDiPy-3T. La présence de nombreux agrégats à la surface témoigne d'un dépôt non homogène. Le RMS total est de 29,6 nm, le RMS entre les grains est de 4,3 nm.

La surface d'une couche de ce composé est donc moins homogène que celle d'une couche de NiDiPy-T du fait de la présence des agrégats de matières. En revanche, le film ne présente plus cette surface constellée de trous que l'on retrouvait au début de notre étude, et possède une surface lisse avec quelques ilots (de 1 à 3 µm).

Un film de 25 nm d'épaisseur a également été préparé. Le même type de morphologie est obtenu, avec une surface très lisse sur laquelle on retrouve des agrégats de matière. Certains de ces îlots ont ainsi une taille très importante de près de 300 nm. La rugosité générale de la couche est tout de même diminuée par la diminution des agglomérats et le RMS est seulement de 10,4 nm. En dehors des grains, le RMS est même inférieur à 3 nm.

La mesure de conduction en AFM n'a en revanche pas permis de conclure sur les phénomènes de conduction des trous sur notre surface. Les films préparés sont en effet trop épais pour pouvoir effectuer du CS-AFM dessus.

II. 2. Etude en bulk hétérojonction avec le PCBM

Des hétérojonctions en volume avec le $PC_{61}BM$ ont été préparées à différentes concentrations. L'épaisseur des hétérojonctions préparées étaient de 80 à 90 nm (figure III-18).

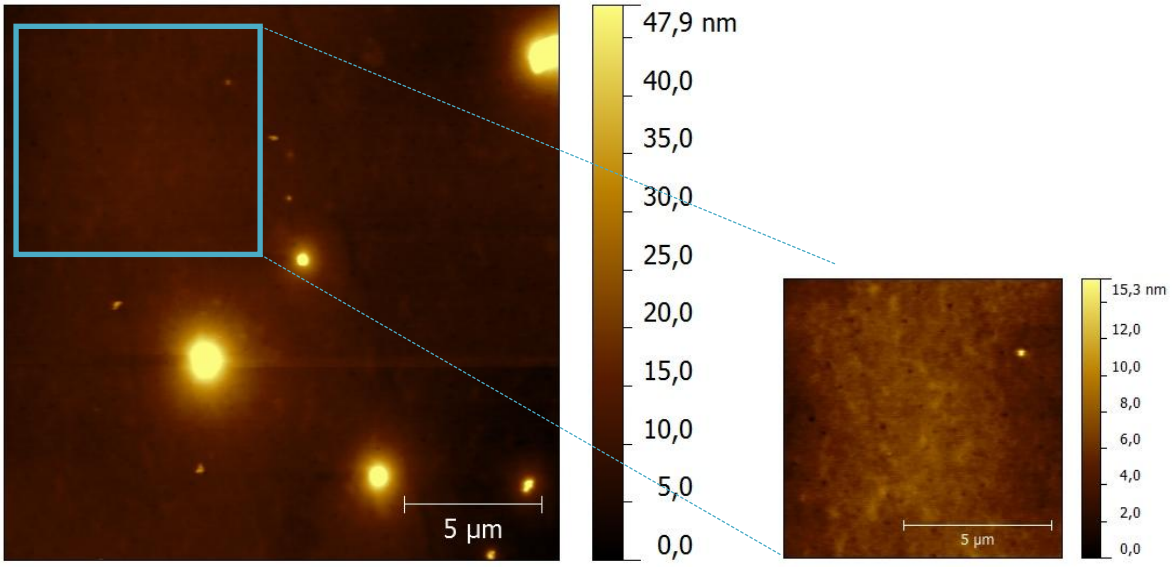


Figure III-18 : Image AFM d'une BHJ NiDiPy-3T et PCBM (1/2,2), déposée par voie liquide dans le dichlorobenzène

Pour une concentration en NiDiPy-3T de 10 mg et de PCBM de 22 mg dans 1 mL de dichlorobenzène, la rugosité de la couche est encore plus faible (Figure III-19) avec un RMS mesuré de 7,8 nm. Il est possible à nouveau d'observer des agrégats de matières allant jusqu'à 80 nm de hauteur. En zoomant sur une partie plane, il est possible d'observer la quasi-absence de rugosité avec un RMS de 1,1 nm. La présence de PCBM a donc permis de lisser la surface en diminuant drastiquement le RMS. Toutefois, il subsiste toujours sur la surface la présence d'îlots de matière.

L'étude d'une autre concentration (NiDiPy-3T : PCBM = 14 mg : 10 mg / mL) pour la BHJ a été effectuée afin de voir son impact sur la morphologie et la rugosité de la couche (figure III-19).

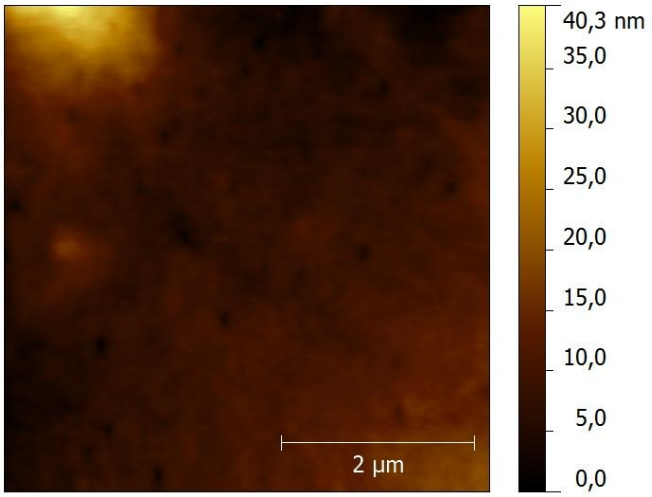


Figure III-19 : Image AFM d'une BHJ de NiDiPy-3T et PCBM (1/0,7), déposée par voie liquide dans le dichlorobenzene

La surface est alors plus rugueuse avec un RMS de 4,60 nm. L'ajout de PCBM permet donc de lisser la couche. Toutefois, il n'est pas possible de discerner un signe d'organisation du film dans les cas présentés.

II. 3. Etude photovoltaïque de BHJ de NiDiPy-3T/PCBM

L'augmentation du nombre d'unités thiophéniques permet d'augmenter la taille du système conjugué, et donc d'améliorer l'absorption.

Du fait de la difficulté d'obtenir la molécule dans des quantités importantes, nous avons été forcés de limiter les étapes d'optimisation. Toutefois, les caractéristiques photovoltaïques étaient intéressantes, avec notamment une très bonne absorption dans le spectre solaire (λ_{max} = 445 nm, ε_0 > 6.10^4 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$), et un bon positionnement énergétique relatif, avec toutefois une HOMO et une LUMO assez profonde.

Dès les premiers tests, les résultats ont montré une amélioration des résultats PV, avec notamment une drastique augmentation du J_{SC}. Aucun recuit n'a été effectué sur ces couches (tableau III-5 et III-6).

Tableau III-5 : Essais photovoltaïques réalisés avec le système NiDiPy-3T/PCBM en couche active.

Dispositif	NiDiPy-3T (mg/mL)	PCBM (mg/mL)	Composition
17	10	22	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(80 nm)/ LiF (8 Å)/ Al
18	10	14	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(50 nm)/ LiF (8 Å)/ Al
19	10	14	ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(40 nm)/ LiF (8 Å)/ Al

Tableau III-6 : Résultats PV obtenus avec les différents dispositifs

Dispositif	JSC mA.cm^{-2}	V_{OC} V	FF %	η %
17	0,16	0,07	29	2.10^{-3}
18	0,39	0,05	28	5.10^{-3}
19	1,2	0,09	29	3.10^{-2}

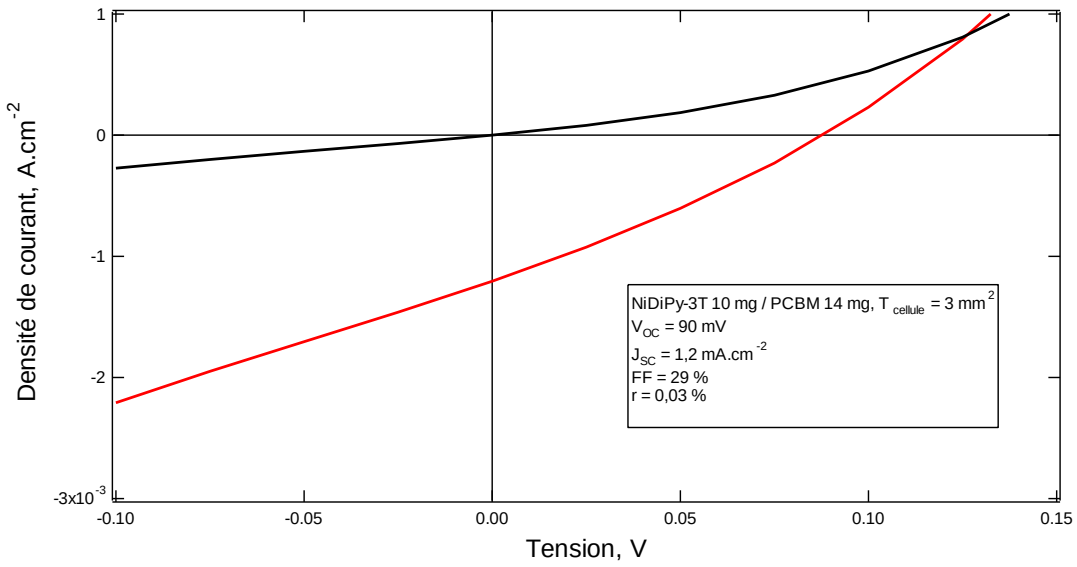


Figure III-20 : Caractéristique courant-tension à l'obscurité du dispositif 19 {ITO/ PEDOT:PSS (20 nm)/ BHJ(40 nm)/ LiF (8 Å)/ Al}.

Le caractère rectifiant de la cellule dans l'obscurité est légèrement marqué avec un rapport de 5 entre -1 V et +1 V. Sous éclairement, il est possible de noter une amélioration drastique du J_{SC}, qui atteint une valeur de 1,2 mA.cm^{-2}. En revanche, le V_{OC} demeure faible, inférieur à 100 mV, ce qui continue de pénaliser les résultats PV (figure III-20).

Un des problèmes de ce système provient de la très faible différence d'énergie entre les LUMO du donneur et de l'accepteur (de l'ordre de 0,2 eV).[12] L'énergie de l'exciton est légèrement inférieure au gap du semi-conducteur, ce qui explique la nécessité d'avoir des niveaux électronique bien ajustés comme le montre la figure III-21. Toutefois, cela devrait aussi se voir au niveau du J_{SC} puisque la mauvaise dissociation des excitons aurait un impact direct sur celui-ci.

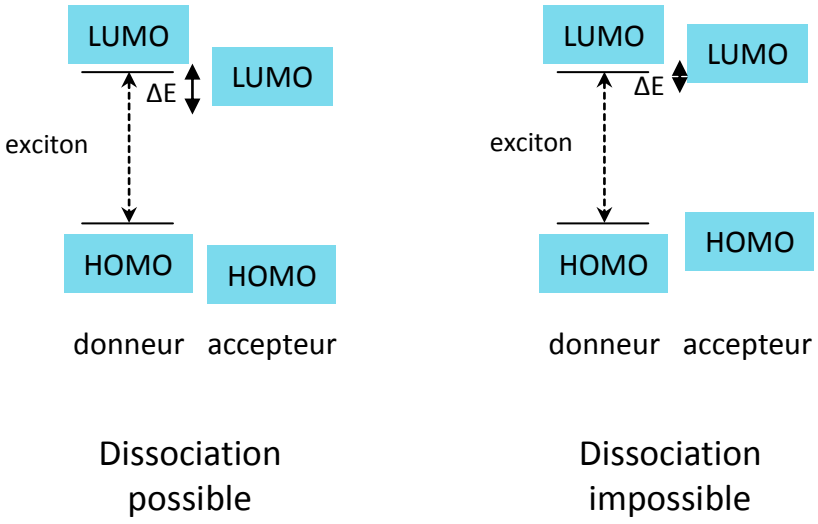


Figure III-21 : Schéma expliquant la nécessité d'avoir une différence d'énergie suffisante entre la LUMO du donneur et celle de l'accepteur

Pour tenter de circonvenir à ce problème, nous avons utilisé d'autres types d'accepteurs pour permettre une meilleure dissociation des électrons. Le PTCBI (perylène-3,4,9,10-tétracarboxyl-bis-benzimidazole) ou le $PC_{71}BM$ (figure III-22) ont été utilisé comme substitut au $PC_{61}BM$. Ainsi, tandis que les cellules utilisant une couche active constituée de PTCBI et de NiDiPy-3T n'ont pas donné de résultats probants, les cellules contenant du $PC_{71}BM$ ont permis d'améliorer le V_{OC}, de l'ordre de 250 mV des cellules. Malheureusement, de mauvais J_{SC} ne nous ont pas permis d'obtenir de bons PCE.

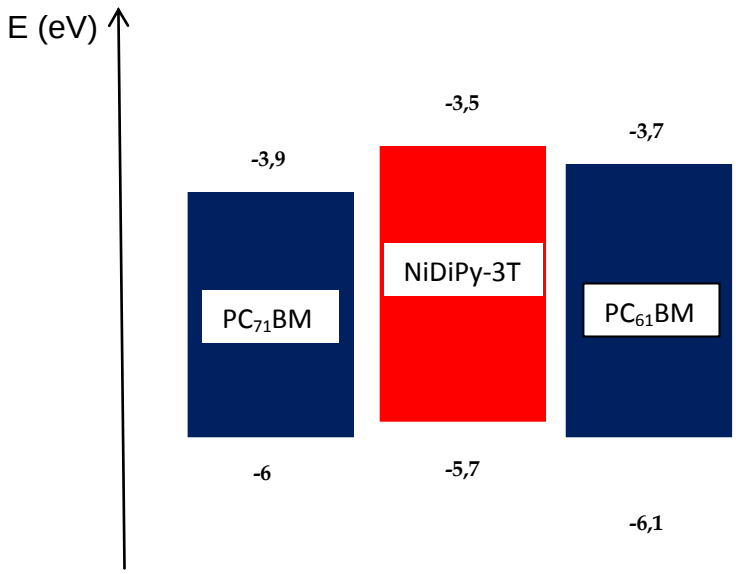


Figure III-22 : Placement énergétique du NiDiPy-3T par rapport au $PC_{61}BM$ et au $PC_{71}BM$ (valeur Sigma Aldrich)

III. Discussion sur l'étude des complexes de nickel en film mince

Les deux complexes de nickel choisis pour notre étude en film mince nous ont permis d'observer un certain nombre de similitudes. Tout d'abord, l'examen des films minces permet d'observer une morphologie rugueuse. La topographie révèle toutefois une différence majeure entre les deux composés puisque le premier forme une couche constellée de trous, tandis que le second présente plutôt des agrégats de matières. Il est à noter que le traitement thermique de la couche de NiDiPy-T permet d'obtenir une certaine organisation au sein de la couche mais détruit totalement l'homogénéité de celle-ci.

Dans le cas des hétérojonctions en volume avec le $PC_{61}BM$, les surfaces ont été lissées. Le PCBM permet donc de diminuer drastiquement la rugosité des couches. Toutefois, aucun domaine, de donneurs ou d'accepteurs, n'est observable à la surface, comme cela peut-être le cas pour d'autres composés. Ce résultat est inquiétant pour la suite des essais photovoltaïques, puisque la capacité de l'hétérojonction à s'organiser en bulk, avec des domaines séparés de donneurs et d'accepteurs, est une condition sine qua none à la bonne conduction des charges au sein de la couche active.

Les résultats PV ont été décevants, avec des PCE ne dépassant pas les 10^{-2} %. Une série d'optimisation sur le NiDiPy-T ont permis d'optimiser certains paramètres de préparation de la cellule : épaisseur, concentration de donneur et d'accepteur, recuit. Toutefois, malgré ce travail, les

J_{SC} sont restés extrêmement limités, signe d'une mauvaise conversion des photons. En effet, la molécule absorbant correctement dans la gamme des 400-500 nm, de mauvais J_{SC} ne peuvent très probablement être que le résultat de problèmes de diffusion et de dissociation d'excitons et/ou de problèmes de transport et de piégeages de charges. Ce constat est renforcé par la valeur des V_{OC}, de l'ordre de 200 à 300 mV. Ceux-ci sont bien inférieurs à ce que l'on pourrait espérer lorsque l'on regarde le placement énergétique de la molécule par rapport au PCBM. Les tests PV effectués avec d'autres métaux (Co, Cu) n'ont pas été plus concluants, et se sont même révélés moins efficaces que le complexe de nickel. Aucun EQE n'a été réalisé sur ces cellules devant la faiblesse des résultats.

En ce qui concerne le NiDiPy-3T, les résultats ont été légèrement plus encourageants, notamment avec des J_{SC} atteignant le $mA.cm^{-2}$. Toutefois, nous n'avons jamais été en mesure d'obtenir des V_{OC} et des J_{SC} corrects simultanément. L'utilisation d'autres types d'accepteurs ne nous a pas permis de résoudre ce problème.

D'un point de vue général, il semble clair que notre système a un problème intrinsèque de transport de charges qui nous empêche d'obtenir de bons PCE. Les résultats de modélisation numérique, présentés dans le chapitre 2, laissaient présager ce type de problème, et une solution intéressante serait l'utilisation de complexes avec des ligands différents de type push-pull (figure III-23). L'absence de régions de donneurs et d'accepteurs dans la couche active est également une explication à ces mauvais résultats photovoltaïques. Par ailleurs, de nombreuses études ont montré l'importance de l'orientation de molécules donneuses et accepteuses au niveau de la BHJ. Une orientation face contre face permet de favoriser les performances photovoltaïques. Or, des problèmes de contrôle stérique entre les molécules de type NiDiPy et les dérivées fullérènes peuvent être à l'origine de ces résultats PV décevants. L'utilisation d'un autre type d'accepteur, de type pérylène a été envisagée, afin d'essayer de favoriser une orientation face contre face. Malheureusement, les résultats PV n'ont pas montré une bonne compatibilité entre nos donneurs et ces accepteurs.

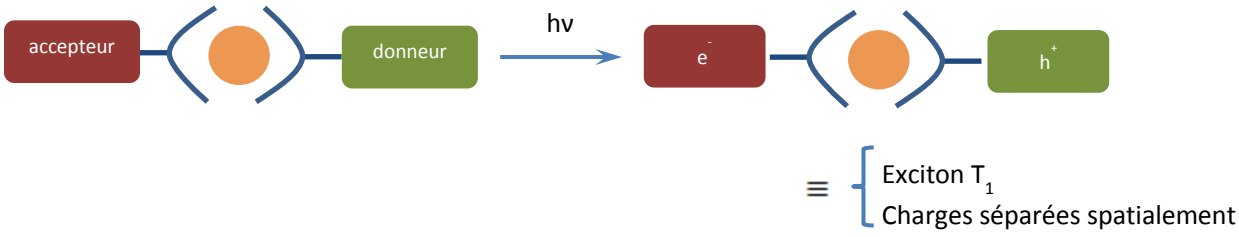


Figure III-23 : Système push-pull recherchée et propriétés attendues

IV. Conclusion

Cette étude sur les propriétés photovoltaïques des bispyrrométhènes métallés, principalement au nickel, n'a pas apporté les résultats escomptés. Le meilleur rendement obtenu n'a ainsi pas dépassé 0,1 %. L'étude AFM a tout de même montré la capacité du NiDiPy-T et du NiDiPy-3T à s'organiser en couche mince uniforme, avec ou sans la présence d'un accepteur. L'étude photovoltaïque proprement dite nous a permis de dégager quelques orientations sur les conditions optimales de formation de la couche active (épaisseur, ratio donneur/accepteur, recuit). Toutefois, les différents paramètres photovoltaïques, à savoir le J_{SC}, le V_{OC} et le FF, sont restées trop faibles pour nous permettre d'obtenir une cellule efficace. Dans la plupart des cas, le J_{SC} était le facteur limitant des dispositifs, en restant de l'ordre de la dizaine de $\mu A.cm^{-2}$. Toutefois, dans une cellule à base de NiDiPy-3T/$PC_{61}BM$, celui-ci a atteint la valeur encourageante de 1,2 $mA.cm^{-2}$. Malheureusement, le FF et le V_{OC} associés étaient trop faibles pour avoir un PCE correct. Les V_{OC} étaient également bien inférieurs à ce que nous pouvions attendre au vue du placement HOMO des donneurs et LUMO de l'accepteur. [9,13]

D'un point de vue application photovoltaïque, cette famille de petites molécules n'est donc pas efficace telle que le design moléculaire a été pensé. D'autres squelettes doivent maintenant être synthétisés, avec des substituants donneurs et/ou accepteurs, pour améliorer les résultats photovoltaïques.

Bibliographie du chapitre 3

(1) Guo, M.; Yan, X.; Goodson, T. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4167–4171.
(2) Dai, F.-R.; Zhan, H.-M.; Liu, Q.; Fu, Y.-Y.; Li, J.-H.; Wang, Q.-W.; Xie, Z.; Wang, L.; Yan, F.; Wong, W.-Y. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18*, 1502–1511.
(3) Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364–4372.
(4) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. a. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
(5) Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; Ree, M. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 197–203.
(6) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.
(7) Müller, C.; Ferenczi, T. A. M.; Campoy-Quiles, M.; Frost, J. M.; Bradley, D. D. C.; Smith, P.; Stingelin-Stutzmann, N.; Nelson, J. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3510–3515.
(8) Li, X.; Chen, Y.; Sang, J.; Mi, B.-X.; Mu, D.-H.; Li, Z.-G.; Zhang, H.; Gao, Z.-Q.; Huang, W. *Org. Electron.* **2013**, *14*, 250–254.
(9) Heeger, A. J. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 10–28.
(10) Graham, K. R.; Cabanetos, C.; Jahnke, J. P.; Idso, M. N.; El Labban, A.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Heumueller, T.; Vandewal, K.; Salleo, A.; Chmelka, B. F.; Amassian, A.; Beaujuge, P. M.; McGehee, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**.
(11) Tumbleston, J. R.; Collins, B. A.; Yang, L.; Stuart, A. C.; Gann, E.; Ma, W.; You, W.; Ade, H. *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 385–391.
(12) Kippelen, B.; Brédas, J.-L. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 251–261.
(13) Cowan, S. R.; Roy, A.; Heeger, A. J. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 245207.

Chapitre 4

Etude en film mince et en couche d'interface anodique du DIPO-φ_4

Au cours de ce chapitre, nous nous intéressons à la nano-structuration en film mince du DIPO-ϕ_4, à la conduction de cette couche ainsi qu'aux performances photovoltaïques de cellules utilisant ce film comme couche d'interface anodique. Des études complémentaires en synchrotron nous permettrons de mieux comprendre les propriétés électroniques de cette couche.

Les propriétés d'un film mince d'un matériau donné dépendent directement de la structure de ce film. Du point de vue de la modélisation, la structure idéale d'un solide est soit purement monocristalline, soit totalement amorphe et désordonnée, ce qui n'existe pas dans la réalité. La structure réelle monocristalline possède ainsi toujours des défauts intrinsèques et extrinsèques.

Une couche mince déposée sur un substrat, même en l'absence de sollicitations extérieures, est généralement soumise à des contraintes mécaniques. L'origine de ces contraintes est variée, et toute modification à l'échelle microscopique peut engendrer l'apparition de contraintes internes. Elles peuvent être de trois types : thermique, intrinsèque et extrinsèque.

Ils existent trois modes de croissance d'une couche mince (figure IV-1) :

- ✓ Croissance de type Franck-Van der Merwe : c'est un mode de croissance bidimensionnelle, couche par couche. Les couches de matériaux grandissent l'une sur l'autre. Cela vient du fait que les interactions entre le substrat et le film sont plus grandes que les interactions entre les molécules adjacentes du film.

- ✓ Croissance de type Volmer-Weber : des îlots tri-dimensionnels indépendants se forment sur la surface du substrat. Cela vient du fait que les interactions entre le substrat et le film sont plus petites que les interactions entre les molécules adjacentes du film.

- ✓ Croissance de type Stranski-Krastanov : ce mode est un mixte des deux précédents. Il arrive que le mode de croissance change au cours du dépôt. Après la formation d'une ou deux mono-couches, des îlots viennent grandir sur cette nouvelle « surface ».

	< une monocouche	Entre une et deux monocouches	> deux monocouhes
Franck - Van der Merwe			
Volmer – Weber			
Stranski – Krastanov			

Figure IV-1 : Etats initiaux de croissance d'un film mince

Notre étude est basée sur l'utilisation de DIPO-ϕ_4 pour concevoir une couche d'interface anodique. Il nous faut donc déterminer les propriétés morphologiques et électriques des films minces à base de dipyrannylidènes, en vue du remplacement du PEDOT:PSS. En raison de la faible solubilité du DIPO- ϕ_4 dans les solvants organiques, le dépôt est effectué par évaporation sous vide. Ce procédé permet d'obtenir des films continus, homogènes, dont la hauteur peut être contrôlée précisément (balance à quartz).

I. Morphologie des couches de DIPO-ϕ_4

I. 1. Etude d'une couche de DIPO-ϕ_4 de 10 nm.

Les couches étudiées ont été obtenues par évaporation sous vide, sur un substrat d'ITO sur verre, et la hauteur moyenne du film mesurée par cristal de quartz est de 10 nm. Elles présentent une morphologie particulièrement organisée en grains mono-disperses. Ces grains ont des tailles variant entre 30 nm et 80 nm (figure IV-2). La RMS totale est de 13 nm.

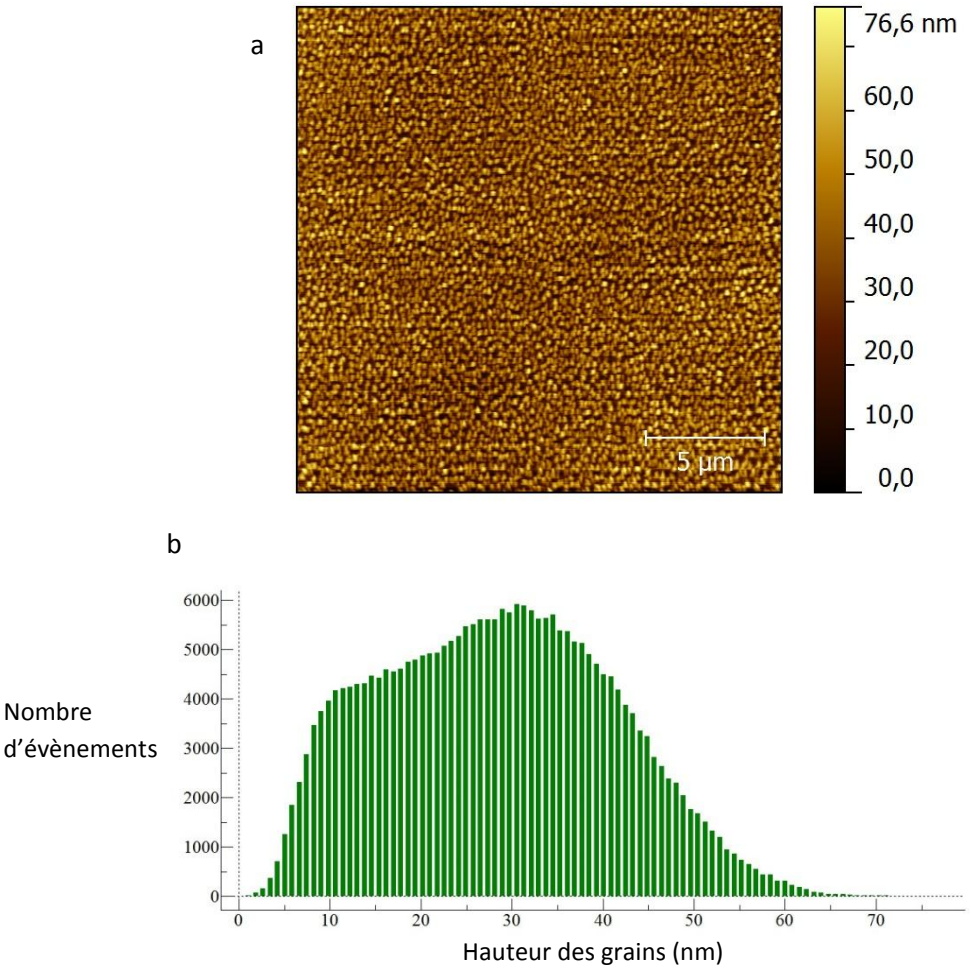


Figure IV-2 : a) Cartographie AFM en morphologie d'une couche de 10 nm de DIPO-ϕ_4. b) Répartition du nombre de grains en fonction de leur taille.

La répartition des grains sur la surface est parfaitement homogène, avec une densité de grains de l'ordre 5 à 10 grains de plus de 40 nm par μm^2. Ces grains ont un diamètre de 200 à 300 nm, avec des formes majoritairement coniques, ainsi que diverses géométries plus exotiques. Une étude des grains par seuillage permet de mettre en évidence cette répartition, comme le montre la figure IV-3.

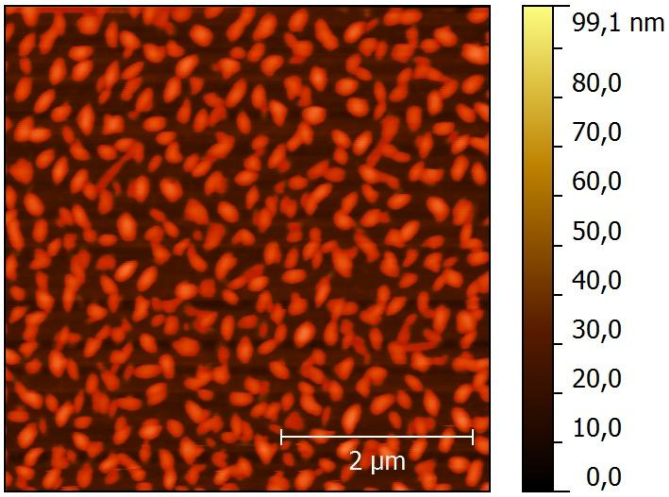


Figure IV-3 : Image AFM d'une couche de 10 nm de DIPO-ϕ_4. Les grains marqués en rouge ont tous une hauteur supérieure à 40 nm (234 à la surface soit une densité de 9,36 grains par µm^2).

L'étude d'un grain caractéristique sur cette même image permet d'observer sa géométrie (figure IV-4).

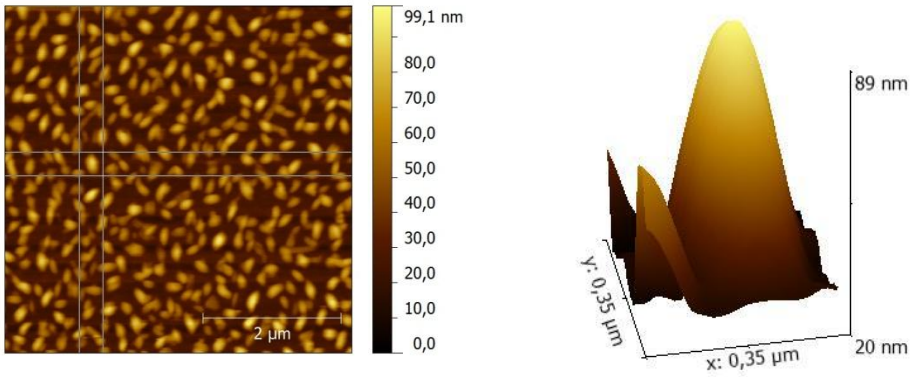


Figure IV-4 : Représentation 3D d'un grain caractéristique d'une couche de DIPO de 10 nm.

I. 2. Etude d'une bicouche de DIPO-ϕ_4 et de PEDOT:PSS

Les couches de DIPO préparées par évaporation sous vide sont ensuite recouvertes d'une couche de PEDOT:PSS déposée par voie liquide. Ce procédé a pour objectif de former une couche protectrice pour le film DIPO. En effet, bien que le DIPO-ϕ_4 soit peu soluble dans les solvants organiques, le dépôt de la couche active de P3HT/PCBM viendrait détruire la nanostructuration de la

couche. En revanche, le dépôt de PEDOT:PSS, qui est en solution aqueuse, ne vient pas toucher à celle-ci, comme le montre la figure IV-5.

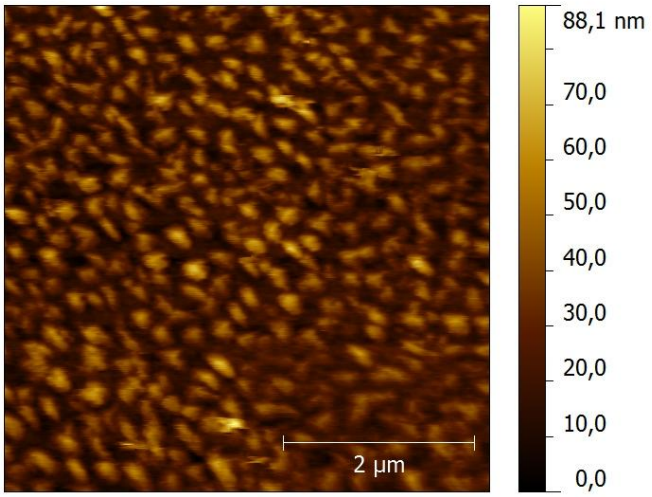


Figure IV-5 : Topographie en AFM d'une bicouche de 10 nm de DIPO-ϕ_4 et de 5 nm de PEDOT:PSS.

La structuration en grain est conservée, mais a été légèrement adoucie et lissée. La RMS n'est plus que de 11,3 nm.

I. 3. Etude d'une couche de DIPO-ϕ_4 de 60 nm.

Le DIPO-ϕ_4 étant un matériau donneur, nous nous sommes également intéressés à l'étude de couche plus épaisse de ce semi-conducteur. Nous avons donc préparé des couches de DIPO-ϕ_4 par évaporation sous vide de « 60 nm d'épaisseur » moyenne (figure IV-6).

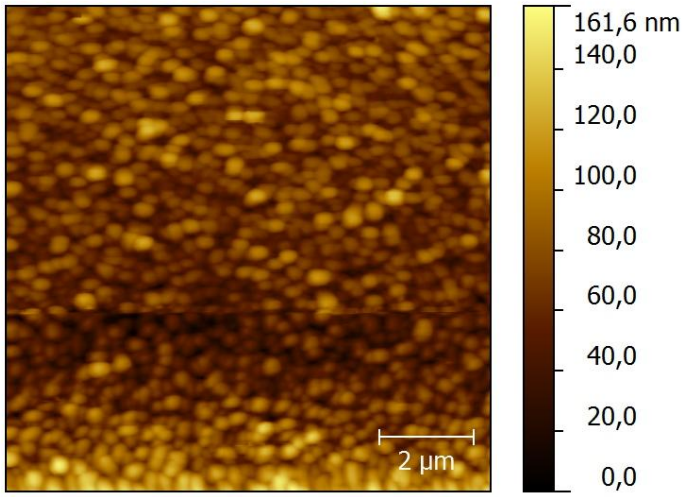


Figure IV-6 : Image AFM d'une couche de DIPO-ϕ_4 plus épaisse (60 nm déposés à la balance à quartz).

La nanomorphologie de grains est conservée, mais les grains sont évidemment de taille plus importante. La RMS est également augmentée et mesure désormais 21,2 nm. Les grains ont désormais une taille allant jusqu'à 100 nm, et la couche sous-jacente mesure 70 nm d'épaisseur. Les différents profils étudiés montrent également une fusion de différents grains entre eux pour former des agrégats plus importants.

La fabrication de bicouche de DIPO-ϕ_4 et de C_{60} permet d'observer la morphologie de ce type d'hétérojonction. Encore une fois, on retrouve le même type de morphologie, avec des grains de plus petites tailles (70 nm). Le C_{60} (50 nm déposé à la balance à quartz) a donc en partie comblé les espaces entre les grains mais sans les combler totalement (figure IV-7).

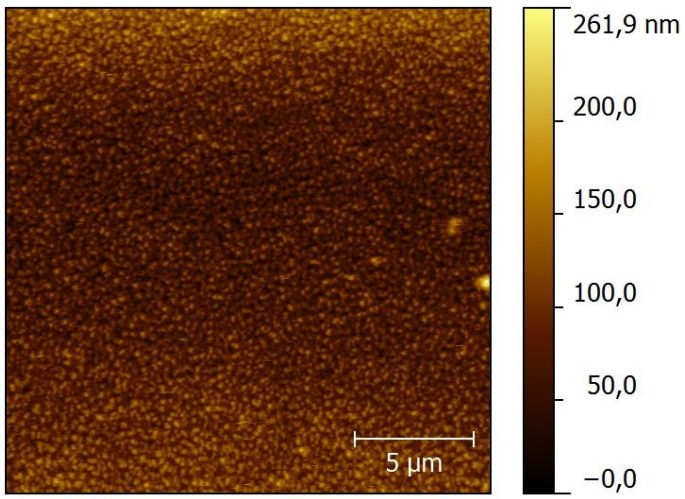


Figure IV-7 : Bicouche de DIPO-ϕ_4 et de C_{60} (60 nm/50 nm).

I. 4. Conclusion de l'étude en morphologie

L'étude de la morphologie des couches de DIPO pas AFM nous a permis de montrer que celle-ci avait une nano-structuration extrêmement spécifique. Cette « forêt » d'épine est très intéressante car elle va nous permettre de maximiser la surface de l'interface entre la couche d'interface anodique et la couche active.

Nous avons également pu observer que l'ajout d'une couche de PEDOT:PSS par-dessus, en dépôt par voie liquide ne modifiait pas drastiquement cette nano-structuration. Il est donc possible d'utiliser ce système pour protéger notre dépôt initial de futurs dépôts de couche active (P3HT/PCBM) par voie liquide. En effet, bien que peu soluble dans les solvants organiques, le dichlorobenzène viendrait détruire notre film.

Cette combinaison DIPO/PEDOT:PSS forme donc une couche d'interface intéressante, qui permet de maximiser la surface de l'interface et d'éviter le contact PEDOT:PSS/ITO.

II. Conduction des trous

II. 1. Film mince de DIPO-ϕ_4 en CS-AFM

Un film mince de DIPO-ϕ_4, outre sa morphologie caractéristique, possède la propriété d'être une excellente couche conductrice de trous. La comparaison entre la conduction des trous d'une couche de PEDOT:PSS caractéristique et d'une couche de DIPO-ϕ_4 est révélatrice de ce comportement (figure IV-8).

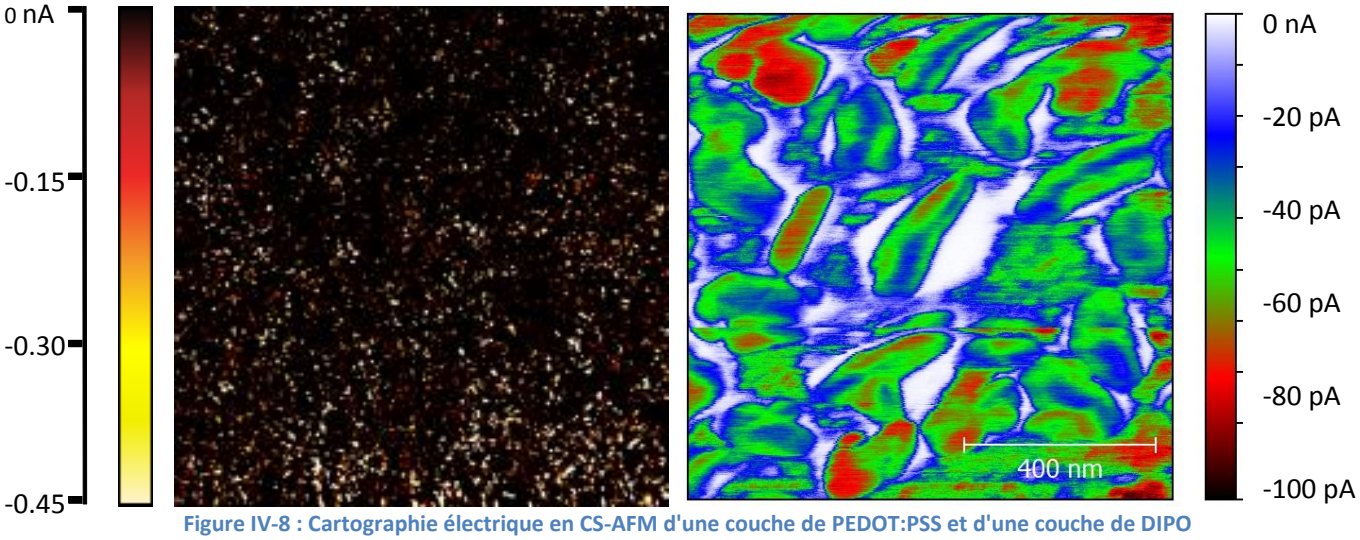


Figure IV-8 : Cartographie électrique en CS-AFM d'une couche de PEDOT:PSS et d'une couche de DIPO

La couche de PEDOT:PSS est conductrice de troussur des domaines très limités répartis statistiquement sur la surface. En revanche, la couche de DIPO-ϕ_4 possède une conduction beaucoup plus homogène et beaucoup plus importante (10 à 20 fois plus importantes que sur les spots de PEDOT:PSS). Cela doit permettre de diminuer la résistance de série d'une cellule solaire organique, en diminuant le nombre de sites de piégeages de charges au niveau de l'interface anodique.

II. 2. Corrélation entre courant et topographie.

Afin de mettre en évidence la relation entre la morphologie de la couche de DIPO-ϕ_4 et la conduction, nous avons mené une étude AFM où la pointe mesurait en même temps la topographie et le courant (figure IV-9).

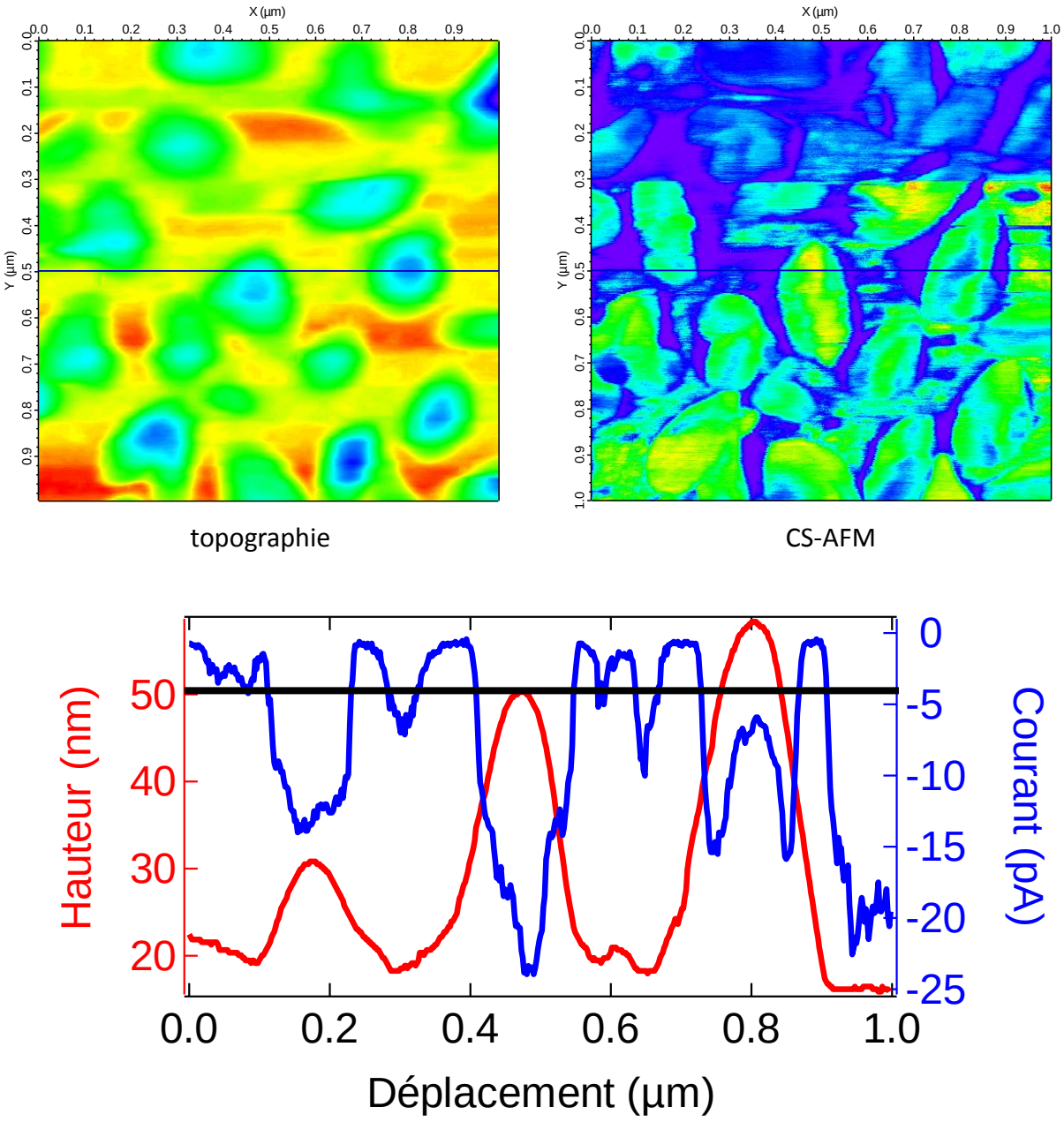


Figure IV-9 : Image en AFM de la topographie d'une couche de DIPO-ϕ_4, en CS-AFM de la cartographie électrique et un profil de corrélation entre les deux images

Cette corrélation met en évidence les différents types de réponses électriques en fonction de la taille du grain étudié. Un premier grain de 30 nm de hauteur permet de voir que la conduction se fait sur son sommet, avec toutefois une conduction limitée. Un second grain de 50 nm a également une conduction maximum sur son sommet. Celle-ci y est désormais beaucoup plus importante et atteint son maximum sur ce profil. Enfin, un dernier grain de près de 60 nm a été étudié. La conduction est dans ce cas particulier, avec deux maxima de conduction sur la périphérie du grain et une chute de la conduction au niveau de son sommet. En observant attentivement la courbe, il est possible de mettre en évidence une hauteur de grain limite, où la conduction est optimale et au-delà

de laquelle la conduction chute. Cette hauteur est d'environ 50 nm, ce qui explique la très bonne conduction du second grain. Entre les grains, la conduction est extrêmement limitée. En résumé, en dessous d'une hauteur limite, les grains conduisent de façon optimale sur leur sommet ; au-dessus de celle-ci, la conduction se fait préférentiellement en périphérie du grain.

II. 3. Conclusion de l'étude en CS-AFM

L'étude en CS-AFM de la couche de DIPO-ϕ_4 a montré que ce film possédait des propriétés de conductions des trous très marquées. La couche de DIPO est ainsi bien plus efficace que le PEDOT:PSS, ce qui nous indique que ce système peut former une couche d'interface très efficace pour conduire les charges à l'anode.

La corrélation entre la morphologie et la cartographie électrique a révélé l'importance de la géométrie des grains et la conduction électrique. Il existe des chemins privilégiés de conduction des trous à travers la couche qui vont permettre de drainer les charges positives de la couche active jusqu'à l'ITO. Ce mécanisme devrait donc permettre de pallier aux problèmes de conduction dissymétrique des charges dans une couche de P3HT/PCBM.

Afin de mieux comprendre les propriétés de ce film, nous avons effectué des études de spectroscopie d'électrons

II. Etude de la couche de DIPO en spectroscopie d'électrons.

II. 1. Spectroscopie XPS et UPS

La spectroscopie de photo-électrons est une technique permettant d'effectuer l'analyse chimique élémentaire d'un échantillon. Elle consiste à bombarder celui-ci grâce à un rayonnement X monochromatique. Si l'énergie est suffisante, il est alors possible d'arracher les électrons de cœur des atomes de l'échantillon. Les électrons sont ensuite collectés en fonction de leur énergie cinétique par l'analyseur et comptés par le détecteur. La mesure de cette énergie cinétique E_c permet alors de remonter à la structure électronique des atomes (figure IV-10).[1]

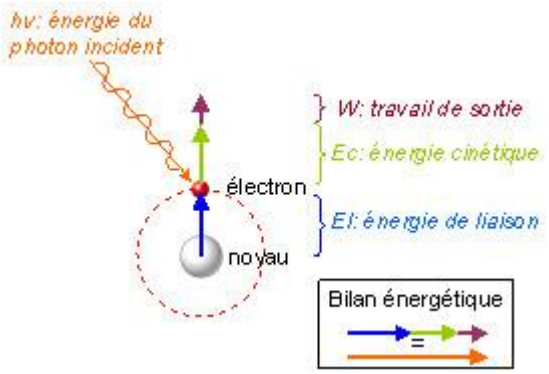


Figure IV-10 : Schéma du principe de fonctionnement de l'XPS

En utilisant l'équation proposée par Einstein en 1905 :

$$KE = h\nu - BE - \phi_{WF}$$

avec KE l'énergie cinétique de l'électron, hv l'énergie du photon incident, BE l'énergie de liaison de l'électron et ϕ_{WF} le travail de sortie de l'échantillon.[2]

ϕ_{WF} et BE sont les deux inconnues de cette équation, et il n'est donc pas possible de remonter directement à l'énergie de liaison. Pour remédier à ce problème, l'échantillon et l'analyseur sont reliés à la masse, afin d'aligner leur niveau de Fermi. Avec cette méthode, l'énergie cinétique mesurée par l'analyseur (KE_m) prend désormais en compte le travail de sortie de l'analyseur $\phi_{Analyseur}$ (figure IV-11).

L'équation devient alors :

$$BE = h\nu - KE_m - \phi_{Analyseur}$$

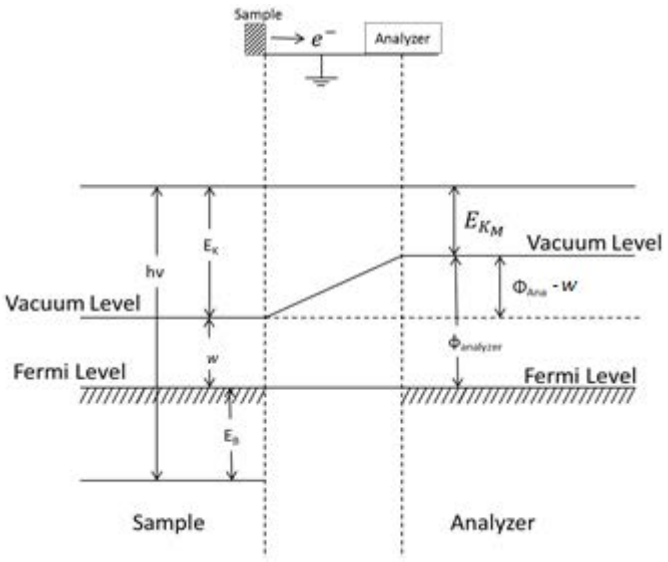


Figure IV-11 : Niveaux d'énergie de l'échantillon et de l'analyseur comparés

L'analyse par spectroscopie de photoélectron UV (UPS pour Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) suit le même principe que l'analyse XPS. La différence réside dans l'utilisation d'un rayonnement UV à la place des rayons X (dans notre cas une lampe à hélium He, hv = 21.22eV). Cette analyse, complémentaire de l'XPS, permet d'étudier les électrons de la couche de valence et d'obtenir le travail de sortie de l'échantillon.

Pour mesurer le travail de sortie d'un échantillon (*w*), on applique une polarisation de -10 V à l'échantillon. Celle-ci permet de mesurer le « cut off » (niveau d'énergie cinétique le plus faible) des électrons secondaires, qui ont une énergie cinétique voisine de 0 après avoir quitté la surface de l'échantillon. Ils ont en fait juste assez d'énergie pour franchir le travail de sortie du matériau avant d'être accélérés par le potentiel vers l'analyseur.

A partir du cut off mesuré, le travail de sortie *w* est calculé avec la relation suivante :

$$w = hv + E_{cut} - E_f$$

avec hv=21.22 eV, E_{cut} la position du cut off mesurée, E_f bord du niveau de Fermi pour la référence utilisée (Ag dans notre étude), valant 31.22eV (échantillon polarisé à -10V).

II. 2. Résultats préliminaires de la modification d'une anode « Indium Tin Oxyde » (ITO) par la molécule DIPO

En collaboration avec le Pr. François Rochet et le Dr. Jean-Jacques Gallet du LCPMR, nous avons effectué une étude sur les propriétés du DIPO en couche mince sur l'ITO. Différents types de couches ont ainsi été préparées :

- ✓ Un substrat d'ITO sans DIPO
- ✓ Un substrat d'ITO (traité à l'ozone) recouvert d'un dépôt de DIPO d'épaisseur variable réalisé à 1 Å/min
  - Dépôt moyen de 10 Å
  - Dépôt moyen de 20 Å
  - Dépôt moyen de 40 Å
  - Dépôt moyen de 100 Å

Ce protocole nous permet de suivre l'influence de l'épaisseur du dépôt sur la configuration électronique, notamment en étudiant l'évolution du travail de sortie des électrons et l'évolution de la structure de bande.

Nous avons réalisé toutes nos mesures lors d'une semaine d'expérience au synchrotron SOLEIL sur la ligne TEMPO. Celle-ci, placée au niveau d'un onduleur, est une ligne de lumière X-mous optimisée pour les études dynamiques des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, en utilisant la spectroscopie de photoélectrons.

IV.2.1 Etude XPS-UPS

Un spectre XPS large de l'échantillon d'ITO avec un faible dépôt d'ITO a été réalisé. Les constituants de l'ITO (indium, étain et oxygène) ainsi qu'un pic de carbone montrant la présence de contamination sont observables sur la Figure IV-12.

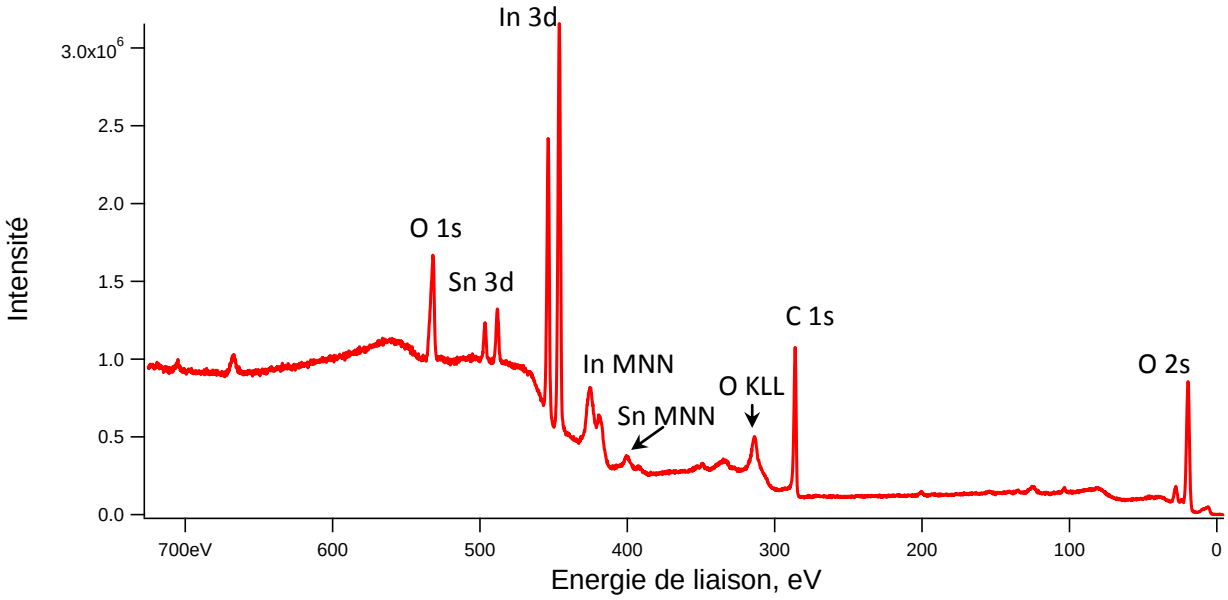


Figure IV-12 : Spectre large XPS de l'ITO avec un dépôt faible (1 nm) de DIPO

En suivant l'évolution des pics 3d de l'indium par XPS, l'influence de l'augmentation de la couche de DIPO sur l'ITO est évidente (figure IV-13).

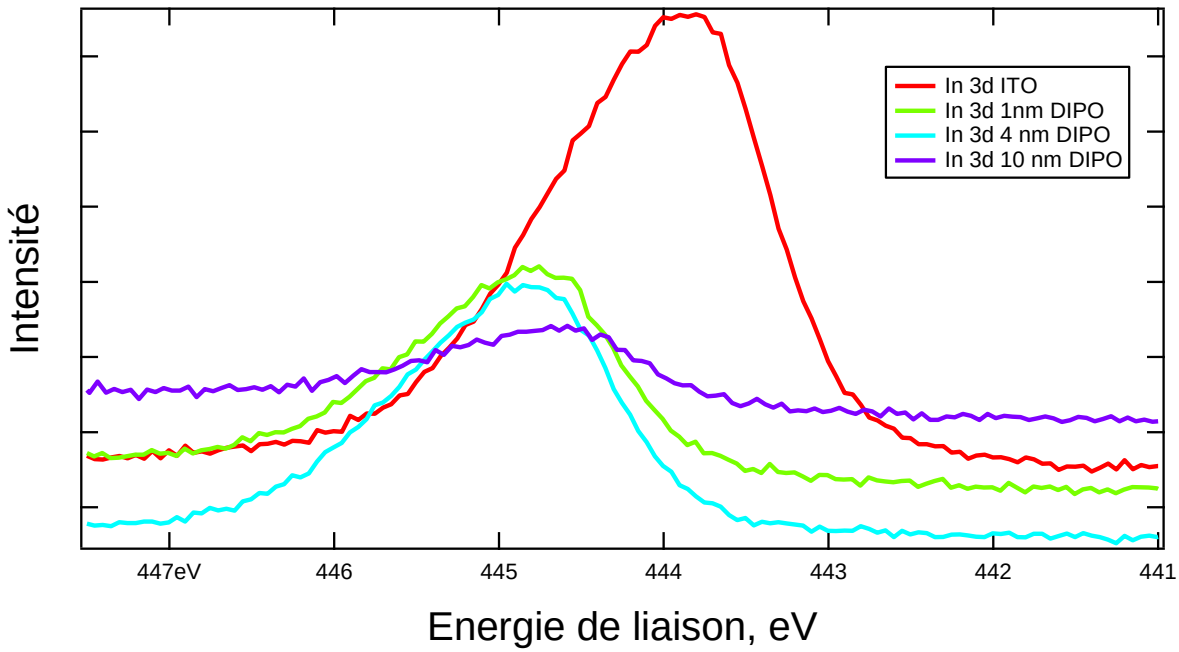


Figure IV-13 : Spectre XPS du niveau In 3d pour une couche d'ITO avant dépôt, de 10 Å de DIPO, de 40 Å de DIPO et de 100 Å de DIPO

Les niveaux mesurés pour l'ITO nu sont très proches de ce que l'on trouve dans la littérature[3] :

- ✓ 444,2 eV pour le pic In 3d3/2 on trouve un pic à 443,8 eV
- ✓ 451,7 eV pour le pic In 3d5/2 on trouve un pic à 451,4 eV

Lorsque l'on augmente l'épaisseur de DIPO, on note un déplacement des pics 3d de l'indium vers des énergies de liaison plus importante. La dernière valeur mesurée est à pondérer car la mesure n'a pas pu être faite aussi précisément que pour les autres épaisseurs. En effet, les niveaux de Fermi pour cette couche étaient beaucoup moins précis que ce que nous avons pu mesurer pour les autres épaisseurs (table IV-1).

Table IV-1 : Position et variation des pics In 3d en fonction de l'épaisseur de la couche de DIPO

Echantillon	Position In 3d 3/2 eV	ΔEL eV
ITO (Ozone)	443,8	0
Dépôt de 10 Å	444,7	0,9
Dépôt de 40 Å	444,8	1
Dépôt de 100 Å	444,6	0,8

Nous nous sommes ensuite intéressés au travail de sortie de notre échantillon. Pour le calculer, nous avons besoin de différentes valeurs caractéristiques de chaque couche (figure IV-14, tableau IV-2) et de l'équation suivante :

$$h\nu_{vrai} - \phi_S = (Cut - off) - E_F$$

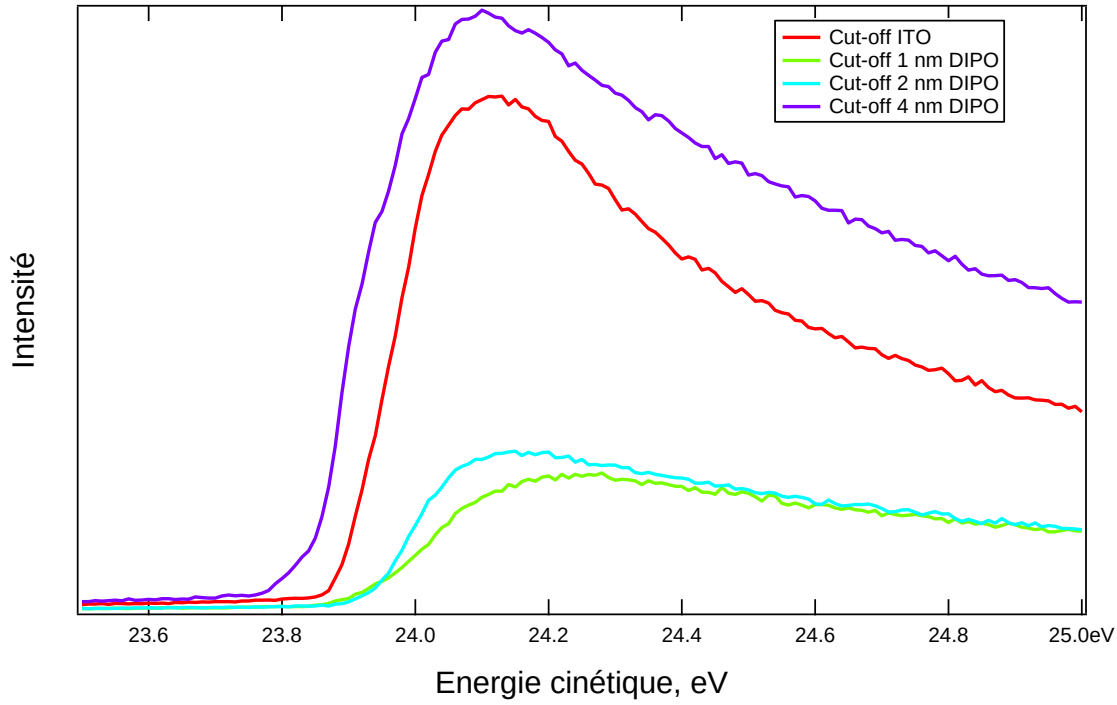


Figure IV-14 : Spectre UPS du cut off pour une couche d'ITO avant dépôt, de 10 Å de DIPO, de 20 Å de DIPO et de 40 Å de DIPO

Table IV-2 : Variation du travail de sortie des électrons en fonction de l'épaisseur de la couche de DIPO

Echantillon	*w* eV	Δ *w* eV
ITO	4,7655	0
10 Å DIPO	4,7997	+ 0,03
20 Å DIPO	4,8348	+0,07
40 Å DIPO	4,2421	- 0,52

Le résultat du travail de sortie de l'ITO donne une valeur voisine de ce que l'on trouve dans la littérature.[4] Le travail de sortie augmente pour les premiers dépôts. Le troisième dépôt à 40 Å ne confirme pas cette tendance puisque le travail de sortie diminue fortement. Ce résultat est particulièrement intéressant, car il peut être lié à la nano-morphologie de la couche de DIPO.

Enfin une étude UPS centrée sur le niveau de Fermi et la bande de valence de l'ITO nu (courbe a) ou avec un dépôt de 92 Å (courbe b) de DIPO permet de positionner le DIPO par rapport à l'ITO. Pour le spectre a, le maximum de la bande de valence est de 3,33 eV. Le spectre b, montre que la dernière structure visible (la HOMO du DIPO) est aux alentours de 3,5 eV. La bande de valence de

l'ITO est donc légèrement inférieure au niveau de la HOMO du DIPO ce qui favorise un bon transfert de trou entre le DIPO et l'ITO (figure IV-15).

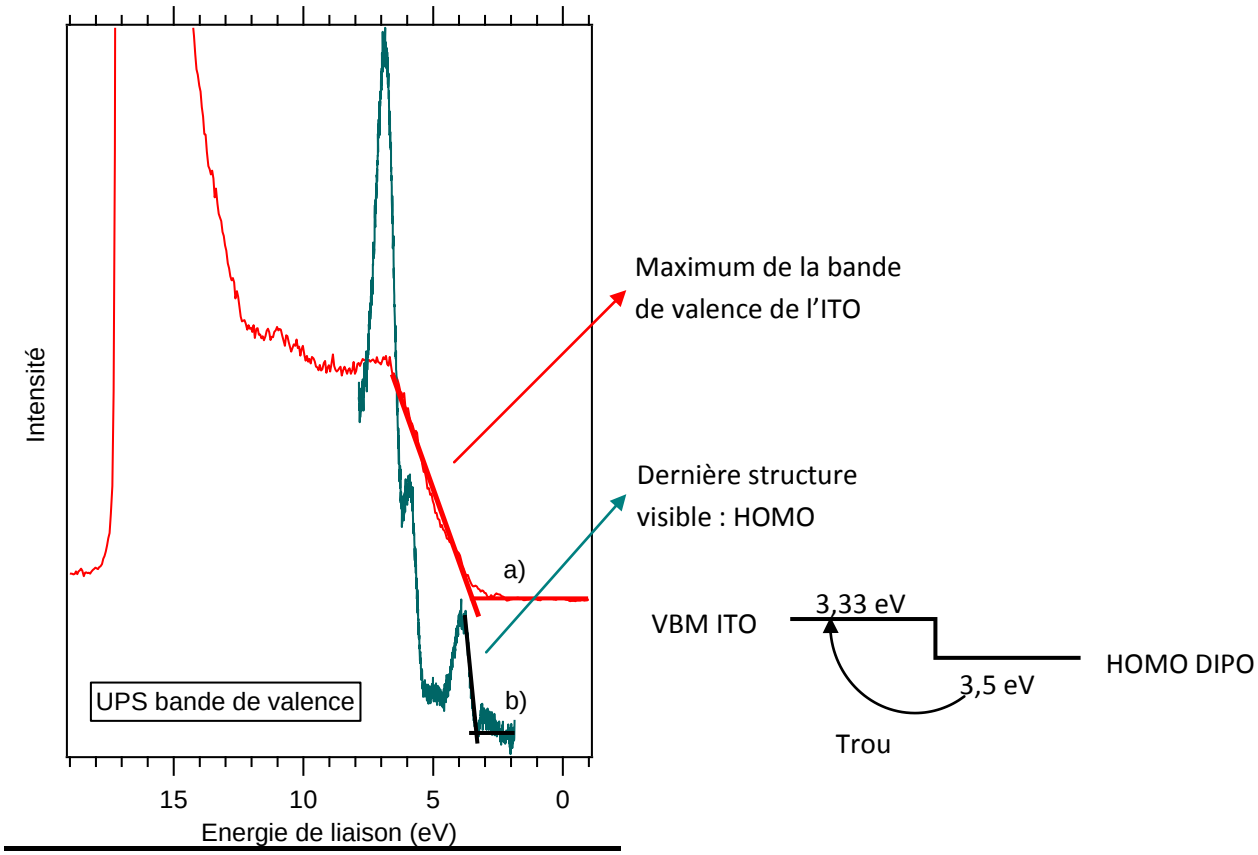


Figure IV-15 : Spectre UPS de la bande de valence avec :a) ITO nu. b) ITO avec 92 Å de DIPO. c) Schéma des niveaux électroniques observés pour l'ITO nu et le DIPO (épaisseur de 92 Å)

Ces études XPS-UPS ont permis de montrer l'influence du DIPO sur le travail de sortie de l'ITO. Celui-ci est clairement modifié par l'ajout d'une couche de DIPO.

II.*2.2. Etude en NEXAFS*

La spectroscopie d'absorption X NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, figure IV-16) concerne l'étude en absorption de la région proche du seuil d'ionisation des atomes de la molécule. Cette technique a connu un véritable essor ces dernières années, notamment avec le développement des sources synchrotrons. Elle permet d'obtenir des informations sur les niveaux inoccupés du système étudié, et est particulièrement adapté à l'étude d'éléments légers (molécules

contenant des atomes O, C ou N). L'utilisation d'un rayonnement polarisé permet d'obtenir des informations sur l'orientation des orbitales, et donc sur l'organisation des molécules dans la structure[5].

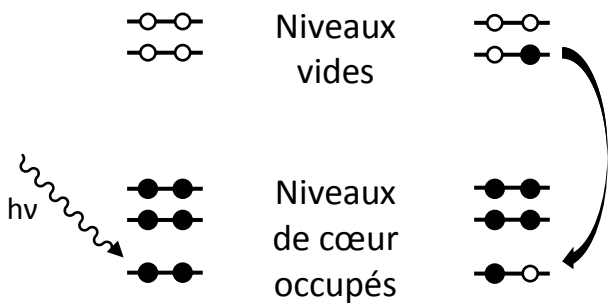


Figure IV-16 : Principe de la technique NEXAFS

L'intensité de l'absorption d'une couche va dépendre de l'orientation du champ électrique et de la direction principale de l'orbitale. Elle peut s'écrire selon l'équation IV-1 :

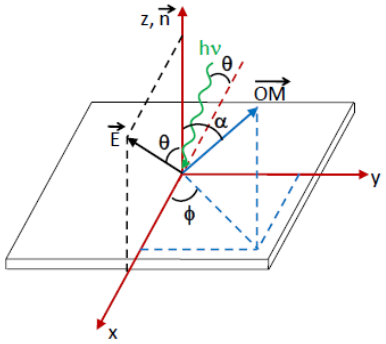


Figure IV-17 : Système de coordonnées définissant l'orientation de l'orbitale moléculaire ($\overrightarrow{OM}$), caractérisée par l'angle polaire α et l'angle azimutal ϕ. Le faisceau incident est dans le plan (x,y) qui contient aussi le champ électrique $\vec{E}$, polarisé linéairement

$$I = cos^2(\theta).cos^2(\alpha) + \frac{1}{2}\,sin^2(\theta).sin^2(\alpha) = \frac{1}{3}\left[1 + \frac{1}{2}\,(3cos^2(\theta) - 1)(3cos^2(\alpha) - 1)\right] \qquad \text{(IV-1)}$$

avec θ l'angle d'incidence du rayonnement et α l'angle de l'orbitale par rapport à la normale à la surface (figure IV-17).[6]

Cette équation montre que (figure IV-18) :

1. Lorsque l'orbitale est perpendiculaire à la surface, soit α = 0°
   - En incidence normale, θ = 90°, alors I = 0

- En incidence rasante, θ = 0°, alors I = I_{max}

2. Lorsque l'orbitale est parallèle à la surface, soit α = 90°
   - En incidence normale, θ = 90°, alors I = I_{max}
   - En incidence rasante, θ = 0°, alors I = 0

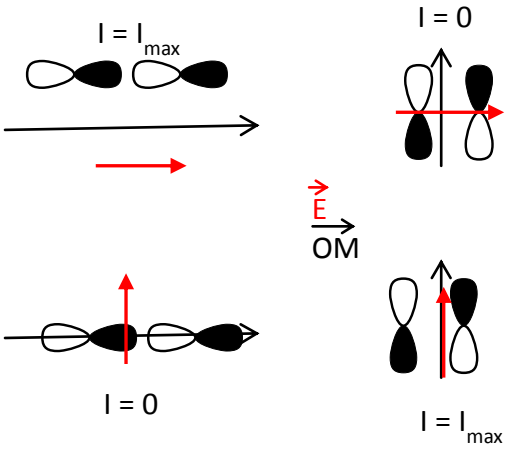


Figure IV-18 : Représentation schématique des cas extrêmes où l'intensité est maximale ou minimale en fonction de l'orientation respective du vecteur des orbitales moléculaires ($\overrightarrow{OM}$) et de celui du champ électrique $\vec{E}$.

Pour obtenir nos spectres NEXAFS, nous avons choisi de détecter le rendement des électrons Auger (AEY : Auger Electron Yield). Nous avons effectué des mesures NEXAFS pour différentes épaisseurs de DIPO pour essayer de comprendre comment la morphologie de notre couche se mettait en place (figure IV-19 à IV-22)

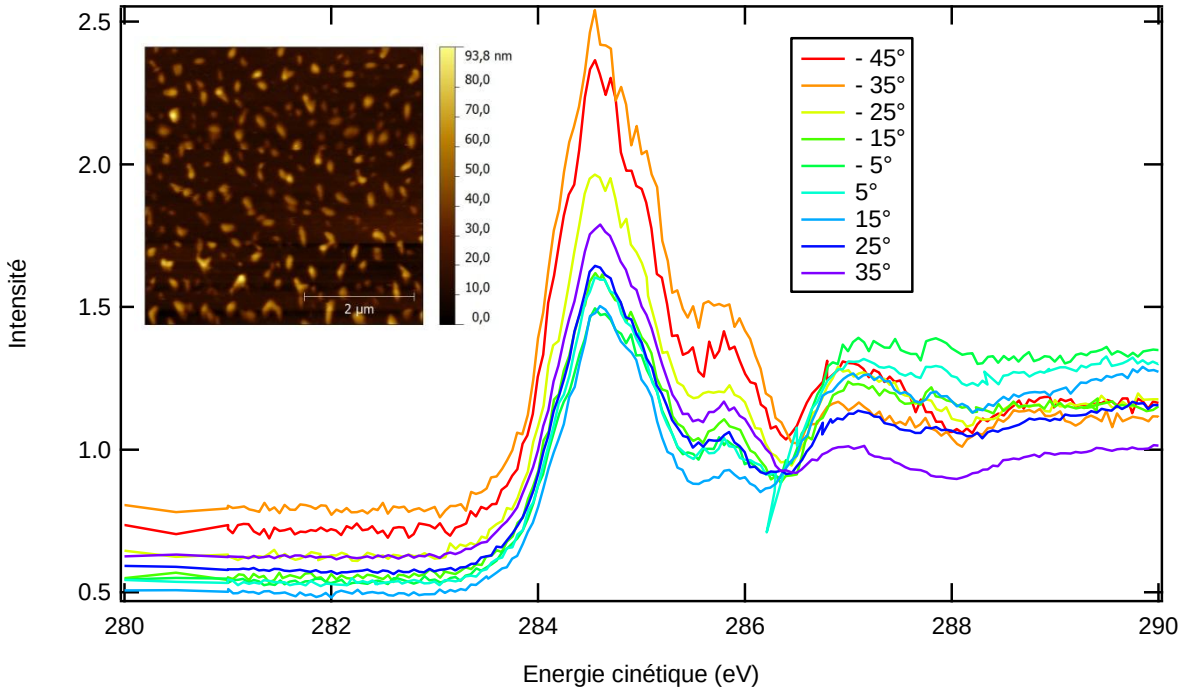


Figure IV-19 : NEXAFS sur une couche de DIPO de 1 nm et morphologie correspondante

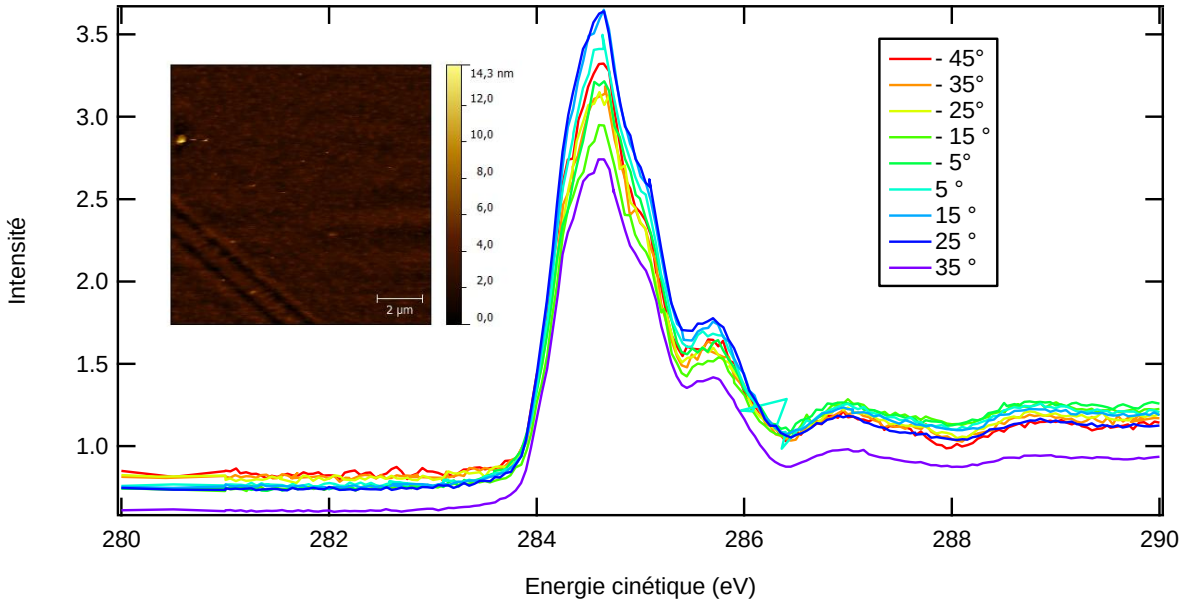


Figure IV-20 : NEXAFS sur une couche de DIPO de 2 nm morphologie correspondante

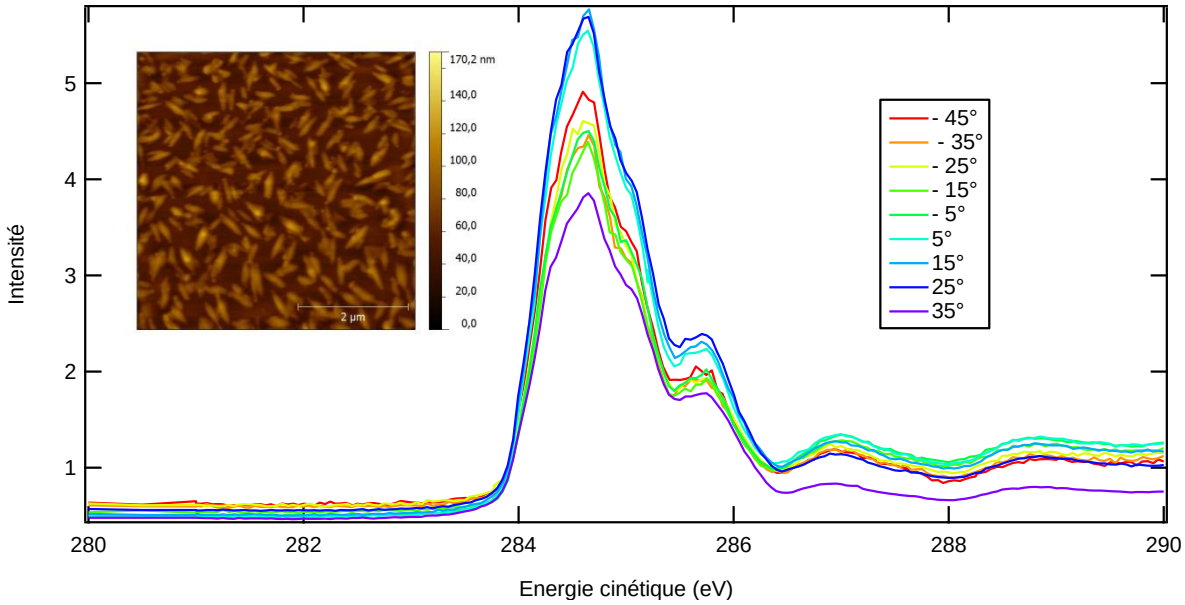


Figure IV-21 : NEXAFS sur une couche de DIPO de 4 nm morphologie correspondante

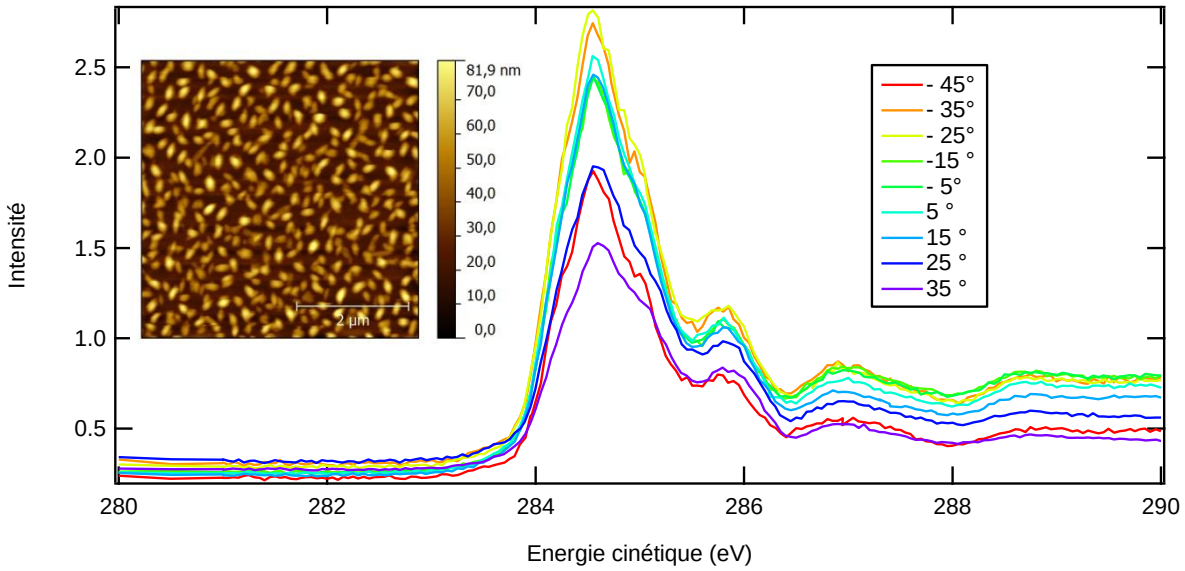


Figure IV-22 : NEXAFS sur une couche de DIPO de 10 nm

Les images AFM (figures IV-19 à IV-22) nous permettent de voir que dès un dépôt de 1 nm, des grains se forment à la surface. Toutefois, les mesures AFM tendent à montrer qu'une couche de DIPO initiale s'est formée sous les grains. Cela nous indique donc plutôt un processus de croissance de type Stranski-Krastanov, puisque des îlots de DIPO se construisent très rapidement. Toutefois, nous ne pouvons pas exclure un processus de type Volmer-Weber avec fusion rapide de la base des grains.

Les figures IV-17 à IV-20 nous permettent de voir l'évolution des spectres NEXAFS en fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Ainsi, il est possible de voir que dans le cas des épaisseurs de 2 nm et de 4 nm, c'est en incidence rasante que l'absorption est maximale. Cela nous indique que les molécules sont disposées parallèlement à la surface, les unes sur les autres. Au contraire, sur un dépôt plus important (10 nm), c'est pour une incidence quasi-perpendiculaire que l'absorption est maximum. Cela nous indique que l'orientation des molécules de DIPO n'est plus parallèle à la surface d'ITO, mais plutôt parallèle par rapport à la surface des grains. Les molécules de DIPO se déposeraient donc d'abord perpendiculairement à la surface avant de se redresser.

Cette organisation des molécules à la surface peut également expliquer la conduction particulière de la couche de DIPO. En effet, nous avons vu dans la partie 1 qu'il existait une hauteur de grain idéal (h = 50 nm) qui permettait de maximiser la conduction. Or, l'étude NEXAF a montré que pour des épaisseurs moins importantes, les molécules de DIPO s'organisent les unes sur les autres à plat à la surface, tandis que pour des épaisseurs plus importantes, les molécules de DIPO s'organisent parallèlement par rapport à la surface du grain. En cas de faibles épaisseurs, les systèmes π sont donc superposés et peuvent donc servir de chemin pour les charges.

II. 3. Conclusion de l'étude en synchrotron

Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence l'influence de la couche de DIPO sur l'anode d'ITO. Celle-ci voit son travail de sortie modifié : augmentant légèrement pour de faibles épaisseurs avant de diminuer fortement à partir d'un dépôt de 4 nm. Les premiers essais en photoémission montrent également que la molécule de DIPO a un impact plus important sur l'énergie de liaison des électrons de cœur (couche In 3d) que sur le travail de sortie. On peut conclure de ces essais qu'il y a un alignement des niveaux du vide entre l'ITO et la molécule de DIPO avec transfert d'électrons du DIPO vers l'ITO. De plus il y a un bon positionnement entre le maximum de la bande de valence de l'ITO et la HOMO du DIPO pour le transfert des trous du DIPO vers l'ITO

Les études NEXAFS nous ont également permis de mieux comprendre le mécanisme de formation, et l'orientation des molécules de DIPO au sein de la couche.

III. Etude photovoltaïque avec le DIPO

Suite aux études AFM et CS-AFM, et aux propriétés intéressantes qu'elles ont révélées, nous avons décidé d'utiliser le système DIPO comme couche d'interface anodique dans une cellule photovoltaïque. Nous avons utilisé une couche active P3HT/PCBM comme système.

La morphologie de la couche d'interface étant comme nous l'avons vue primordiale pour l'obtention des propriétés électriques. Nous avons donc utilisé un système double pour la couche d'interface constituée du film de DIPO et d'un film de PEDOT:PSS. Cette deuxième couche a pour rôle de protéger la première du dépôt par voie liquide de la couche active. L'utilisation de PEDOT:PSS à ce niveau-là n'est pas critique car il ne sera plus en contact avec l'anode d'ITO, ce qui évitera les problèmes de corrosion par réaction acido-basique.

Différents batch ont été préparés pour s'assurer de la validité de nos résultats. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Récapitulatif des résultats PV obtenus avec DIPO comme couche d'interface (10 nm en moyenne) et une couche de PEDOT:PSS (5 nm)

Dispositif	$T_{cellule}$	V_{OC} V	J_{SC} mA.cm^{-1}	FF %	PCE %
21	2 mm^2	0,55	9,5	47	2,5
22	4 mm^2	0,6	11,5	48	3,3
23	5 mm^2	0,46	12	37	2,0
24	5 mm^2	0,47	12,8	35	2,1
25	5 mm^2	0,47	12,6	35	2,1
26	8 mm^2	0,49	12,5	36	2,2

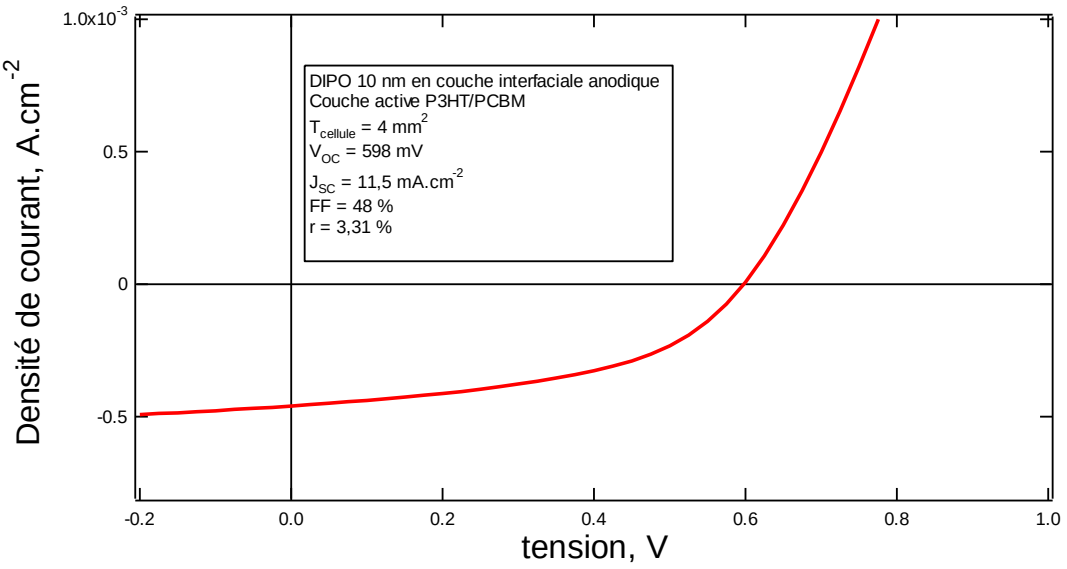


Figure IV-23 : Caractéristique I-V du dispositif 22 {ITO/DIPO (10 nm)/PEDOT:PSS (5 nm)/P3HT:PCBM/LiF/Al} sous éclairement (100 mW.cm^{-2})

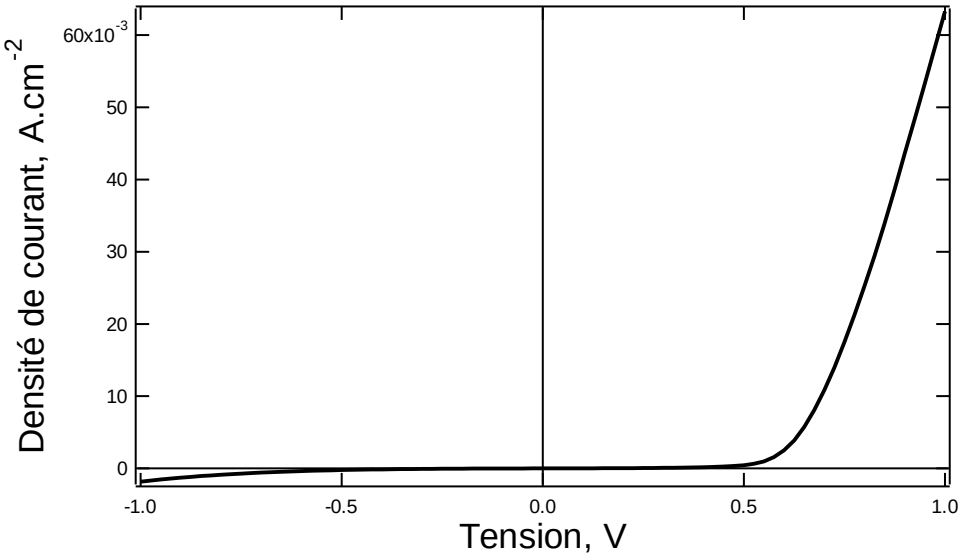


Figure IV-24 : Caractéristique I-V du dispositif 24 {ITO/DIPO (10 nm)/PEDOT:PSS (5 nm)/P3HT:PCBM/LiF/Al} à l'obscurité

Les résultats présentés Table IV-3 permettent de voir l'influence de la couche de DIPO sur le J_{SC}. Ceux-ci sont tous compris entre 10 et 13 mA.cm^{-2}, ce qui les placent parmi les meilleurs J_{SC} atteignables par une cellule à base de P3HT:PCBM.[7] Malheureusement, pour la plupart des dispositifs, les V_{OC} et les FF, restent à des valeurs médianes, ce qui limitent les performances finales des cellules. Toutefois, le dispositif, dont les comportements sous éclairement (100 mW.cm^{-2}) et à l'obscurité sont présentés Figure IV-23 et 24, possède un très bon J_{SC} de 11,5 mA.cm^{-2}, un excellent

V_{OC} de 600 mV et un FF de près de 50 %, ce qui permet d'obtenir un PCE global de près de 3,3 %. A l'obscurité, on retrouve un bon comportement de diode avec un rapport rectifiant de près de 35.

A titre de comparaison, les cellules classiques, utilisant une simple couche de PEDOT :PSS à l'interface anodique présentent de bien moins bon J_{SC} et PCE, comme l'atteste le Table IV-4. Les J_{SC} sont beaucoup plus faibles, avec un maximum de 9 $mA.cm^{-2}$. Les V_{OC} et les FF, sont en revanche en générale de meilleures factures, ce qui indique une meilleure organisation au sein de la couche active. Cela provient sans doute du recuit appliqué à la couche active dans le cas des cellules témoins, qui est impossible pour les cellules incorporant du DIPO, puisque la morphologie de la couche de DIPO s'en trouve altérée, ce qui diminue les résultats PV.

Tableau IV-4 : Récapitulatif des résultats PV obtenus avec des cellules classiques (références) de P3HT/PCBM avec une couche d'interface anodique de PEDOT:PSS (20 nm)

Dispositif	$T_{cellule}$	V_{OC} V	J_{SC} $mA.cm^{-1}$	FF %	PCE %
27	4 mm^2	0,53	3,0	50	0,8
28	4 mm^2	0,44	8,5	36	1,3
29	5 mm^2	0,55	9,0	52	2,6
30	5 mm^2	0,54	7,4	48	1,9
31	5 mm^2	0,48	7,5	53	1,9
32	8 mm^2	0,53	4,7	44	1,1

Ces excellents J_{SC} ont été vérifiés grâce à différentes expériences EQE, qui ont confirmé l'excellente réponse spectrale des cellules utilisant une couche de DIPO comme couche d'interface anodique (figure IV-25).

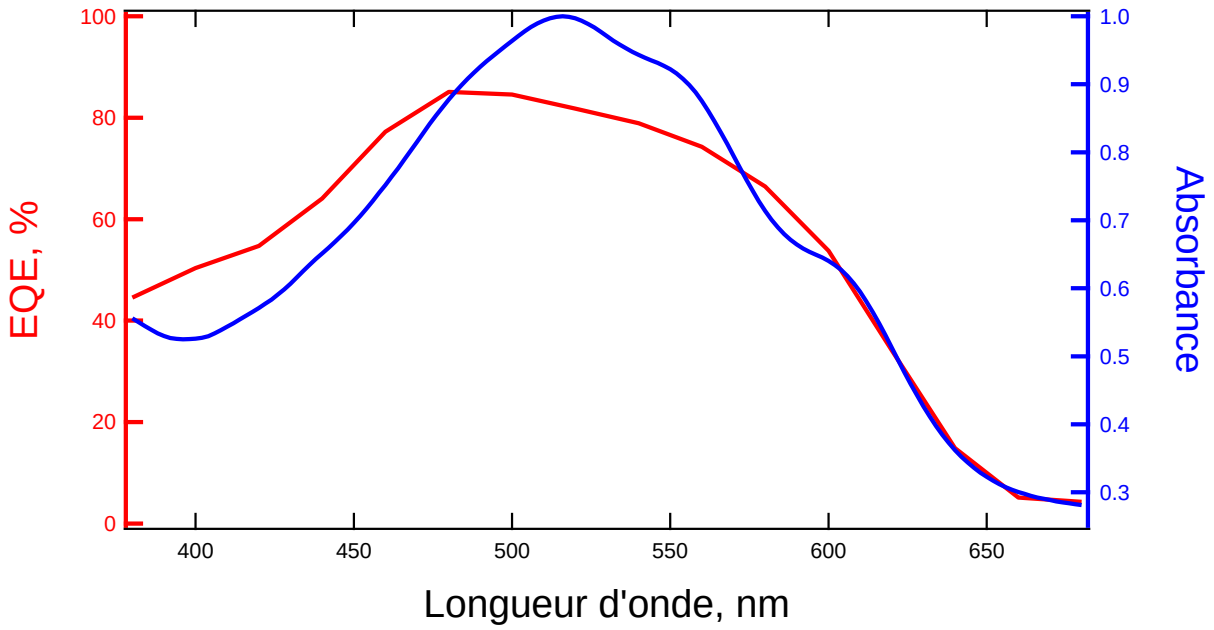


Figure IV-25 : Spectre d'action (EQE) du dispositif 24 en rouge, spectre d'absorption du dispositif en bleu

Ce spectre permet d'expliquer l'excellente réponse en courant des cellules avec une couche d'interface anodique de DIPO. Avec une valeur de près de 80 % au niveau du maximum d'absorption de la cellule, on se retrouve proche du J_{SC} maximum que l'on peut obtenir d'une cellule à base de P3HT/PCBM.

IV. Conclusion

L'étude du système DIPO-ϕ_4 en couche d'interface anodique a montré que celui-ci était efficace. La cartographie AFM nous a permis de mettre en évidence la morphologie spécifique des couches de DIPO. Organisée en « forêt » de grains, la surface de contact entre cette couche d'interface et la couche active est donc démultipliée. Le CS-AFM a montré ensuite qu'il y avait une corrélation forte entre la morphologie et la conduction, avec une conduction maximale sur des grains de 50 nm et une conduction sur la périphérie des plus grands grains.

L'étude XPS et NEXAFS en synchrotron nous a permis de mieux comprendre l'influence du film de DIPO sur l'ITO. Nous avons pu montrer que celle-ci avait une influence sur les niveaux de cœur de l'ITO. En outre, le travail de sortie de l'échantillon varie en fonction de l'épaisseur de DIPO déposé. Enfin, les données NEXAFS nous permettent de comprendre l'organisation des molécules de DIPO au sein de la couche et d'expliquer les résultats de CS-AFM.

D'un point de vue photovoltaïque, les résultats ont été très intéressants. La couche d'interface de DIPO permet ainsi de maximiser le J_{SC} de nos cellules à base de P3HT/PCBM. Ceux-ci sont à la hauteur des meilleures valeurs obtenues avec ce système de donneur/accepteur. Les V_{OC} et les FF sont de même de bons niveaux, nous permettant d'obtenir des PCE de l'ordre de 3 %. L'EQE permet de comprendre l'efficacité des J_{SC}, avec un rendement quantique interne atteignant 80 % au niveau du maximum d'absorption du P3HT/PCBM.

Le DIPO est donc un bon système pour concevoir des couches d'interface anodiques et nous a permis d'obtenir de bons PCE, améliorés de plus de 30 % par rapport aux cellules photovoltaïques utilisant une couche de PEDOT:PSS seule.

Bibliographie du chapitre 4

(1) Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*; Springer Science & Business Media, 2003.

(2) John F. Watts, John Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.* WILEY. **2005**

(3) Bertrand, P. A. *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, *18*, 28–33.

(4) Schlaf, R.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, *120*, 149–154.

(5) Watts, B.; Ade, H. *Mater. Today* **2012**, *15*, 148–157.

(6) Mathieu, C. *Approche intégrée "Spectroscopies électroniques et Calculs ab-initio d'étais de coeur excités" des modes d'adsorption de l'ammoniac et de diamines sur la surface Si(001)-2x1.*, Thèse Paris-UPMC, 2009.

(7) Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323–1338.

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'est articulé autour de deux problématiques liées au photovoltaïque organique :

- *Le développement et la caractérisation d'une famille de semi-conducteurs de type NiDiPy.*

Un mode d'emploi expérimental a été mis au point pour permettre la synthèse rapide d'une famille de molécules de type dipyrrométhène. Les expériences physico-chimiques, d'absorption UV et de voltamétrie cyclique, ont permis de construire le diagramme énergétique des différentes molécules synthétisées. Le placement HOMO-LUMO obtenu nous a permis d'envisager l'utilisation de ces molécules comme matériau de type p au sein d'un dispositif photovoltaïque. En parallèle, des études de modélisation ont permis de représenter les orbitales HOMO et LUMO des molécules de type MDiPy-T (M = Co, Ni, Cu) et NiDiPy-3T. Ces résultats laissaient présager un problème au niveau excitonique. Des expériences AFM nous ont ensuite permis de valider la conception de couche mince de NiDiPy-T et de NiDiPy-3T en mélange avec le PCBM. Les résultats PV n'ont pas été à la hauteur de ce qui était escompté. Dans la majorité des cellules photovoltaïques conçues, le J_{SC} était extrêmement faible, de l'ordre de la dizaine de $\mu A.cm^{-2}$. Un seul type de dispositif nous a permis d'obtenir un J_{SC} correct, de l'ordre du $mA.cm^{-2}$, avec une couche active basée sur le NiDiPy-3T et le PCBM. Malheureusement, dans la majorité des cas, le V_{OC} et le FF ont également été trop faibles pour permettre d'obtenir de bons résultats photovoltaïques. Ces semi-conducteurs, qui absorbent bien dans le rouge, ne sont donc pas, en l'état, de bons matériaux photo-actifs. Une alternative envisageable serait de changer le système de substituants du dipyrrométhène, en utilisant des groupements électro-attracteurs et électro-donneurs pour créer un système push-pull. Ce concept, basé sur la modélisation qui démontre un couplage métal-ligand fort, devrait permettre d'obtenir un exciton stable. Cela demandera un nouveau travail d'optimisation en synthèse, notamment pour réaliser une réaction croisée de complexation.

- *La compréhension et l'optimisation des processus de transfert de charges entre la couche active et l'interface anodique.*

Nous avons étudié le composé DIPO-ϕ_4 en couche mince. Insérées à l'interface anodique des dispositifs photovoltaïques, les couches de DIPO- ϕ_4 réduisent considérablement les pertes électriques inhérentes à l'interface d'une couche active de (P3HT:PCBM) et de l'électrode d'ITO. Ce résultat provient essentiellement des caractéristiques électroniques (niveaux de valence, gap optique) et de transport (mobilité en trous et sites de conduction) et se manifeste par une réduction de la densité de trous au sein de la couche active. Les J_{SC} des cellules étudiées sont ainsi excellents, proches du maximum théorique atteignable sur des couches actives de P3HT/PCBM. Des études complémentaires en spectroscopie d'électrons XPS ont permis de démontrer l'influence du DIPO sur les électrons de cœur de l'ITO, et l'influence de l'épaisseur de la couche de DIPO sur le travail de sortie de l'échantillon. Par ailleurs, des études NEXAFS ont montré l'organisation des molécules de DIPO au sein de la couche selon l'épaisseur des couches, ce qui permet d'expliquer les propriétés de morphologie et de conduction des trous en (CS-)AFM. Dans ce domaine de recherche, les perspectives concernent principalement ce dernier point. Une étude plus approfondie et plus systématique de l'influence des couches de DIPO sur le travail de sortie de l'ITO (ou sur d'autres substrats) doit être menée, en optimisant les paramètres de dépôts in-situ en synchrotron.

ANNEXE

Annexe : Mode de dépôt

Technique d'évaporation sous vide.

L'évaporateur que nous utilisons est muni de deux sources d'alimentation bas courant (I_{max} = 140 A ; U_{max} = 8 V) et d'une source d'alimentation haut courant (I_{max} = 300 A ; U_{max} = 8 V) de chez Xantrex XFR. Le vide primaire (5.10^{-2} mbar) est créé par une pompe primaire sèche. Celle-ci est relayée par une pompe turbomoléculaire (Pfeiffer-Vacuum) pour atteindre un vide plus poussé (10^{-6}-10^{-7} mbar). Cet évaporateur est relié directement à une boîte à gant sous atmosphère d'azote.

Le composé organique est préalablement broyé puis disposé dans un creuset de molybdène recouvert d'alumine. Les métaux sont découpés en copeaux ou en morceaux millimétriques dans ce même type de creuset. L'aluminium, qui peut former un binaire avec l'alumine, est quant à lui placé dans un creuset en tungstène. Les creusets sont fixés aux bornes des électrodes d'alimentation et chauffés par effet Joule (contrôle en courant). Les cache-creusets permettent de protéger l'ensemble des échantillons des fractions légères du produit (intermédiaires de synthèse pour les composés organiques et oxydes pour les composés métalliques). Les pâles de masquage permettent, quant à elles, le dépôt spécifique de matériaux sur certains échantillons. Les vitesses d'évaporation et les épaisseurs des couches déposées sont contrôlées par une microbalance à quartz dont la fréquence propre de vibration est de 6 MHz (Inficon X TM/2). Les paramètres de la balance à quartz sont ajustés pour chaque composé afin d'obtenir une lecture réelle du dépôt. Les creusets et les échantillons sont séparés par une distance de 30 cm, et sont placés verticalement l'un au-dessus de l'autre. L'échantillon est donc placé dans le cône d'évaporation du creuset.

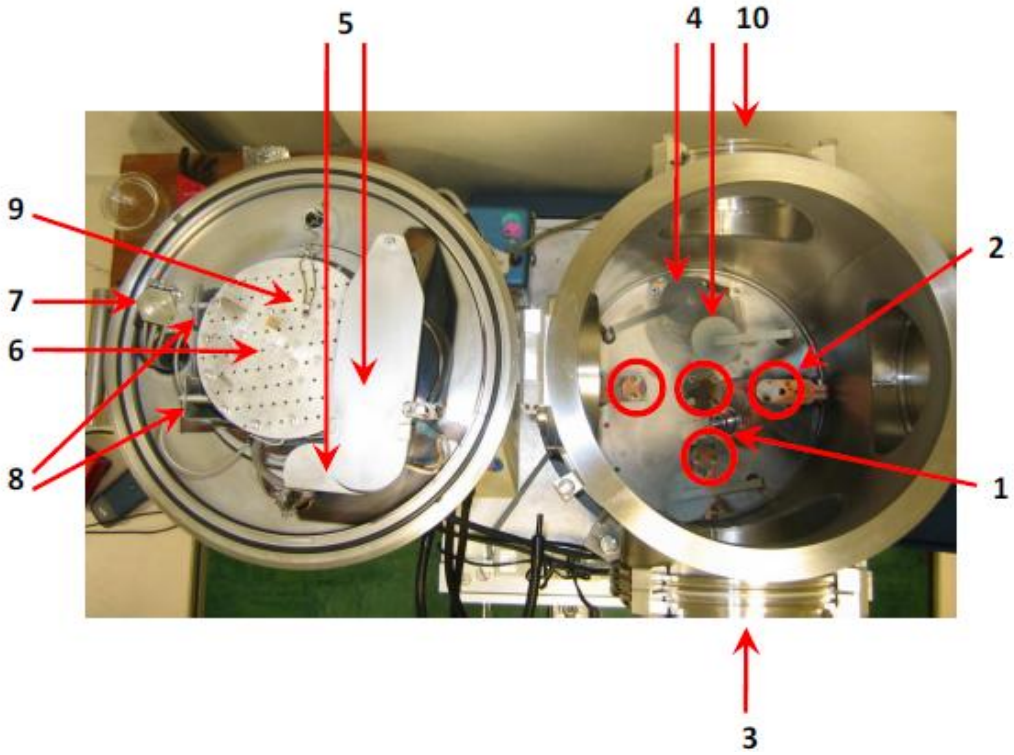


Figure A1 : Photographie de l'intérieur de l'évaporateur thermique sous vide. Les différents éléments constitutifs sont annotés : 1/mesure de pression, 2/borne d'alimentation des creusets, 3/hublot de visualisation, 4/cache-creusets, 4'/pompage, 5/ pâle de masquage des échantillons, 6/ porte-échantillon, 7/ microbalance à quartz, 8/ lampes halogènes, 9/ thermocouple, 10/ hublot utilisé pour un passage vers une boîte à gants.

En outre, le système est doté de lampes halogènes dont le rayonnement permet de chauffer le porte-échantillon jusqu'à des températures de 300°C. Ce système est particulièrement utile en vue de fabriquer des films hautement hiérarchisés. Un thermocouple, placé sur le porte-échantillon, permet de lire la température des échantillons.

Dépôt par voie liquide

La technique de spin-coating (dépôt à la tournette) nous permet de fabriquer des films minces organiques à partir de solutions de concentrations massiques Cm ~ 10 $mg.mL^{-1}$. Les molécules donc doivent nécessairement être totalement solubles à de telles concentrations. Nous utilisons un appareil (Süss Microtec) muni d'une pompe primaire qui assure le maintien de l'échantillon au support rotatif par aspiration. Cet appareil permet d'établir des programmes où la vitesse de rotation de l'échantillon ainsi que son accélération peuvent être modulées par étapes successives. Cela nous permet d'ajuster le taux de recouvrement du dépôt, la structuration de la couche mince organique, ainsi que son épaisseur H qui suit généralement l'équation :

$$H \propto \frac{C^2}{\sqrt{V}}$$

où C est la concentration massique de la solution et V correspond à la vitesse de rotation de l'échantillon.

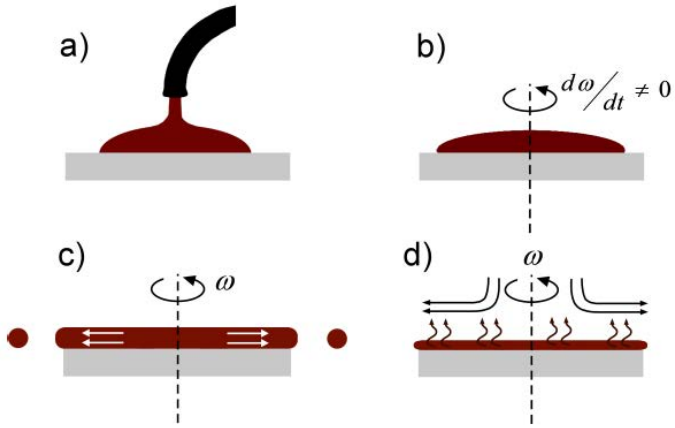


Figure A2 : Principe de fonctionnement du « spin-coating » : a) dépôt de la solution, b) accélération, c) débordement de la solution, d) évaporation.

Annexe : Microscopies à force atomique (AFM)

Le principe de fonctionnement à force atomique AFM est présenté figure. Il repose sur l'interaction des forces qui s'exercent entre la surface d'un échantillon et une pointe attachée à l'extrémité d'un levier souple en silicium (cantilever) qui se déplace en vis-à-vis à l'aide d'un tube piézoélectrique. Le tube piézoélectrique régule un balayage bidimensionnel (X-Y) ainsi qu'un asservissement de la position verticale Z de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon. Les variations en déflection du levier traduisent les fluctuations des forces. Celles-ci sont détectées à l'aide d'un dispositif optique comportant une diode laser et un système de photodiode. Le faisceau laser est focalisé sur l'extrémité du levier sur lequel il est réfléchi et atteint la photodiode. A chaque mouvement de déflection du levier, la position du spot laser varie sur la photodiode. Celle-ci délivre alors une tension proportionnelle au déplacement et établit une cartographie de la surface de l'échantillon.

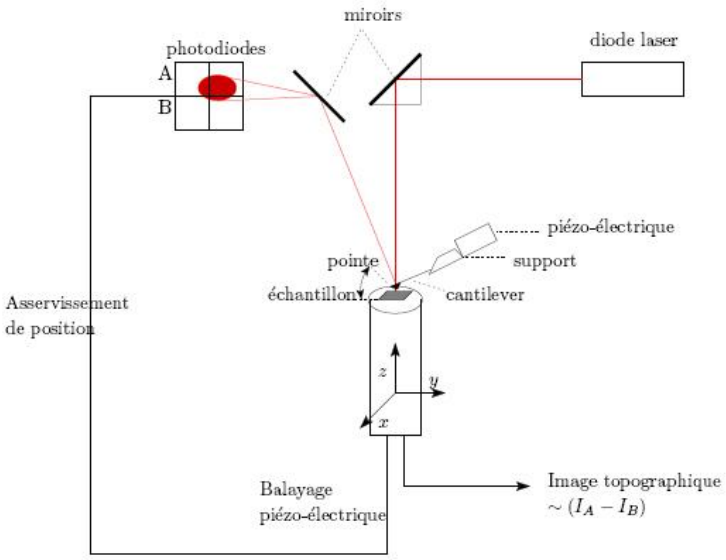


Figure A3 : Principe du microscope à force atomique AFM

Il existe deux modes de fonctionnement de l'AFM selon le type d'interaction entre la pointe et la surface (contact directe ou non) et le mode de déplacement de la pointe (statique ou oscillant). Ces mesures sont réalisées sous atmosphère ambiante au moyen d'un appareil commercial PicoSPM-LE de Molecular Imaging, indépendamment du mode de fonctionnement. Dans le cadre de cette thèse, seul le mode « contact » de l'AFM a été utilisé. Dans ce type d'utilisation, la pointe et l'échantillon sont directement en contact, et une boucle de rétroaction permet d'ajuster la position en z de l'échantillon afin de maintenir la déflection du levier constante. Cette méthode est simple à

mettre en œuvre et permet de connaître rapidement la topographie de l'échantillon. Nous utilisons des pointes de silicium, revêtu de $PtIr_5$ à géométrie conique, avec des constante de raideur k ≈ 0,2 $N.m^{-1}$, une longueur L ≈ 450 µm et une largeur l ≈ 45 µm (Nano World – Arrow-CONTPt-20). L'acquisition des données est effectuée via le logiciel Picoscan 5.1.

Dans le cas du CS-AFM (AFM en mode détection de courant), la réponse en courant de l'échantillon est mesurée en même temps que sa topographie. Lorsqu'une différence de potentiel fixe est appliquée de la pointe (conductrice) vers le substrat (conducteur), un système de détection mesure la tension qui parvient au substrat, et inversement. Celle-ci est alors transcrite en courant. A chaque point de la surface parcourue par la pointe, une cartographie électrique bidimensionnelle peut donc être établie en parallèle de la topographie. Cette utilisation du CS-AFM est particulièrement utile afin de localiser les régions isolantes et les régions conductrices de la surface d'un échantillon à l'échelle locale. Le système de détection de la tension possède un gain de 1nA.V-1 et sa limite de résolution est de l'ordre de 100 fA.

Annexe Synchroton Soleil – Ligne Tempo

Un synchrotron est un type d'accélérateur circulaire dans lequel les particules se déplacent en paquets sur un rayon fixé, contrairement au cyclotron, et le champ magnétique croît de façon synchrone avec la vitesse des particules.

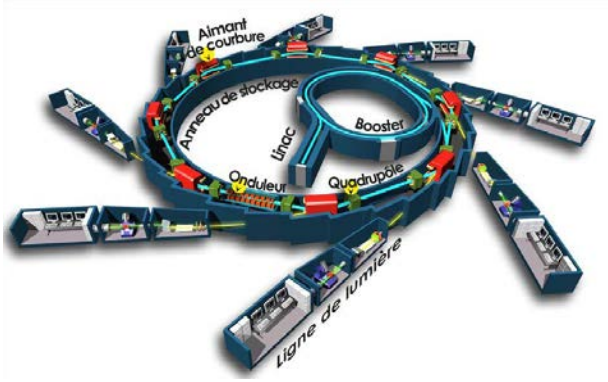


Figure A4: Schéma de principe d'un synchrotron (repris du site du synchrotron SOLEIL)

Les synchrotrons utilisent le principe du rayonnement continu de freinage ou bremsstrahlung, qui est un est un rayonnement électromagnétique à spectre large créé par le ralentissement de charges électriques. En fait, dès que des particules chargées relativistes (circulant presque à la vitesse de la lumière) subissent une accélération, elles perdent de l'énergie en émettant un rayonnement électromagnétique dit rayonnement synchrotron. L'avantage du rayonnement synchrotron est d'être purement continu.

Synchrotron SOLEIL – Ligne TEMPO

La ligne TEMPO est placée au niveau d'un onduleur, sur une ligne droite du synchrotron.

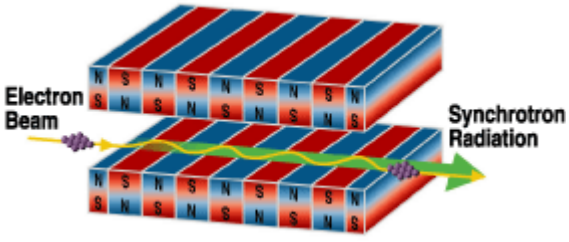


Figure A5 : schéma d'un onduleur

Les électrons, en passant à travers ce dispositif vont suivre une trajectoire ondulée ; et subissant une accélération à chaque ondulation, ils vont émettre des photons. Les onduleurs ne modifie que très légèrement la trajectoire des électrons. C'est surtout la brillance du rayonnement émis qui est renforcée, mais certaines longueurs d'onde se trouvent « favorisées » et l'on obtient un spectre de raies.

Annexe Elaboration des cellules photovoltaïques

L'élaboration des cellules solaires organiques suit un protocole d'empilement de couches minces sur un substrat de verre (ou un substrat flexible de PET) recouvert d'une électrode transparante (ITO ou FTO). Toutes les étapes de dépôts, d'évaporation ou de recuits sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'azote et dans un évaporateur sous vide.

Gravure et nettoyage de la surface d'ITO

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé deux types de substrat :

- Plaque de verre recouvertes d'ITO provenant de Sigma-Aldrich et possèdent une résistance superficielle se situant généralement autour de < 70 Ω/cm^2. Ces substrats doivent être redimensionnés, par découpe (2,5 cm x 2,5 cm) à l'aide d'un stylo à pointe de diamant.
- Plaque de verre recouvertes d'ITO provenant de Solems et possèdent une résistance superficielle se situant généralement autour de 25-35 Ω/cm^2 prédécoupée (2 cm x 2 cm)
- Plaque de verre recouvertes de FTO provenant de Solems et possèdent une résistance superficielle se situant généralement autour de 70-100 Ω/cm^2 prédécoupée (2 cm x 2 cm)

Nous gravons ensuite une piste d'ITO centrale de 1,5 cm × 2,5 cm sur chacun de ces substrats selon la procédure :

1. Erosion électrochimique de l'ITO par traitement au zinc et à l'acide chlorhydrique.

2. Mesure des résistances des parties gravées à l'ohmmètre. Si le décapage de l'ITO n'est pas total, la résistance n'est pas infinie, et les substrats sont à nouveau replongés dans la solution acide.

3. Séchage des substrats gravés et décollage de l'adhésif (traitement à l'acétate d'éthyle)

Le nettoyage des pistes d'ITO constitue une étape cruciale dans la mesure où elle dicte les qualités d'adhérence des matériaux organiques déposés ultérieurement ainsi que la valeur de son travail de sortie :

1. Cycle de lavages manuels dans une solution diluée de Décon 90 (utilisé dans la décontamination de la radioactivité) puis dans l'eau milliQ répété trois fois.

2. Nettoyage des substrats aux ultrasons (~ 10 mn) dans des bains successifs d'éthanol, de chloroforme puis de nouveau d'éthanol.

3. Traitement par UV-Ozone dans un montage réalisé au laboratoire pendant 10 min afin d'éliminer toute trace de contaminants organiques. Pour une telle durée d'exposition, les résultats photovoltaïques ne sont pas modifiés.

Dépôt de la couche interfaciale anodique de PEDOT:PSS

Nous utilisons une solution commerciale (Sigma-Aldrich) où les polymères de PEDOT (0,5% en poids) et de PSS (0,8% en poids) sont solubilisés dans une solution aqueuse (solution mère à 4%, dilution dans de l'eau milliQ selon un ratio PEDOT:PSS/H_2O = 1,35/1,65), qui est agitée au bain à ultrasons pendant 2h. Le dépôt est effectué à froid par la technique de spin-coating et traitées thermiquement pendant 30 minutes à 120°C. L'épaisseur finale de la couche de PEDOT:PSS est de 20 nm. Les épaisseurs sont mesurées en rayant la surface et en mesurant la marche créée par AFM.

Dépôt de la couche d'interface de DIPO

Le film de DIPO-(ϕ_4) (10 nm) est réalisé par évaporation thermique sous vide au moyen de creusets de molybdène recouvert d'alumine. Le DIPO-(ϕ_4) est préalablement broyé dans un mortier. Le creuset, dans notre installation, est placé à la vertical des échantillons, à une distance de 30 cm. La vitesse d'évaporation est ajustée à 1 Å.mn^{-1} et est contrôlée grâce à une balance à quartz. Seule la hauteur moyenne de l'échantillon est donc contrôlée. La morphologie est finalement vérifiée par AFM.

Dépôt de la couche active de (P3HT:PCBM)

Les molécules de P3HT (régiorégulier, Sigma-Aldrich) et de PCBM (pureté > 99 %, Sigma-Aldrich) sont commerciales. La préparation des solutions suit le protocole suivant :

1. Solubilisation de 15 mg de P3HT et de 12 mg de PCBM (ratio massique de 1:0,8) dans 1 mL de dichlorobenzène.

2. Agitation au bain à ultrasons chauffé pendant une nuit

3. Dépôt par spin-coating selon le programme 1000 tours/min pendant 20 s puis 1200 tours/min pendant 20 s et enfin 2000 tours/mn pendant 10 s.

4. Traitement thermique à 110°C pendant 30 minutes.

Dépôt de la cathode de LiF/Al

La fabrication des dispositifs photovoltaïques prend fin avec les évaporations successives d'une couche de fluorure de lithium (≈ 8 Å) et d'une couche d'aluminium (≈ 100 nm) au travers de

masques en acier inoxydables. Ces dépôts sont réalisés par évaporation thermique sous vide au moyen de creusets de molybdène recouvert d'alumine (LiF) et de tungstène (Al). Les vitesses d'évaporation du LiF et de l'aluminium sont respectivement ajustées à 1 Å.mn^{-1} et 6 Å.mn^{-1}.

La couche de LiF possède plusieurs fonctions. Elle permet notamment d'améliorer la collection des électrons du PCBM par l'aluminium en diminuant légèrement le travail de sortie du métal. La couche ultra-fine de LiF permet en outre un dopage chimique de la couche de PCBM et sa protection lors de l'évaporation des atomes chauds d'aluminium.

Annexe Caractérisation photo-électriques

Tout comme leur fabrication, la caractérisation des cellules solaires organiques est réalisée sous atmosphère d'azote.

Caractéristiques courant-tension

Les caractéristiques courant-tension sont réalisées, dans le noir et sous éclairement, en mesurant le courant généré par le dispositif en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes d'ITO et d'aluminium.

Pour ce faire, la cellule solaire est fixée à un trépied qui coulisse le long d'un rail optique (Edmund Optics). Une lampe au Xénon de 300 W d'émission spectrale comprise entre 200 nm et 2500 nm (Lot-Oriel) se situe à l'extrémité de ce rail. Cet équipement, complété par 2 filtres infrarouges ainsi qu'AMG1.5, délivre une distribution spectrale très proche du spectre solaire global pour une masse d'air égale à 1.5. La position du trépied permet de moduler la puissance lumineuse incidente entre 50 $mW.cm^{-2}$ et 200 $mW.cm^{-2}$. Les mesures sont généralement effectuées sous une illumination de 100 $mW.cm^{-2}$. La combinaison de filtres de différentes densités optiques (Edmund Optics) permet d'abaisser la puissance lumineuse en-dessous de 1 $mW.cm^{-2}$. La puissance incidente est vérifiée à l'emplacement de l'échantillon au moyen d'un puissance-mètre.

Le contact électrique est établi à chacune de ses électrodes en connectant les pointes d'une station micro-pointe (Cascade MicroTec) sur les plots de pâte à l'argent des dispositifs. Le contrôle micrométrique des micro-pointes permet de travailler sur des électrodes de très faible extension spatiale. Il évite aussi les dégradations éventuelles du dispositif liées à la mise en contact directe de pinces crocodiles et de l'aluminium ainsi que celles liées à la soudure de fiches bananes sur l'ITO. Le dépôt de pâte d'argent est local, et n'entre pas en contact direct avec la cellule PV. La différence de potentiel entre les deux électrodes est fournie par une unité de source et mesure Keithley 2602 auquel est relié un ordinateur. Le pilotage des instruments ainsi que l'acquisition des données sont réalisés par une interface programmée sur LabView v.8, développée par le Dr. N. Matthews. Les caractéristiques sont systématiquement capturées entre +/- 1 V à l'obscurité puis sous éclairement, selon des pas variant entre 0,1 V et 0,01 V toutes les 200 ms.

Spectroscopie de photocourant

La spectroscopie de photocourant apporte une mesure du rendement quantique externe de conversion photons/électrons (EQE) du dispositif photovoltaïque pour des longueurs d'onde choisies.

Un monochromateur motorisé (Cornestone de chez Newport) est placé sur le rail optique entre l'échantillon et la lampe de Xénon. Cet appareil décompose la lumière polychromatique incidente en ses différentes composantes au moyen d'un réseau de diffraction à fentes. Une fibre optique (Newport) est connectée en sortie et récupère le faisceau monochromatique. Celui-ci est modulé par un fractionneur de lumière (Lot-Oriel) à une fréquence de 120 Hz ou de 180 Hz et illumine finalement la cellule solaire. Le photocourant de court-circuit est mesuré par un amplificateur à détection synchrone (Hi-Tech Détection Systems). Il est corrigé du spectre de la lampe afin d'obtenir le spectre EQE.

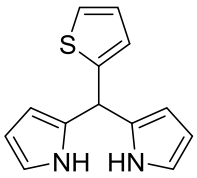
Synthèse chimique et caractérisation

Supporting Information :

Experimental details: Thin layer chromatography (TLC) was performed on Merck 60 F254 silica gel. Merck Gerudan Si 60 Å silica gel (35-70 µm) was used for column chromatography. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded at 20 °C at 400 and 101 MHz respectively on a Bruker AVANCE400 spectrometer, or at 300 and 75 MHz respectively, on a Bruker AVANCE300 spectrometer. Chemical shifts () are given in ppm, referenced to the residual proton resonance of the solvents (7.26 for $CDCl_3$; 7.16 for C_6D_6; 4.79 for D_2O, 3.65 and 1.20 for EtOD) or to the carbon resonance of the solvent (77.16 for $CDCl_3$; 128.06 for C_6D_6, 58.28 and 18.40 for EtOD). Coupling constants (*J*) are given in Hertz (Hz). The terms m, s, d, t, q, quint, refer to multiplet, singlet, doublet, triplet, quartet, and quintet; b means that the signal is broad. When possible, NMR signals were assigned on the basis of NOE, DEPT and 2D-NMR (COSY, HMBC) experiments.

Synthesis :

Mesothienyl-dispyrromethane

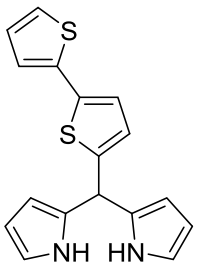


In a 25 mL round bottom flask 5 mL of pyrrole (71 mmol) and 1.9 mL of thiophene-2-carboxaldehyde (20 mmol) were stirred. 20 µL of trifluoroacetic acid (0.02 mmol) was added at 0°C. The mixture was allowed to return at room temperature and was stirred for 2 hours. Then the mixture was quenched using triethylamine, washed with distilled water. The organic extract was then dried on $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography to afford a green powder (m = 1.25g, 27 %).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.99 (s, 2H), 7.21 (dd, J = 4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 6.96 (dd, J = 7.6 Hz, 3.6 Hz, 1H), 6.90 (dt, J = 2.4 Hz, 1.2 Hz, 1H), 6.72-6.70 (m, 2H), 6.17 (dd, J = 6 Hz, 2.8 Hz, 2H), 6.06-6.04 (m, 2H), 5.76 (s, 1H).

^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 156.5, 132.0, 126.8, 125.6, 124.6, 117.5, 108.5, 107.1, 39.1.

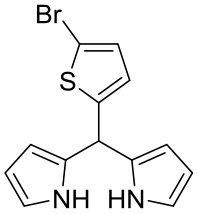
Meso(bithienyl)-dispyrromethane



In a 25 mL round bottom flask 3.5 mL of pyrrole (50 mmol) and 1.94 g of 2,2'-bithiophene-5-carboxaldehyde (10 mmol) were stirred. 20 µL of trifluoroacetic acid (0.02 mmol) was added at 0°C. The mixture was allowed to return at room temperature and was stirred for 2 hours. Then the mixture was quenched using triethylamine, washed with distilled water. The organic extract was then dried on $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography to afford a yellow powder (m = 1.11 g, 36%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.02 (s, 2H), 7.18 (dd, J = 6 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.09 (dd, J = 6 Hz, 1.2 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 4 Hz, 1H), 6.98 (dd, J = 4.8 Hz, 3.6 Hz, 1H), 6.79 (dd, J = 3.6 Hz, 1.2 Hz, 1H), 6.73-6.71 (m, 2H), 6.18 (dd, J = 5.6 Hz, 2.8 Hz, 2H), 6.10-6.08 (m, 2H), 5.71 (s, 1H).

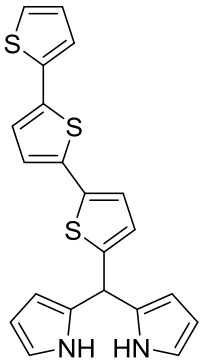
Meso(5-bromo-thienyl)-dispyrromethane



In a 25 mL round bottom flask 7 mL of pyrrole (100 mmol) and 2.4 mL of 5-bromothiophene-2-carboxaldehyde (20 mmol) were stirred. 20 µL of trifluoroacetic acid (0.02 mmol) was added at 0°C. The mixture was allowed to return at room temperature and was stirred for 2 hours. Then the mixture was quenched using triethylamine, washed with distilled water. The organic extract was then dried on $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography to afford a green powder (m= 2.08g, 34 %) .

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.93 (s, 2H), 6.89 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 6.71 (td, J = 6 Hz, 0.9 Hz, 2H), 6.63 (dd, J = 6.6 Hz, 0.75 Hz, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.06 (m, 2H), 5.65 (s, 1H).

Meso(terthienyl)-dispyrromethane

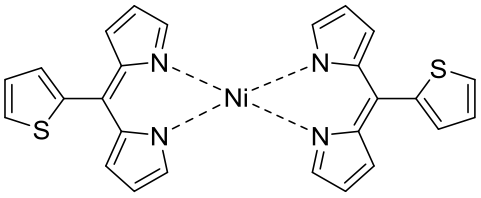


In a 200 mL round bottom flask 150 mg (490 µmol) of meso(5-bromo-thienyl)-dispyrromethane, 292 mg (1 mmol) of 2-(pinacol ester boronic acid)5-2'bithiophene, 111 mg (0.8 mmol) of K_2CO_3 and 41 mg (56 µmol) of PdCl2dppf were dissolved in 50 mL of water and 100 mL of THF. The mixture was stirred for 5 days at reflux. The crude was concentrated under reduced pressure and purified by flash chromatography on silica gel (pentane/DCM 6/4) to afford the product as a green powder (182 mg, 95%).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.93 (s, 2H), 6.89 (d, J = 6.9 Hz, 1H), 6.71 (td, J = 6 Hz, 0.9 Hz, 2H), 6.63 (dd, J = 6.6 Hz, 0.75 Hz, 1H), 6.17 (m, 1H), 6.06 (m, 2H), 5.65 (s, 1H).

^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 155.7, 136.2, 134.4, 133.2, 132.7, 132.0, 129.7, 128.8, 128.1, 127.3, 126.9, 125.5 123.9, 118.1, 109.5, 107.7, 37.3.

*bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato-Ni(II)**



In a 250 mL round bottom flask, 400 mg (1.75 mmol) DiPyT was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 400 mg (1.75 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h. 1 mL of triethylamine and 214 mg (0.9 mmol) of dichloronickelhexahydrate in 5 mL of methanol were then added. The mixture was

*Choi, S. H.; Kim, K.; Jeon, J.; Meka, B.; Bucella, D.; Pang, K.; Khatua, S.; Lee, J.; Churchill, D. G. *Inorg Chem* **2008**, *47*, 11071–11083.

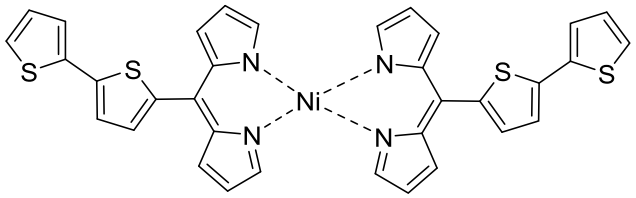
stirred for 2 more hours and was then concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder (218 mg, 54 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.62 (s, 4H), 7.55 (dd, J = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (dd, J = 7.4 Hz, 2H), 7.15 (dd, J = 7.2 Hz, 2H), 7.12-7.05 (m, 8H).

^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 160.9, 138.2, 137.8, 137.2, 136.6, 131.6, 129.3, 126.8, 125.2.

ESI$^+$ HRMS cald for $C_{26}H_{18}N_4NaNiS_2$ 531.021, found 531.023 $[M+Na]^+$.

bis-5-(2-bithienyl)dipyrrinato-Ni(II)

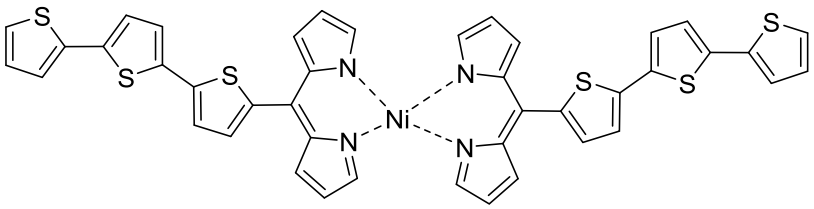


In a 250 mL round bottom flask, 465 mg (1.5 mmol) of DiPy-2T was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 370 mg (1.65 mmol) of DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h. 1 mL of triethylamine and 190 mg (0.88 mmol) of dichloronickelhexahydrate in 5 mL of methanol were then added. The mixture was stirred for 2 more hours and was then concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder (254 mg, 50 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.65 (s, 4H), 7.50 (dd, J = 7.2 Hz, 2H), 7.31 (dd, J = 7.2 Hz, 2H), 7.24 (dd, J = 7.2 Hz, 2H), 7.19 (dd, J = 4.2 Hz, 1.1 Hz, 2H), 7.12-7.05 (m, 8H), 6.46 (dd, J = 4.2 Hz, 1.1 Hz, 2H).

ESI$^+$ HRMS cald for $C_{34}H_{22}N_4NaNiS_4$ 697.990, found 697.992 $[M+Na]^+$.

bis-5-(2-terthienyl)dipyrrinato-Ni(II)



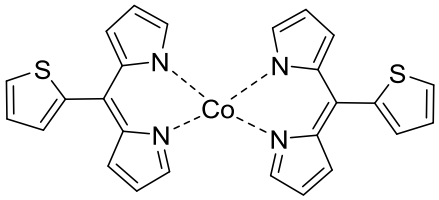
In a 250 mL round bottom flask, 200 mg (0.55 mmol) DiPy-3T was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 120 mg (0.55 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h. 300 µL of triethylamine and 68 mg (0.22 mmol) of dichloronickelhexahydrate in 5 mL of methanol were then added. The mixture was stirred for 2 more hours and was then concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder (143 mg, 62 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.65 (s, 4H), 7.31 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 7.23 (m, 4H), 7.20 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 7.16 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 7.06-7.03 (m, 6H), 6.45 (dd, J = 3.8 Hz, 1.1 Hz, 4H).

^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 159.5, 139.4, 138.5, 137.8, 137.2, 136.8, 131.6, 129.3, 128.5, 128.1, 127.5, 127.1, 126.8, 125.2, 124.8, 124.2, 123.7.

ESI$^+$ HRMS cald for $C_{42}H_{26}N_4NaNiS_6$ 858.973, found 858.972 $[M+Na]^+$.

bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato-Co(II)



In a 250 mL round bottom flask, 400 mg (1.75 mmol) DiPyT was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 400 mg (1.75 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h. 1 mL of triethylamine and 214 mg (0.9 mmol) of CoI_2 in 5 mL of methanol were then added. The mixture was stirred for 2 more hours

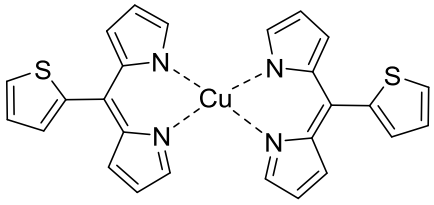
and was then concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder (m = 210 mg, 52 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.55 (s, 4H), 7.53 (dd, J = 7.4 Hz, 2H), 7.33 (dd, J = 7.4 Hz, 2H), 7.17 (dd, J = 7.1, 2H), 7.10-7.08 (m, 8H).

^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 153.9, 138.1, 137.8, 137.5, 135.7, 130.6, 128.3, 126.3, 124.1.

ESI^+ HRMS cald for $C_{26}H_{18}N_4NaNiS_2$ 531.343, found 531.342 $[M+Na]^+$.

bis-5-(2-thienyl)dipyrrinato-Cu(II)



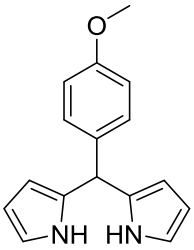
In a 250 mL round bottom flask, 400 mg (1.75 mmol) DiPyT was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 400 mg (1.75 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h. 1 mL of triethylamine and 214 mg (0.9 mmol) of $CuCl_2$ in 5 mL of methanol were then added. The mixture was stirred for 2 more hours and was then concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder (m = 214 mg, 54 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.72 (s, 4H), 7.53 (dd, J = 7.5 Hz, 2H), 7.37 (dd, J = 7.4 Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 7.2 Hz, 2H), 7.14-7.08 (m, 8H)

^{13}C NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 155.6, 138.4, 137.9, 136.8, 136.2, 131.0, 127.5, 126.4, 125.5.

ESI^+ HRMS cald for $C_{26}H_{18}N_4NaNiS_2$ 533.017, found 533.013 $[M+Na]^+$.

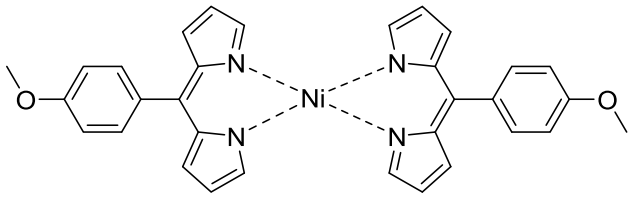
Meso(paramethoxyphenyl)-dispyrromethane



In a 25 mL round bottom flask 5 mL of pyrrole (71 mmol) and 1.9 mL of benzaldehyde (20 mmol) were stirred. 20 µL of trifluoroacetic acid (0.02 mmol) was added at 0°C. The mixture was allowed to return at room temperature and was stirred for 2 hours. Then the mixture was quenched using triethylamine, washed with distilled water. The organic extract was then dried on $MgSO_4$ and concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography to afford a green powder (m=1.25g, 27%).

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.99 (s, 2H), 7.16-7.12 (m, 4H) 6.72-6.70 (m, 2H), 6.17 (dd, J = 6.2 Hz, 2.9 Hz, 2H), 6.06-6.03 (m, 2H), 5.75 (s, 1H), 3.83 (s, 3H).

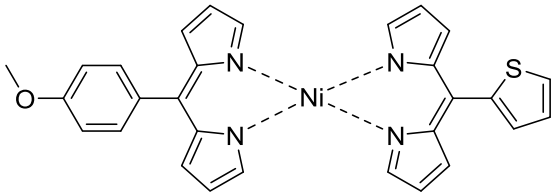
bis-5-(2-para-methoxyphenyl)dipyrrinato-Ni(II)



In a 250 mL round bottom flask, 252 mg (1.05 mmol) meso(paramethoxyphenyl)-dispyrromethane was stirred in a mixture of 25 mL of dichloromethane and 25 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 242 mg (1.05 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h. 1 mL of triethylamine and 131 mg (0.55 mmol) of $NiCl_2$ in 5 mL of methanol were then added. The mixture was stirred for 2 more hours and was then concentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder (123 mg, 42 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.62 (s, 4H), 7.16-7,07 (m, 16H), 3.81 (s, 3H).

5-(2-para-methoxyphenyl)-5'-(2-thienyl)dipyrrinato-Ni(II)

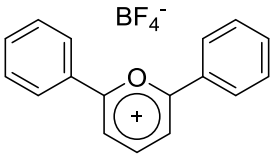


In a first 250 mL round bottom flask, 227 mg (1.75 mmol) of meso(paramethoxyphenyl)-dispyrromethane was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 227 mg (1.75 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h

In a second 250 mL round bottom flask, 252 mg (1.75 mmol) of NiDiPyT was stirred in a mixture of 50 mL of dichloromethane and 50 mL of methanol at room temperature. The mixture was degassed for 20 mn with argon. A solution of 227 mg (1.75 mmol) DDQ in 5 mL of benzene was then added slowly, the yellow mixture became brown, and the mixture was stirred for 2h.

1 mL of triethylamine and 214 mg (0.9 mmol) of $NiCl_2$ in 5 mL of methanol were then added in the first flask. The mixture was stirred for 1 hour and the content of the second flask was then added. The solution was stirred for two more hours and thenconcentrated under reduced pressure. The crude material was purified by flash chromatography on alumina to afford a red powder. (92 mg, 10 %). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.62 (s, 4H), 7.55 (dd, J = 6.8 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.35 (dd, J =5.2 Hz, 1.2 Hz, 2H), 7.16-7,07 (m, 13H), 3.81 (s, 3H).

*2,6-Diphenylpyrylium fluoroborate**

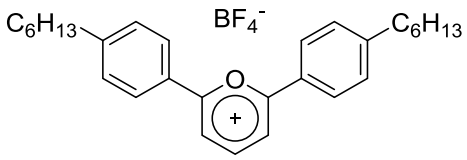


To 100 mL of acetic anhydride was added 33.3 g of 48% fluoroboric acid at −10°C, keeping the temperature at 5−15°C. This solution was added dropwise over 30 min at ambient temperature to a mixture of 23 mL of acetophenone and 100 mL of triethyl orthoformate. The mixture was stirred for 2 h. The yellow solid was collected and washed with ether. (m = 17.2 g, 45%). Mp: 210-212°C

*Bolag, A.; Mamada, M.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4350–4352

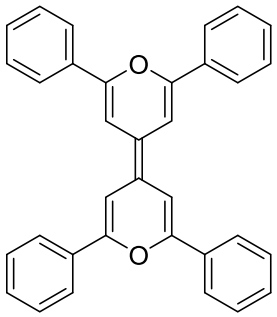
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.26 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 8.67 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.29 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.83 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.77 (t, J = 8.1 Hz, 4H).

2,6-Di-(para-hexyl)phenylpyrylium fluoroborate



To 100 mL of acetic anhydride was added 33.3 g of 48% fluoroboric acid at −10°C, keeping the temperature at 5−15°C. This solution was added dropwise over 30 min at ambient temperature to a mixture of 23 mL of par-hexyl-acetophenone and 100 mL of triethyl orthoformate. The mixture was stirred for 2 h. The yellow solid was collected and washed with ether (14.3 g, 31%).
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 9.25 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 8.69 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 8.25 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 7.86 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 7.76 (t, J = 7.9 Hz, 4H), 0.93 (m, 13H).

*2,2',6,6'-Tetraphenyl-4,4'-dipyranylidene**



2.0 g of 2,6-diphenylpyrylium fluoroborate was dissolved in 20 mL of acetonitrile , and added with 1.55 mL of n-tributylphosphine. The mixture was stirred at room temperature for 2 h, after which 5.22 mL of N,N-diisopropylethylamine was added. The mixture was refluxed at 80°C for 2 h. 0.91 g (63%) of dark-red solid was collected by filtration.

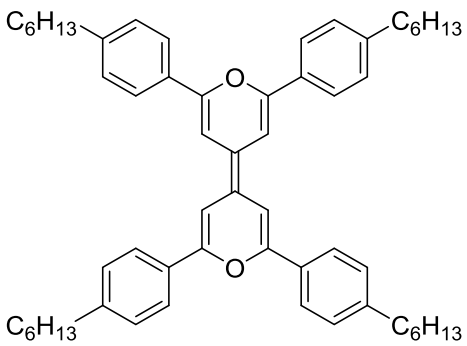
*Bolag, A.; Mamada, M.; Nishida, J.; Yamashita, Y. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4350–4352

A Soxhlet extractor was used to purify the product. The 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-dipyranylidene was placed in the filter and the solvent used is acetonitrile. After more than ten cycles, the heating is stopped and 2,2',6,6'-tetraphenyl-4,4'-dipyranylidene is recovered as a precipitate in the main flask. (m = 0.88 g, 61 %) Mp: 317-320°C.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.02 (d, J = 8.3 Hz, 8H), 7.51 (dd, J = 7.8 Hz, J = 2.4 Hz, 8H), 7.42 (t, J = 7.9 Hz, 4H), 7.18 (s, 4H).

ESI$^+$ HRMS cald for $C_{34}H_{24}NaO_2$ 487.177, found 487.178 $[M+Na]^+$.

2,2',6,6'-Tetra-(para-hexyl)phenyl-4,4'-dipyranylidene



2.0 g of 2,6-diphenylpyrylium fluoroborate was dissolved in 20 mL of acetonitrile , and added with 1.55 mL of n-tributylphosphine. The mixture was stirred at room temperature for 2 h, after which 5.22 mL of N,N-diisopropylethylamine was added. The mixture was refluxed at 80°C for 2 h. 0.91 g (63%) of dark-red solid was collected by filtration. (m = 0.82 g, 41 %).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 8.01 (d, J = 7.9 Hz, 8H), 7.49 (dd, J = 7.8 Hz, 2.2 Hz 8H), 7.18 (s, 4H), 0.92 (m, 52H).