



Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie

De l'Université de Cergy-Pontoise

THESE

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Cergy-Pontoise

Spécialité : Chimie des matériaux

Elaboration de molécules π -conjuguées à base de triphénylamine pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés

Présentée par

Noura Metri

Laboratoire de Physico-chimie des Polymères et des Interfaces, EA 2528

Soutenue le 30 septembre 2011 devant le jury composé de :

Bernard Ratier, Professeur de l'Université de Limoges

Alain Igau, Directeur de recherche CNRS-Toulouse

Christine Dagron-Lartigau, Maître de conférences de l'Université de Pau

Johann Bouclé, Maître de conférences de l'Université de Limoges

Claude Chevrot, Professeur émérite de l'Université de Cergy-Pontoise

Fabrice Goubard, Professeur de l'Université de Cergy-Pontoise

Gjergji Sini, Maître de conférences de l'Université de Cergy-Pontoise

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Invité

Co-Directeur de thèse

Directeur de thèse

Invité

Sommaire général

SOMMAIRE GENERAL	2
LISTE DES ABREVIATIONS.....	7
LISTE DES FIGURES.....	10
LISTE DES SCHEMAS.....	14
LISTE DES TABLEAUX	15
REMERCIEMENTS	16
INTRODUCTION GENERALE	20
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DES DIFFERENTS MATERIAUX CONSTITUANT LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES SENSIBILISEES	27
I EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	27
I.1 GENERALITES	27
I.2 PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES	28
I.2.1 <i>Le spectre solaire</i>	28
I.2.2 <i>Paramètres issus d'une courbe I(V)</i>	29
I.2.3 <i>Circuit équivalent</i>	32
II TYPES DE CELLULES SOLAIRES A COLORANT	33
II.1 CELLULES SOLAIRES SENSIBILISEES INORGANIQUES	34
II.2 CELLULES SOLAIRES HYBRIDES SENSIBILISEES	35
III PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE.....	37
III.1 STRUCTURE D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE TiO_2 SENSIBILISE « TOUT SOLIDE » (ssDSSC).....	37
III.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	39
IV CONSTRUCTION D'UNE SSDSSC.....	40
IV.1 VERRE CONDUCTEUR POUR L'ANODE.....	40
IV.2 COUCHE DE DIOXYDE DE TITANE (TiO_2)	40
IV.2.1 <i>Dioxyde de titane dense</i>	42
IV.2.2 <i>Dioxyde de titane nanoporeux</i>	43
IV.2.3 <i>Dioxyde de titane nanostructuré</i>	43
IV.2.4 <i>Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl_4)</i>	43
IV.3 COLORANTS PHOTOSENSIBILISATEURS POUR DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES	44
IV.3.1 <i>Les complexes métalliques</i>	45
IV.3.2 <i>Les porphyrines et phtalocyanines</i>	48
IV.3.3 <i>Colorants organiques</i>	49
IV.4 MATERIAUX CONDUCTEURS DE TROUS POUR LES SSDSSCs	52
IV.4.1 <i>Polymères conducteurs</i>	53
IV.4.2 <i>Les molécules π-conjuguées</i>	54
IV.5 ADDITIFS	55
IV.6 INTERFACE CONDUCTEUR DE TROUS/CATHODE	55

V	VERRES MOLECULAIRES UTILISES DANS UNE SSDSSC	56
V.1	INTRODUCTION	56
V.1.1	<i>Propriétés requises</i>	<i>57</i>
V.1.2	<i>Verres moléculaires pour les cellules ssDSSCs</i>	<i>58</i>
V.1.3	<i>Verres Moléculaires à base de spirobifluoréne.....</i>	<i>61</i>
VI	CONCLUSION.....	63
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	65

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES MOLECULES π -CONJUGUEES A BASE DE TRIPHENYLAMINE / THIENO[3,2-*B*]THIOPHENE 72

I	INTRODUCTION.....	72
II	STRATEGIE DE SYNTHÈSE DES COMPOSES TPA-TTH (1) ET TPA-TH-TTH (2).....	73
II.1	MODELISATION : EFFET DE LA POSITION DU GROUPEMENT TH PAR RAPPORT AU GROUPEMENT TTH SUR TPA-TH-TTH (2).....	73
II.2	STRATEGIE DES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSES ENVISAGEES DES MOLECULES 1 ET 2	74
II.3	REACTIONS DE COUPLAGE (STILLE OU SUZUKI).....	76
II.4	SYNTHÈSE DU THIENO[3,2- <i>B</i>]THIOPHÈNE.....	78
II.5	SYNTHÈSE DE LA TRIS (4-(5-BROMOTHIOPHÈN-2-YL)PHENYL)AMINE	80
II.6	SYNTHÈSE DE LA TRIS{4-(4,4,5,5-TETRAMETHYL[1,3,2]DIOXA-BOROLANE)PHENYL} AMINE.....	81
III	VOIE DE SYNTHÈSE DES MOLECULES 1 ET 2.....	82
III.1	SYNTHÈSE PAR COUPLAGE DE STILLE.....	82
III.2	SYNTHÈSE PAR COUPLAGE DE SUZUKI	84
III.3	VOIES INTERMÉDIAIRES DE SYNTHÈSE UTILISANT DES REACTIONS DE PROTECTION.....	86
III.4	BILAN DES SYNTHÈSES DES COMPOSES TPA-TTH (1) ET TPA-TH-TTH (2)	88
IV	MATERIAUX CONDUCTEURS DE TROUS AVEC DES DÉRIVÉS ALKYLÉS DE TRIPHÉNYLAMINE...	89
IV.1	CHOIX DES MOLECULES π -CONJUGUÉES.....	89
IV.2	SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS DU 3-NONYLTHIENO[3,2- <i>B</i>]THIOPHÈNE	91
IV.2.1	<i>Synthèse du 3-nonylthiéno[3,2-<i>b</i>]thiophène</i>	<i>91</i>
IV.2.2	<i>Bromation du 3-nonylthiéno[3,2-<i>b</i>]thiophène.....</i>	<i>92</i>
IV.2.3	<i>Stannylation « in situ » du 3-Nonylthiéno[3,2-<i>b</i>]thiophène</i>	<i>92</i>
IV.3	VOIES DE SYNTHÈSE DES COMPOSES TPA/TH/TTH-C ₉ H ₁₉ (M1 A M5).....	93
V	CONCLUSION.....	98
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	100

CHAPITRE III : PROPRIETES DES MOLECULES π -CONJUGUEES A BASE DE TRIPHENYLAMINE / THIENO[3,2-*B*]THIOPHENE103

I	INTRODUCTION.....	103
II	PROPRIETES THERMIQUES DES DERIVES DE LA TRIPHENYLAMINE.....	103
II.1	CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).....	103
II.2	CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (DSC).....	105
III	PROPRIETES OPTIQUES DES DERIVES DE LA TRIPHENYLAMINE.....	108

III.1	CARACTERISATIONS OPTIQUES DES COMPOSES TPA-TTH (1) ET TPA-TH-TTH (2).....	110
III.2	CARACTERISATIONS OPTIQUES DES MOLECULES TPA/TH/TTH-C ₉ H ₁₉ (M1 A M5).....	112
IV	CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSES TPA/TH/TTH-C₉H₁₉ (M1 A M5)....	117
V	MESURES DE MOBILITE DE CHARGES	121
V.1	PRINCIPE DE LA TECHNIQUE : COURANT LIMITE PAR LA CHARGE D'ESPACE (SCLC).....	122
V.2	MESURES EXPERIMENTALES DE MOBILITE DE TROUS.....	124
VI	CONCLUSION.....	130
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	132
	CHAPITRE IV : MODELISATION MOLECULAIRE	135
I	INTRODUCTION.....	135
II	METHODES DE CALCULS	136
II.1	METHODES BASEES SUR LA DETERMINATION DE LA FONCTION D'ONDE (DITES «CLASSIQUES»).....	137
II.2	METHODES DFT.....	138
II.2.1	<i>Introduction</i>	<i>138</i>
II.2.2	<i>La fonctionnelle B3LYP.....</i>	<i>139</i>
II.2.3	<i>La fonctionnelle M05-2X.....</i>	<i>140</i>
II.2.4	<i>Méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT).....</i>	<i>140</i>
III	BASES D'ORBITALES ATOMIQUES.....	141
III.1	BASE 6-31G.....	142
IV	PROPRIETES DE TRANSFERT DE CHARGES.....	143
IV.1	INTRODUCTION	143
IV.2	APPROCHE CHOISIE	144
IV.3	METHODES DE CALCUL DES PARAMETRES λ_I ET λ_S	145
V	PROCEDURE GENERALE DE CALCUL THEORIQUE	146
VI	RESULTATS OBTENUS PAR B3LYP ET M05-2X.....	148
VI.1	ANALYSE DE STRUCTURES ELECTRONIQUES (HOMO/LUMO).....	148
VI.1.1	<i>Géométries optimisées</i>	<i>149</i>
VI.1.2	<i>Valeurs des orbitales HOMO et LUMO</i>	<i>150</i>
VI.1.3	<i>Calculs de spectres UV-Visible</i>	<i>153</i>
VII	COMPARAISON THEORIE/EXPERIENCE	155
VII.1	COMPARAISON DES VALEURS HOMO/LUMO	155
VII.2	COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES OPTIQUES (λ_{MAX} , GAP OPTIQUE...)	156
VIII	COMPARAISON DE QUELQUES PROPRIETES DE TRANSFERT DE TROUS.....	158
VIII.1	CALCULS THEORIQUES	158
VIII.2	COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES DE MOBILITE DE TROUS	161
IX	CONCLUSION.....	163
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	165
	CHAPITRE V : REALISATION ET CARACTERISATION DES DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES SENSIBILISES A BASE DE MOLECULES π-CONJUGUEES	168

I	INTRODUCTION	168
II	REALISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE TiO₂ SENSIBILISE	169
II.1	CONCEPTION GENERALE DES CELLULES.....	169
II.2	GRAVURE CHIMIQUE DU SUBSTRAT D'OXYDE D'ETAIN DOPE FLUOR (SnO ₂ : F)	170
II.3	DEPOT DE LA COUCHE DE DIOXYDE DE TITANE DENSE PAR SPRAY PYROLYSE	171
II.4	DEPOT DE LA COUCHE DE DIOXYDE DE TITANE POREUX PAR SPIN-COATING	172
II.5	TRAITEMENT AU TETRACHLORURE DE TITANE	173
II.6	DEPOT DU COLORANT PHOTOSENSIBILISATEUR.....	173
II.7	INCORPORATION DES MATERIAUX TRANSPORTEURS DE TROUS	174
II.8	DEPOT DE LA CATHODE (OR)	176
III	CARACTERISATIONS DES DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE MOLECULES π-CONJUGUEES	176
III.1	CARACTERISATIONS DES CELLULES REALISEES AVEC LES MOLECULES TPA/TH/TTH-C ₉ H ₁₉	177
III.2	EFFET DU TEMPS D'AGITATION POUR LE COMPOSE M5	178
III.3	EFFET DU RECUIT POUR LE COMPOSE M5.....	184
IV	ETUDES DU REMPLISSAGE DES PORES DE TiO₂.....	186
IV.1	SITUATION DE L'ETUDE DE REMPLISSAGE EN PROFONDEUR DES PORES DE TiO ₂	187
IV.2	SITUATION DE L'ETUDE DU TAUX DE REMPLISSAGE DES PORES DE TiO ₂	188
IV.3	METHODE DE CALCUL DU TAUX DE REMPLISSAGE	188
IV.4	TAUX DE REMPLISSAGE POUR LES COMPOSES TPA/TH/TTH-C ₉ H ₁₉	191
V	CONCLUSION.....	194
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	195
	CONCLUSION GENERALE.....	198
	PARTIE EXPERIMENTALE	204
I	INSTRUMENTATIONS.....	204
I.1	TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES.....	204
I.2	TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	204
I.3	TECHNIQUES THERMIQUES	205
I.4	AUTRES TECHNIQUES	206
II	REACTIFS	207
III	SYNTHESE DES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS A BASE DE TPA/TH/TTH(C₉H₁₉)	209
IV	SYNTHESE DES MOLECULES FINALES (1) ET (2) SANS CHAÎNE ALKYLE.....	224
V	SYNTHESE DES MOLECULES FINALES (M1-M5) AVEC CHAÎNE ALKYLE (C₉H₁₉).....	226
VI	SYNTHESES DES DIFFERENTS COMPOSANTS D'UN DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE.....	234
VII	CONCEPTION D'UN DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE SENSIBILISE.....	235
VIII	PREPARATION DES CELLULES POUR L'ETUDE DU REMPLISSAGE	237
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	239

ANNEXE : SPECTRE D'ABSORPTION THEORIQUE POUR M1, M3, M4	241
---	-----

Liste des abréviations

- AM** : Masse d'air (Air Mass)
- ATG** : Analyse thermogravimétrique
- CCM** : Chromatographie sur couche mince
- CT** : Transfert de charges
- D / A** : Donneur / Accepteur
- D102** : Acide 2-((E)-5-((1,2,3,3a,4,8b-hexahydro-4-(4-(2,2-diphénylviny)phényl)cyclopenta[b]indol-7-yl)méthylène)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)acétique.
- DFT** : Théorie de la fonctionnelle de la densité
- DSC** : Calorimétrie différentielle à balayage
- DSSC** : Cellules solaires sensibilisées (Dye-Sensitized Solar Cells)
- E_g** : Gap énergétique
- E_g^{ec}** : Ecart énergétique par électrochimie
- E_g^{opt}** : Ecart énergétique ou gap optique
- E_{HOMO}** : Niveau énergétique de l'orbitale HOMO
- E_{LUMO}** : Niveau énergétique de l'orbitale LUMO
- E^{ox} onset** : Potentiel du seuil d'oxydation
- E^{red} onset** : Potentiel du seuil de réduction
- EP** : Ether de pétrole
- EQE** : Rendement quantique externe
- Fc/Fc⁺** : Couple redox ferrocène/ferricénium
- FF** : Facteur de forme
- FTO** : Dioxyde d'étain dopé fluor
- HF** : Hartree-Fock
- HOMO** : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (Highest Occupied Molecular Orbital)
- I_{cc}** : Courant en court-circuit
- IPCE** : Rendement de conversion de photon incident en courant (Incident Photon to Current Efficiency)
- ITO** : Oxyde d'étain et d'indium (In₂O₃)₉₀(SnO₂)₁₀ (Indium Tin Oxide)
- I(V)** : Courant - Tension

J_{cc} : Densité de courant en court circuit

J(V) : Densité de courant - Tension

k_{HT} : Taux de transfert de trous

LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse vacante (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

P_{max} : puissance maximale

Pd(PPh₃)₄ : Tétrakis(triphénylphosphine) Palladium (0)

Pd(PPh₃)₂ Cl₂ : Dichlorobis(triphénylphosphine)palladium (II)

Pf : Point de fusion

Rf = Rapport frontal

R_s : Résistance Série

R_{sh} : Résistance Shunt

SCLC : Régime de courant limité par la charge d'espace (ou space-charge limited current)

(SnO₂ : F) : Dioxyde d'étain dopé fluor

Spiro-OMeTAD : 2,2',7,7'-tétrakis(*N,N*-diméthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène

ssDSSC : Cellules solaires hybrides sensibilisées « tout solide » (solid-state Dye-Sensitized Solar Cells)

TBAF : Fluorure de tétra-*n*-butylammonium

TBP : 4-tert-butylpyridine

TCO : Transparent conductive oxide

TD-DFT : Méthode DFT dépendante du temps (Time-Dependent Density Functional Theory)

T_d : Température de dégradation

T_g : Température de transition vitreuse

Th : Thiophène

Th-MeBu₃ : 2-(triméthylstannyl)thiophène

Th-SnBu₃ : 2-(tributylstannyl)thiophène

TPA : Triphénylamine

TPA-B : Tris{4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane)phényl}amine

TPA-Br : Tris(4-bromophényl)amine

TPA-Th-B : Tris{4-(5-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)thiophèn-2-yl)phényl}amine

TPA-Th-Br : Tris (4-(5-bromothiophène-2-yl)phényl)amine

TPA-Th-Th : Tris (4-(5-(thiophèn-2-yl)thiophèn-2-yl)phényl)amine

TPA-Th-Th-TTh-C₉H₁₉ : Tris(4-(5-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine

TPA-Th-TTh : Tris(4-(5-thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine

TPA-Th-TTh-C₉H₁₉-Th : Tris(4-(5-(3-nonyl-2-(thiophène-2-yl)thiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine

TPA-TTh : Tris(4-thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-yl)phényl)amine

TPA-TTh-Th : Tris(4-(2-thiophène-2-yl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-5-yl)phényl)amine

TTh : Thiéno[3,2-*b*]thiophène

TTh-Br : 2-Bromo thiéno[3,2-*b*]thiophène

TTh-C₉H₁₉ : 3-Nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène

VM : Verre moléculaire

V_{oc} : Tension en circuit ouvert

δ : Déplacement chimique

ΔE_{H-L} : Gap entre les orbitales HOMO/LUMO

ε_y : γ = 0 : Permittivité du vide ; **γ = r** : Perméabilité diélectrique relative d'un matériau

Φ_e : Eclairement incident

λ_x : x = max : Le maximum d'absorption ; **x = onset** : Le seuil du pic d'absorption ; **x = i** :

Energie de réorganisation interne d'un composé ; **x = s** : Contribution moyenne de l'énergie de polarisation d'un milieu environnant.

μ : Mobilité

η : Rendement de conversion énergétique

v : Nombre d'ondes

ρ : Densité électronique

ξ : Un exposant numérique

Liste des figures

Figure I.1 : Structure chimique de l'érythrosine.	27
Figure I.2 : Description de l'incidence solaire sur la terre.....	28
Figure I.3 : Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM0 ; au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1 ; avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM1,5.	29
Figure I.4 : Courbe caractéristique I(V) d'une cellule dans le noir et sous éclairage.	30
Figure I.5 : Circuit équivalent d'un dispositif photovoltaïque.....	32
Figure I.6 : Processus mis en jeu lors de l'effet photovoltaïque.	33
Figure I.7 : Structure d'une DSSC d'après Grätzel [24].	36
Figure I.8 : Structure d'un dispositif photovoltaïque hybride sensibilisé « tout solide » (ssDSSC).	38
Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire hybride à colorant.....	39
Figure I.10 : Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane.	41
Figure I.11 : (a) nanobatonnets de TiO ₂ ; (b) nanofils de TiO ₂ ; (c) nanotubes de TiO ₂ par microscopie à transmission.....	43
Figure I.12 : Chimisorption du colorant avec le dioxyde de titane.	45
Figure I.13 : Absorbance de quelques colorants à base de ruthénium.	46
Figure I.14 : Structures chimiques de quelques colorants à base de ruthénium.	47
Figure I.15 : Quelques sensibilisateurs à base de porphyrines et phtalocyanines.	48
Figure I.16 : Illustration de la structure générale des sensibilisateurs organiques pour ssDSSC.	49
Figure I.17 : Motifs de base de colorants organiques.....	50
Figure I.18 : Structure chimique du colorant organique à base d'indoline (D102).	51
Figure I.19 : Colorants à base de triphénylamine.	51
Figure I.20 : Exemples de colorants à base de TPA-modifié.	52
Figure I.21 : Exemples de matériaux organiques de types « p ».	53
Figure I.22 : Polymère à base de thiéno[3,2-b]thiophène et diketopyrrolopyrrole d'après McCulloch [101].	54
Figure I.23 : Premiers composés reconnus comme verres moléculaires.	56
Figure I.24 : Les différentes formes de verres moléculaires d'après Grazulevicius [114].	57
Figure I.25 : Niveau énergétique recherché des molécules π -conjuguées.....	58
Figure I.26 : Structures chimiques de quelques familles de verres moléculaires.....	59
Figure I.27 : Dérivés de 6,6'-di(N-diphénylamino)-9,9'-dialkyl-3,3'-bicarbazoles d'après Grazulevicius [124].	60
Figure I.28 : Verres moléculaires à base de carbazole d'après Bubiéne [126].	60
Figure I.29 : Principales caractéristiques du spiro-OMeTAD.	62
Figure I.30 : Voltampérogramme du spiro-OMeTAD dans le CH ₂ Cl ₂ avec du Fc/Fc ⁺ d'après Bach [130].	63

Figure II.1 : Structures chimiques des dérivés sans chaîne alkyle de la triphénylamine (TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh(2)).	73
Figure II.2 : Recouvrements orbitaux des différentes combinaisons de la triphénylamine.	74
Figure II.3 : Dérivés mis en jeu lors du couplage de Suzuki.	77
Figure II.4 : Dérivés mis en jeu lors du couplage de Stille.	78
Figure II.5 : Structures chimiques des cinq dérivés de la TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	90
Figure III.1 : Courbes d'ATG pour les dérivés de TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	104
Figure III.2 : Températures de dégradation des composés TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	104
Figure III.3 : Exemples de molécules à base de triphénylamine décrites dans la littérature d'après Zhang [1].	105
Figure III.4 : Courbe caractéristique d'une analyse thermique différentielle.	106
Figure III.5 : Thermogrammes respectifs des composés TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	107
Figure III.6 : Températures de transition vitreuse du spiro-OMeTAD et des composés M4 et M5.	108
Figure III.7 : Représentation de la longueur d'onde onset par mesure d'un spectre d'absorbance.	109
Figure III.8 : Courbes représentatives des coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde pour les composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2).	110
Figure III.9 : Courbes d'absorption des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2) à l'état solide.	111
Figure III.10 : Courbes représentatives des coefficients d'extinction molaire en fonction des longueurs d'ondes pour TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	112
Figure III.11 : Exemples des maxima d'absorption de molécules à base de TPA d'après Roncali [2].	113
Figure III.12 : Exemples des maxima d'absorption de molécules à base de TPA d'après Xu [4].	114
Figure III.13 : Exemples de colorants à base de triphénylamine d'après Xu [4].	115
Figure III.14 : Spectres d'absorption normalisés du dépôt solide pour les composés M1 à M5 et le colorant D102.	116
Figure III.15 : Voltampérogrammes des composés M1 à M5 dans une solution de TBAPF ₆ à 0,1M dans l'acétonitrile.	118
Figure III.16 : Comparaison des niveaux énergétiques des composés M1 à M5 par rapport au colorant (D102) et la référence (spiro-OMeTAD).	120
Figure III.17 : Niveaux d'énergie de la HOMO pour le colorant D102/composés M1 à M5/ Au.	121
Figure III.18 : Caractéristiques d'une courbe LogJ(LogV) d'un semi-conducteur sans pièges pour les mesures de mobilité de charges.	123

Figure III.19 : Caractéristiques d'une courbe LogJ(LogV) d'un semi-conducteur avec pièges pour les mesures de mobilité de charges.	123
Figure III.20 : Configuration énergétique visée des mesures de mobilité de trous pour les molécules TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	125
Figure III.21 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le spiro-OMeTAD.	126
Figure III.22 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé M1.	126
Figure III.23 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé M2.	127
Figure III.24 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé M3.	128
Figure III.25 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé M5.	129
Figure IV.1 : Objectifs de la modélisation moléculaire.	136
Figure IV.2 : Image représentative d'une gaussienne réelle et évaluée.	141
Figure IV.3 : Espace conformationnel vue en 2D avec des minimas locaux et un minimum global.	147
Figure IV.4 : Géométries optimisées par B3LYP (M05-2X)/6-31G* et les angles dièdres des composés M1 à M5 (à l'état neutre).	149
Figure IV.5 : Niveaux énergétiques (eV) des orbitales HOMO et LUMO des molécules M1 et M5 (obtenus par voltampérométrie cyclique / B3LYP / M05-2X et calculés avec la base 6-31+G*).	151
Figure IV.6: Représentation des orbitales HOMO/LUMO des composés M1 à M5 (B3LYP/6-31+G*). Les cercles délimitent le noyau triphénylamine.	152
Figure IV.7 : Spectres UV-Visible des composés M2 et M5 calculés par TDB3LYP/6-31+G*. Les bandes d'absorption sont obtenues en considérant une demi-largeur de 0,333 eV à demi-hauteur des pics.	154
Figure IV.8 : Evolution Théorie / Voltampérométrie cyclique des gaps pour les composés M1 à M5.	156
Figure IV.9 : Géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31G* et les angles dièdres entre cycles voisins des composés M1 à M5 à l'état cationique (à l'état neutre).	159
Figure V.1 : Etapes d'hydrolyse et de condensation de l'isopropoxyde de titane.	171
Figure V.2 : Schéma du dépôt de la couche active de dioxyde de titane par spin-coating. ...	172
Figure V.3 : Recuit à différentes températures du TiO ₂ poreux.	173
Figure V.4 : Structure chimique du colorant organique à base d'indoline D102.	174
Figure V.5 : Structure chimique des molécules synthétisées M1 à M5 à base de triphénylamine.	175
Figure V.6 : Construction d'une cellule photovoltaïque hybride sensibilisée.	176

Figure V.7 : Courbes J(V) caractéristiques du composé M5 sous deux et sept jours d'agitation.	179
Figure V.8 : Courbes d'absorption des cellules avec spiro-OMeTAD/D102 et composé M5/D102.	181
Figure V.9 : Courbes J(V) caractéristiques du spiro-OMeTAD et du composé M5.	183
Figure V.10 : Courbes J(V) caractéristiques du composé M5 sans et avec recuit (60°C, 15 minutes).	184
Figure V.11 : Courbes caractéristiques du composé M5 avant et après vieillissement pendant un an.	185
Figure V.12 : Remplissage du matériau transporteur de trous par spin-coating.	187
Figure V.13 : Courbe typique ATG lors d'une étude insertion d'un matériau conducteur de trous dans les pores de dioxyde de titane.	190
Figure V.14 : Courbes thermiques de dégradation pour les produits D102 ; Spiro-OMeTAD et M5.	192

Liste des schémas

Schéma II.1 : Schéma de la rétro-synthèse des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2).	75
Schéma II.2 : Mécanisme général des couplages de Stille ou de Suzuki.....	76
Schéma II.3 : Synthèse du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène (7).	79
Schéma II.4 : Mécanisme réactionnel de la cyclisation pour obtenir le composé 5.....	80
Schéma II.5 : Synthèse de la tris (4-(5-bromothiophèn-2-yl)phényl)amine (11).	81
Schéma II.6 : Synthèse de la tris{4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2] dioxaborolane)phényl}amine (12).	82
Schéma II.7 : Mécanisme réactionnel de la réaction de boration de la triphénylamine.....	82
Schéma II.8 : Voies de synthèse des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2) par le couplage de Stille.	83
Schéma II.9 : Voies de synthèse par le couplage de Suzuki des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2).	84
Schéma II.10: Mono ou poly-bromation du thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène (7).....	85
Schéma II.11 : Voies de Synthèse par couplage de Stille des composés 1 et 2 avec le thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène-Si(<i>i</i> Pr) ₃	87
Schéma II.12 : Synthèse du 3-Nonylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène (21).	91
Schéma II.13 : Mono-Bromation du 3-nonylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	92
Schéma II.14 : Stannylation <i>in situ</i> du 3-nonylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	93
Schéma II.15 : Voies de synthèse des composés M1-M5 à base de triphénylamine.	94
Schéma II.16 : Synthèse de la tris(4-(5(5-bromothiophèn-2-yl)thiophèn-2-yl)phényl)amine (25).	96
Schéma II.17 : Synthèse de la tris(4-(5-(3-nonyl-2-(thiophèn-2-yl)thiéno[3,2- <i>b</i>]thiophèn-5-yl)thiophèn-2-yl)phényl) amine (M5).....	97
 Schéma IV.1 : Représentation les énergies potentielles de l'espèce neutre (M) et cationique (M ⁺) et du principe utilisé pour les calculs de l'énergie de réorganisation λ_i	145
Schéma IV. 2 : Procédure générale pour les calculs des composés à base de TPA.	147
 Schéma V.1 : Concept d'une cellule photovoltaïque hybride sensibilisée « tout solide » (ssDSSC).	170

Liste des tableaux

Tableau III.1 : Caractéristiques optiques de TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2) en solution (chloroforme) et à l'état solide.	111
Tableau III.2 : Effet de la conjugaison sur le déplacement des maxima d'absorption d'après Matzger [3].	114
Tableau III.3 : Caractéristiques optiques de TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5) en solution (chloroforme) et à l'état solide.	115
Tableau III.4 : Les potentiels d'oxydation (réduction) et les niveaux énergétiques de la HOMO (LUMO) des composés M1 à M5 (vs Fc/Fc ⁺).	119
Tableau III.5 : Caractéristiques des composés utilisés pour les mesures de mobilité de trous.	125
Tableau III.6 : Récapitulatif des valeurs de mobilité de trous obtenues pour le spiro-OMeTAD et les composés TPA/Th/TTh-C ₉ H ₁₉ (M1 à M5).	129
Tableau IV.1 : ^a Energie de transition (eV) S ₀ →S ₁ avec TD-B3LYP/6-31+G*. ^b Force de l'oscillateur avec TD-B3LYP (absolue et relative).	154
Tableau IV.2 : Energie HOMO et LUMO et E _g (eV) des composés M1 à M5 obtenus par Théorie/Expérience.	155
Tableau IV.3 : ^a Energie de transition S ₀ →S ₁ (eV) avec TD-B3LYP/6-31+G*. ^b Valeurs absolues et relatives de force d'oscillateur calculées avec TD-B3LYP. ^c Coefficient d'extinction molaire ε (expérience) dans le chloroforme (1,0 x 10 ⁻⁵ M).	157
Tableau IV.4 : Différentes valeurs λ _s ; λ _i et k _{HT} pour les molécules π-conjuguées M1 à M5 avec B3LYP/6-31G* ; ^a (Extraites de la publication Metri, N.; Goubard, F.; Chevrot, C.; Sini, G. <i>J. Phys. Chem. C</i> « soumis »).....	158
Tableau IV.5 : Comparaison des valeurs de mobilité de trous pour M1 à M5 entre la théorie (λ _i , k _{HT}) et l'expérience (SCLC).....	161
Tableau V.1 : Caractérisations d'une série de cellules à base des composés M1 à M5 (2 jours d'agitation).	177
Tableau V.2 : Caractéristiques des cellules en changeant le temps d'agitation avec Spiro-OMeTAD et M5.....	179
Tableau V.3 : Caractéristiques des cellules avec le Spiro-OMeTAD et le composé M5 avec effet du recuit.....	184
Tableau V.4 : Caractéristiques de vieillissement des cellules avec le composé M5.....	186
Tableau V.5 : Pourcentage de perte de masse X obtenu par ATG pour le colorant D102, le spiro-OMeTAD et le composé M5.....	193

Remerciements

Je voudrais remercier Madame Christine Dagron-Lartigau pour avoir accepté d'être présidente du jury de ma thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Alain Igau et Monsieur Bernard Ratier pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et d'avoir jugé mon travail ainsi que Johann Bouclé pour avoir accepté d'être membre du jury.

J'adresse mes remerciements au Professeur Frédéric Vidal, au Professeur Odile Fichet et au Professeur Dominique Teyssié, directeurs du *Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces (LPPI)*, pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie particulièrement Monsieur Fabrice Goubard et Monsieur Claude Chevrot, pour avoir dirigé ma thèse. Je tiens à remercier aussi mes différents encadrants : Cédric Plesse (papounet !), Layla Beouch (Lili), Pierre-Henri Aubert, Xavier Sallenave, dans leurs domaines respectifs.

Je voudrais bien évidemment remercier très sincèrement Gjergji Sini pour m'avoir encadré, pour la modélisation moléculaire, tout le long de ma thèse. Je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et pour m'avoir apporté toute son énergie et son dynamisme pour faire de la recherche théorique (qu'il puise certainement dans le sens intuitif et contre-intuitif des calculs effectués...). Toutes ces qualités ainsi que son savoir ont fortement contribué à la réalisation de ce travail. Ces trois années ont été plus qu'enrichissantes.

J'adresse ensuite mes remerciements, une fois de plus, à Johann Bouclé et au doctorant Hussein Melhem (MINACOM, XLIM-Université de Limoges) pour l'agréable collaboration qu'on a pu partager. Je voudrais les remercier pour leur disponibilité, leur accueil et leur bonne humeur.

Je remercie les Professeurs Evelyne Chelain et Nathalie Lensen pour leur aide précieuse dans le domaine de la chimie organique et pour leur disponibilité, leur bonne humeur et « la famille d'apotion » qu'elles ont pu me donner !

Je remercie également certains permanents du LPPI pour les échanges scientifiques, leur humour, leurs blagues tout le long de mes trois ans. Je pense spécialement à Linda Chikh, Severine Alfonsi, Philippe Bannet et Isabelle Fabre-Franck.

J'associe mes remerciements aux doctorants du LPPI (ou les Jeun's comme je les appelle : Sarah (oui le bureau des conseils est toujours ouvert et n'hésite surtout pas à

venir), Soso (merci pour les services rendus...), Lolo B. (ton photoblanchissement est une cause directe de mes molécules car, à force d'être dans le noir dans notre salle du laboratoire, tu ne reconnaissais plus la lumière du jour), Lolo G. (Ah les parties de pétanque que tu as perdues), Nico, Bruno, Ali, Flo (et ta bonne humeur et pour tes blagues) et tous les autres....

Je n'oublierais pas les anciens doctorants du LPPI, ERMEECE ou SOSCO qui sont devenus des Docteurs : Virginie (ou VD), Sub (la force soit avec Toi), Ben, Jo (mon premier encadrant de stage), Pierre, Céline (les discussions sur...), Julien (les assoc, les DUC), Hodney (qu'est-ce qu'ils t'ont encore fait ?)...

Merci aux ATER, Post-Doc (Ibtissem, Stéphanie) avec lesquels j'ai partagé ces trois années. Merci aux membres (chercheurs, doctorants, techniciens, préparatrices, secrétaires) du département de chimie ...

Après, je tiens à remercier Sanae Abrakhi, doctorante au LPPI, pour les trois années en étant une collègue de bureau, un soutien et ma voisine adorée.

Rukshala ou Ruky, merci pour les moments agréables, merci pour « les » coup de main donnés, les fou-rires dans le bureau, les pauses café (après 18h). Merci aussi pour ton aide pour tu sais quoi, ça m'a beaucoup avancé ! Merci d'avoir été une fille géniale et surtout une amie très chère.

Dr. Gwen, grand merci pour TOUT, pour les bons moments et tes services rendus. Et surtout, pour les passages LPPI_SOSCO ...

Dr. Charf, un grand grand MERCI pour tout : les échanges scientifiques, pour le THF distillé, pour ton aide pendant la rédaction, pour les sorties, pour ta bonne humeur et ton calme admirable. Merci cher AMI pour les conseils tout le long....

Je n'oublie pas mes amis : Dr. Fadi, Dr. Nathalie, Mathilde, Pierre, Sandrine, Stéphane, Titi, Lucie, Anastasia, Wissam, Darine, Audrey...

Surtout ma meilleure amie, Fanny : Merci pour ton soutien, tes conseils, ton aide si précieuse durant les dix années et plus particulièrement ces trois dernières. Tu as su trouver les mots pour me soutenir pendant ma thèse (qui n'a pas été de tout repos entre les administrations, les problèmes de santé...), pour tes encouragements et les coups de fil assez constructifs...

Enfin, je remercie ma famille (mon père, ma mère, Joujou, Anwar, May), mes tantes adorées (Sousou, Rose, Hanné). Une famille qui a supporté une séparation durant dix

longues années (LIBAN-FRANCE) et qui m'a soutenu dans mon projet de recherche, qui m'a encouragée même si les circonstances ont été souvent difficiles. Tant de sacrifices, que ce soit d'un côté ou de l'autre, ont été réalisés... Merci, thanks et Choukran Ktir for all of you!

Be yourself & be free. Love who you are & not what others want you to be

Life is too short to stress yourself with people who don't even deserve to be an issue in your life

Introduction générale

Introduction générale

La recherche de sources d'énergies renouvelables et non-polluantes constitue un des enjeux technologiques majeurs du XXI^{ème} siècle étant donné l'épuisement progressif des réserves des énergies fossiles, les problèmes environnementaux croissants liés à l'utilisation de ces énergies et l'augmentation des coûts d'exploitation. Les nouvelles sources d'énergie renouvelable, qui semblerait ainsi être une alternative aux énergies fossiles, représentent donc un intérêt au plan politique, économique ou environnemental. On estime que l'énergie solaire reçue par la terre représente 10 000 fois la consommation énergétique mondiale actuelle. La conversion de cette énergie solaire en énergie électrique constitue donc une solution attrayante et pourrait permettre, à terme, de résoudre en grande partie les problèmes énergétiques de la planète.

Les laboratoires Bell ont fabriqué, dans les années 1950, les premières cellules photovoltaïques (PV) à base de semi-conducteur inorganique en silicium dont le rendement de conversion énergétique était de l'ordre de 5%. En 1958, le premier satellite américain Vanguard I fut équipé d'une alimentation photovoltaïque. A ce jour, d'importantes améliorations dans le protocole de fabrication ont entraîné une augmentation remarquable des rendements de conversion de l'énergie, atteignant 30%. Malgré ces progrès, la réalisation de cellules solaires constitue encore un challenge. En effet, l'utilisation des cellules les plus performantes à base de silicium monocristallin reste essentiellement limitée à l'industrie aérospatiale [1] de part leur coût de fabrication élevé. En outre, la conception de ces cellules inorganiques a imposé l'utilisation de matières premières de haute pureté et des procédés de production très sophistiqués.

De même, les modules commercialisés à base de silicium polycristallin dont les rendements varient de 12 à 16% présentent un coût variable en fonction de l'application désirée, coût restant souvent élevé pour une utilisation "grand-public".

Une des alternatives est de réaliser des dispositifs photovoltaïques hybrides. Ces dispositifs consistent en l'utilisation de colorants photosensibilisateurs à base de complexes de coordination (par exemple du ruthénium) ou de composés organiques. La Figure 1 représente la structure générale d'une cellule photovoltaïque hybride.

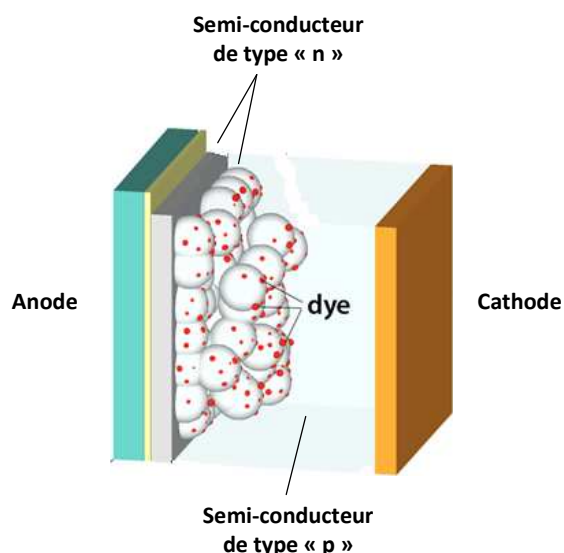


Figure 1 : Structure générale d'une cellule photovoltaïque hybride.

Les colorants utilisés, fortement absorbants dans le visible, sont à l'interface entre (i) un semi-conducteur nanoporeux large bande de type « n » (transporteur d'électrons), typiquement des particules colloïdales de dioxyde de titane (TiO_2), et (ii) un semi-conducteur de type « p » nommé aussi HTM (transporteur de lacunes ou de « trous »). Ces deux matériaux permettent de générer des photo-courants en transportant respectivement les charges négatives et positives vers chacune des électrodes. En 1991, les premières cellules photoélectrochimiques ou « Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC) » ont été élaborées par O'Regan et Grätzel [2].

Les premiers dispositifs font intervenir des solutions électrolytiques avec des couples redox (de type p) comme l'électrolyte liquide à base du couple redox iodure / triiodure ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$). Leur mise en œuvre fait appel à des technologies relativement simples. Les rendements obtenus en laboratoire sont de 11% [3] et commercialement de 3% à 5%. Néanmoins, ces dispositifs présentent quelques inconvénients dus à l'évaporation du solvant et aux risques de fuites de l'électrolyte liquide de la cellule.

De nombreuses recherches ont eu pour but de proposer des solutions à ces problèmes. Le développement de cellules hybrides « tout solide » semble être une alternative prometteuse. Cette dernière consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un matériau de type « p », conducteur de trous. Deux types de matériaux sont généralement décrits : les polymères conjugués comme le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) [4] et les

molécules organiques conjuguées telles que les molécules à base de triphénylamine (TPA) [5-6].

Au sein de cette seconde catégorie, s'est développée une famille de composés, appelée « verre moléculaire (VM) », de faible masse molaire et possédant une phase amorphe métastable au-dessus de la température ambiante. Leur utilisation présente de nombreux avantages :

- Une structure chimique bien définie (donc une masse molaire bien définie).
- Un matériau de petite taille par rapport aux polymères, aisément purifiable par sublimation ou par chromatographie sur gel de silice.
- Une structure amorphe permettant l'obtention d'une meilleure interface avec le dioxyde de titane sensibilisé par un colorant.

Le verre moléculaire le plus utilisé pour les cellules photovoltaïques sensibilisées est actuellement le 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-diméthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène (spiro-OMeTAD) avec lequel un rendement de 6% a récemment été obtenu [7].

Néanmoins, ces verres moléculaires présentent un défaut majeur dû à leur mobilité de trous relativement faible (10^{-4} cm²/V.s) [8]. Récemment, certaines études ont montré pourtant une remarquable amélioration de la mobilité des polymères comportant des noyaux thiophènes (Th) [6] et / ou thiénothiophènes (TTh) [9], mobilité qui peut atteindre 0,15 cm²/V.s.

L'objectif premier durant mes années de thèse a été d'élaborer de nouvelles molécules organiques conductrices de trous pour les dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés. Pour cela, nous avons décidé d'élaborer des molécules en forme « étoile » à base de triphénylamine comme noyau et une combinaison de motifs thiophènes et thiénothiophènes le long des branches. Les propriétés recherchées étaient l'obtention de composés avec des caractéristiques de verres moléculaires : amorphe à température ambiante, des mobilités aussi élevées que possible, une absence d'effet écran avec le colorant organique choisi et une adéquation énergétique des niveaux de la HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) avec celle d'un colorant donné.

Ce manuscrit comporte cinq parties :

Le premier chapitre est un état de l'art des différents matériaux constituant les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées orienté plus particulièrement sur les matériaux conducteurs de trous

Le deuxième chapitre décrit la synthèse des molécules π -conjuguées choisies en forme « étoile ». Ces molécules impliquent l'utilisation de la triphénylamine comme cœur et de divers motifs de thiophènes et thiénothiophènes en tant que branches. Je m'attacherai à présenter les différentes voies utilisées ainsi que les nombreuses modifications apportées sur ces molécules afin d'atteindre les propriétés recherchées.

Le troisième chapitre concerne la caractérisation des propriétés thermiques, optiques et électroniques des molécules synthétisées. En effet la température de transition vitreuse (T_g), la longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), le coefficient d'extinction molaire (ϵ), les niveaux énergétiques des HOMO et LUMO ainsi que la mobilité (μ) sont des paramètres importants pour la caractérisation de ces molécules en vue d'une application photovoltaïque.

Le quatrième chapitre aborde l'étude détaillée de la modélisation moléculaire pour ces composés. Grâce aux calculs théoriques effectués, leur structure spatiale et leurs propriétés électroniques ont été déterminées afin de prévoir l'efficacité de ces molécules dans les dispositifs photovoltaïques. Par exemple, pour une meilleure injection de trous à la cathode, le niveau énergétique de la HOMO des matériaux conducteurs de trous doit être légèrement supérieur à celui du colorant produisant ainsi un courant électrique.

Le dernier chapitre étudie l'utilisation de ces molécules dans les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées. La conception des dispositifs et leurs paramètres ont été effectués : le verre couvert d'une couche de dioxyde d'étain dopé fluor (FTO) comme anode, le dioxyde de titane nanoporeux comme semi-conducteur « n », un dérivé d'indoline (D102) comme colorant organique, les molécules π -conjuguées synthétisées comme matériau conducteur de trous (semi-conducteur p) et l'or comme cathode.

Références bibliographiques

-
- [1] Lkazmerski, L. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **1997**, 1, 71.
 - [2] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
 - [3] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.* **2004**, 164, 3.
 - [4] Coakley, K.M.; McGehee, M.D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 16, 3380.
 - [5] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1.
 - [6] Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O. ; Frère, P. ; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3459.
 - [7] Cai, N.; Moon, S. J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2011**, 11, 1452.
 - [8] Poplavskyy, D.; Nelson, J. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 341.
 - [9] Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1078.

Chapitre I :

Etat de l'art des différents matériaux constituant
les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART DES DIFFERENTS MATERIAUX CONSTITUANT LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES SENSIBILISEES	27
I EFFET PHOTOVOLTAÏQUE	27
I.1 GENERALITES	27
I.2 PARAMETRES PHOTOVOLTAÏQUES	28
I.2.1 <i>Le spectre solaire</i>	28
I.2.2 <i>Paramètres issus d'une courbe I(V)</i>	29
I.2.3 <i>Circuit équivalent</i>	32
II TYPES DE CELLULES SOLAIRES A COLORANT	33
II.1 CELLULES SOLAIRES SENSIBILISEES INORGANIQUES	34
II.2 CELLULES SOLAIRES HYBRIDES SENSIBILISEES	35
III PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE.....	37
III.1 STRUCTURE D'UNE CELLULE SOLAIRE A BASE DE TiO_2 SENSIBILISE « TOUT SOLIDE » (ssDSSC).....	37
III.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT	39
IV CONSTRUCTION D'UNE SSDSSC.....	40
IV.1 VERRE CONDUCTEUR POUR L'ANODE.....	40
IV.2 COUCHE DE DIOXYDE DE TITANE (TiO_2)	40
IV.2.1 <i>Dioxyde de titane dense</i>	42
IV.2.2 <i>Dioxyde de titane nanoporeux</i>	43
IV.2.3 <i>Dioxyde de titane nanostructuré</i>	43
IV.2.4 <i>Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl_4)</i>	43
IV.3 COLORANTS PHOTOSENSIBILISATEURS POUR DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES	44
IV.3.1 <i>Les complexes métalliques</i>	45
IV.3.2 <i>Les porphyrines et phtalocyanines</i>	48
IV.3.3 <i>Colorants organiques</i>	49
IV.4 MATERIAUX CONDUCTEURS DE TROUS POUR LES SSDSSCs	52
IV.4.1 <i>Polymères conducteurs</i>	53
IV.4.2 <i>Les molécules π-conjuguées</i>	54
IV.5 ADDITIFS	55
IV.6 INTERFACE CONDUCTEUR DE TROUS/CATHODE	55
V VERRES MOLECULAIRES UTILISES DANS UNE SSDSSC.....	56
V.1 INTRODUCTION	56
V.1.1 <i>Propriétés requises</i>	57
V.1.2 <i>Verres moléculaires pour les cellules ssDSSCs</i>	58
V.1.3 <i>Verres Moléculaires à base de spirobifluoréne</i>	61
VI CONCLUSION.....	63
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	65

Chapitre I : Etat de l'art des différents matériaux constituant les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées

Le but de ce chapitre est de donner un descriptif aussi vaste que possible des matériaux et des concepts de cellules solaires à oxyde de titane sensibilisé étudiés à ce jour, leurs avantages, inconvénients et leurs potentiels de conversion énergétique. Tout d'abord, un point de vue général sur les caractéristiques des cellules photovoltaïques sera donné.

I Effet photovoltaïque

I.1 Généralités

La découverte de l'effet photovoltaïque est attribuée à Antoine Becquerel en 1839. Il a été le premier à mettre en évidence l'existence d'un photo-courant quand une électrode de platine recouverte de bromure ou de chlorure d'argent est illuminée en solution aqueuse [1]. A la fin du XIX^{ème} siècle, Moser [2] a été le premier à montrer l'effet d'un colorant dans les cellules photovoltaïques en observant les systèmes photoélectrochimiques où il a décrit une augmentation significative de la tension lors de l'ajout d'un colorant comme l'érythrosine (Figure I.1) à l'électrolyte.

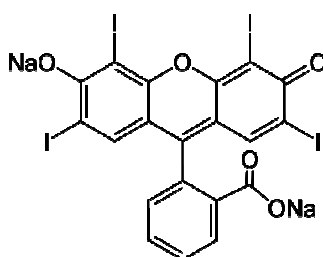


Figure I.1 : Structure chimique de l'érythrosine.

Par la suite, Pochettino en 1906 [3] et Volmer en 1913 [4] ont montré une augmentation de la photoconductivité dans un dispositif à base d'anthracène. En 1988, l'importance de l'hétérojonction « solide » dans une cellule a été démontrée par l'équipe de Tennakone [5]. Ces hétérojonctions, de faible porosité, sont constituées de semi-conducteur inorganique de type dioxyde de titane (TiO_2) et de thiocyanate de cuivre (CuSCN).

Malheureusement Les premiers résultats furent très faibles en raison de la porosité de la jonction.

Afin de remédier au problème de jonctions dans les cellules réalisées par Tennakone, des approches alternatives ont été mises au point en utilisant des semi-conducteurs inorganiques ou organiques à large bande interdite.

I.2 Paramètres photovoltaïques

I.2.1 Le spectre solaire

En traversant les différentes couches de l'atmosphère, les longueurs d'onde (λ) du spectre solaire sont absorbées par des composants comme l'ozone (absorption des rayons ultra-violet UV) ou la vapeur d'eau (infrarouge IR). Pour tenir compte de la distance traversée par les rayons, il est nécessaire d'introduire une notion de masse d'air (AM) (Figure I.2). Elle correspond à la longueur relative du parcours à travers l'atmosphère terrestre traversée par le rayonnement solaire direct. La masse d'air est exprimée comme un multiple du trajet parcouru en un point au niveau de la mer, le soleil étant directement à l'aplomb [6].

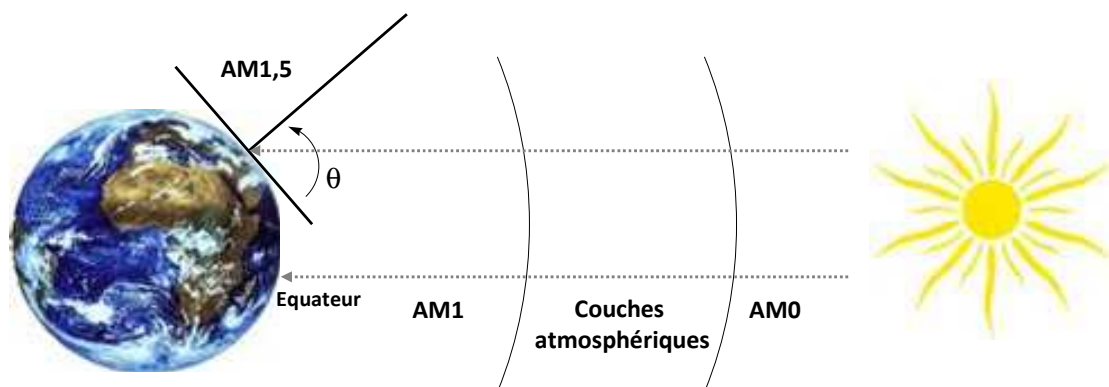


Figure I.2 : Description de l'incidence solaire sur la terre.

En chaque point, la valeur de la masse d'air est donnée par la relation suivante :

$$AM = \frac{P}{P_0} \times \frac{1}{\sin \theta}$$

P est la pression totale de l'air et $P_0 = 1,013.10^5$ Pa. θ est l'élévation solaire c'est-à-dire l'angle en radians entre le rayonnement solaire direct et le plan horizontal. Le spectre solaire AM0 correspond à un éclairement solaire hors atmosphère. Ce spectre est très proche de celui relatif au corps noir à 5760K, température estimée de la surface du soleil. AM1 est obtenue pour un ciel sans nuage avec le soleil à l'aplomb et une pression P_0 de $1,013.10^5$ Pa. Les conditions normales de mesures imposent un éclairement de 100mW.cm^{-2} avec une masse d'air AM1,5 pour laquelle la surface réceptrice est définie comme un plan incliné de 37° par rapport à l'équateur [7].

L'éclairement solaire se compose de 5% de lumière ultraviolette, de 43% de lumière visible et de 52% de lumière infrarouge [8]. L'éclairement maximal se situe entre 450 nm et 700 nm (Figure I.3).

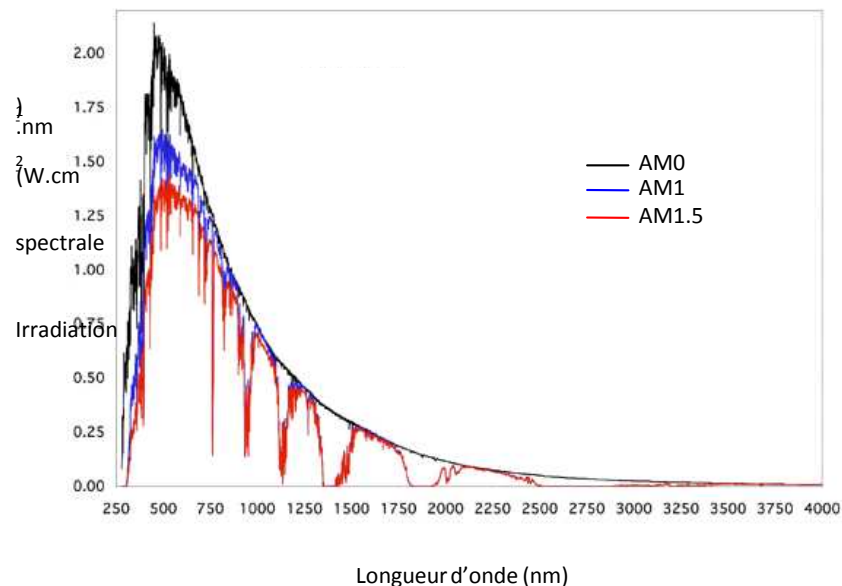


Figure I.3 : Représentation du spectre solaire, hors atmosphère AM0 ; au niveau de la mer avec le soleil au zénith AM1 ; avec le soleil à 37° par rapport à l'équateur AM1,5.

I.2.2 Paramètres issus d'une courbe $I(V)$

Les différents paramètres impliqués dans la conversion de l'énergie solaire en électricité peuvent être déduits des caractéristiques d'une courbe courant (tension) $\{I(V)\}$. L'allure caractéristique des courbes $I(V)$ d'une cellule dans le noir et sous éclairement est représentée dans la Figure I.4 :

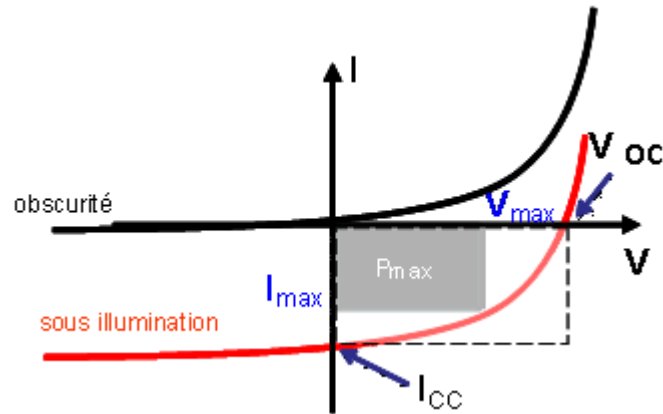


Figure I.4 : Courbe caractéristique $I(V)$ d'une cellule dans le noir et sous éclairage.

La courbe noire représente le comportement $I(V)$ de la cellule dans le noir. L'augmentation exponentielle de la densité de courant en fonction de la tension représente le comportement typique d'une diode [9]. La courbe rouge représente la cellule sous illumination. Cette dernière est décalée vers le bas et permet de déduire divers paramètres tels que :

- Le courant de court-circuit I_{cc} ou I_{sc} (Short Circuit), relevé à l'intersection de la courbe sous éclairage avec l'axe des ordonnées. Il représente le courant maximal que peut débiter la cellule solaire sous une puissance donnée d'illumination. Le courant de court-circuit donne une information sur l'efficacité de la séparation des charges et de leur mobilité.
- La tension de circuit ouvert V_{oc} , relevée à l'intersection de la courbe sous éclairage avec l'axe des abscisses. C'est la tension maximale atteinte par une cellule sous éclairage. Ce paramètre varie peu avec l'éclairage, il est mesuré en reliant la cellule solaire à un voltmètre. Elle dépend essentiellement de la différence des travaux de sortie des électrodes [10-11] et de celle entre le niveau d'HOMO donneur et LUMO accepteur [12].
- La puissance maximale P_{max} est le produit de la tension maximale (V_{max}) et du courant maximal (I_{max}). Elle correspond à la puissance maximale pouvant être délivrée par une cellule photovoltaïque.

$$P_{max} = V_{max} \cdot I_{max}$$

- Le facteur de forme (FF) est le rapport de la surface du rectangle gris ($P_{\max}$) sur le produit de la V_{OC} et I_{CC} :

$$FF = \frac{V_{\max} \cdot I_{\max}}{V_{CO} \cdot I_{CC}}$$

FF donne donc une mesure de la qualité de la courbe $I(V)$ caractéristique de la cellule solaire. Ses valeurs limites sont comprises entre 25% (comportement ohmique de la cellule) et 100% (comportement rectifiant) [13].

- Le rendement quantique externe EQE, appelé aussi IPCE (Incident Photon to Current conversion Efficiency) est le nombre d'électrons générés par photon incident. Ce rendement prend en considération les photons réfléchis et transmis. Cette valeur est donnée par la relation :

$$IPCE = \frac{h \cdot c}{e} \times \frac{I_{cc}}{G \cdot \lambda} \quad \Rightarrow \quad IPCE = 1,24 \times \frac{I_{cc}}{G \cdot \lambda}$$

avec G ($W.cm^{-2}$) l'éclairement reçu par l'échantillon, λ (nm) la longueur d'onde monochromatique, h (J.s) comme constante de Planck, c ($m.s^{-1}$) la vitesse de lumière, e (C) la charge électrique et I_{cc} en $A.cm^{-2}$.

- Le rendement de conversion η est un paramètre essentiel qui exprime l'efficacité de conversion d'une cellule photovoltaïque. Il est défini comme le rapport de puissance électrique maximale fournie par une cellule sur la puissance de l'éclairement incident Φ_e ($100 mW.cm^{-2}$) suivant la relation :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{\Phi_e}$$

Cette grandeur est très importante pour évaluer les performances d'un dispositif photovoltaïque. Dans une certaine mesure, elle peut être un des éléments majeurs afin de pouvoir comparer les cellules entre elles.

I.2.3 Circuit équivalent

Le circuit équivalent généralement employé pour décrire le comportement électrique des dispositifs photovoltaïques est représenté dans la Figure I.5. Les mécanismes de perte étant fondamentalement les mêmes pour les piles solaires organiques et inorganiques [14-15], ce circuit équivalent apparaît également représentatif des dispositifs organiques ou inorganiques.

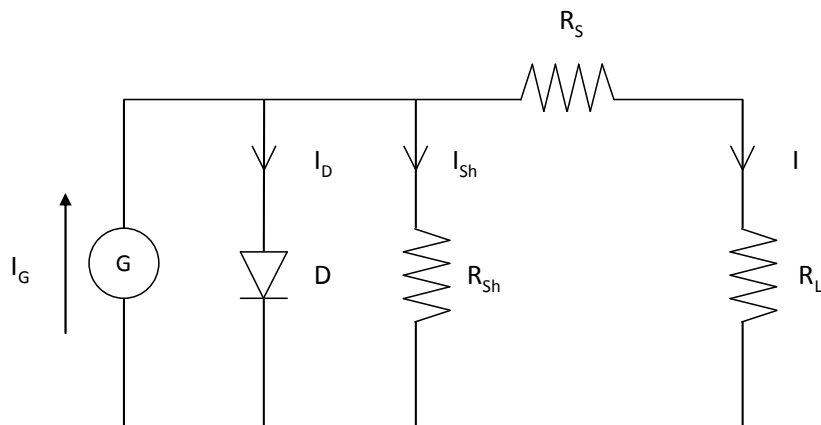


Figure I.5 : Circuit équivalent d'un dispositif photovoltaïque.

Les différents composants peuvent être décrits comme suit :

- La cellule photovoltaïque produit un courant noté I_G dans le circuit équivalent. Ce courant résulte de la dissociation des excitons en électrons et en trous après l'absorption de photons par le colorant. Ce courant ne tient pas compte des recombinaisons de charges.
- La résistance Série R_S est l'inverse de la pente de la courbe $I(V)$ ($V > V_{OC}$, 0). C'est une grandeur qui tient compte de la mobilité de porteurs de charges dans les dispositifs photovoltaïques.

- La résistance Shunt R_{sh} est l'inverse de la pente de la courbe $I(V)$ ($0, I_{cc}$). Elle représente la recombinaison des électrons et des trous près de l'interface entre le donneur et l'accepteur avant qu'un transport de charge significatif en volume ait lieu.
- La résistance R_L résulte de la mise en contact de la cellule avec une charge extérieure lors des mesures des caractéristiques $I(V)$ de la cellule solaire.
- La diode D dans le circuit équivalent décrit la conductivité asymétrique dans la cellule solaire. Dans les cellules organiques, elle peut être due au contact bloquant à l'interface semi-conducteur/électrode ou à un champ interne résultant d'une interface donneur-accepteur.

La cellule idéale doit avoir une résistance shunt la plus grande possible (supérieur à 1000Ω) et une résistance série la plus faible possible (au maximum de quelques Ω).

II Types de cellules solaires à colorant

L'effet photovoltaïque consiste en la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. C'est une succession de processus décrite dans la Figure I.6 :

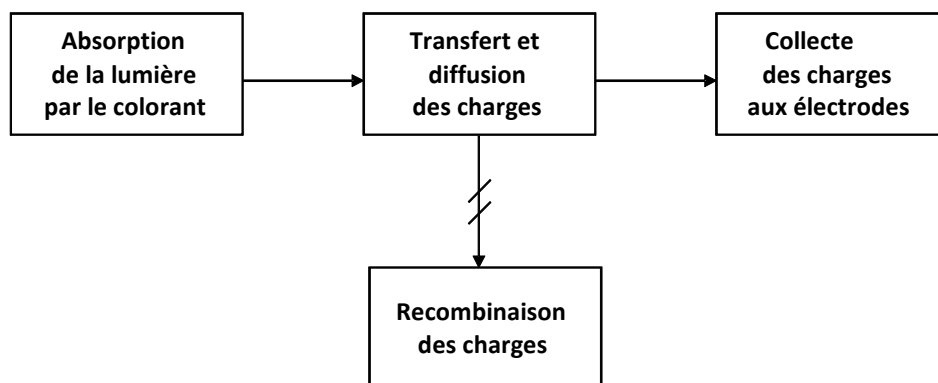


Figure I.6 : Processus mis en jeu lors de l'effet photovoltaïque.

Ce diagramme sert de support aux paragraphes suivants, consacrés à la présentation des différents types de cellules solaires à colorant. L'excitation du colorant résultant de l'absorption de la lumière entraîne la création de porteurs de charges électriques libres. Après la séparation des charges, la diffusion et le transfert s'effectuent généralement par un saut de charges via les niveaux énergétiques des composants [16]. Les charges séparées

(électrons et trous) sont ensuite conduites aux électrodes (respectivement pour l'anode et la cathode).

II.1 Cellules solaires sensibilisées Inorganiques

Dans cette approche, le dispositif est constitué d'une monocouche de colorant « **c** » entourée de deux couches semi-conductrices inorganiques transparentes : la première étant de type « **n** » (transporteur d'électrons) et la deuxième de type « **p** » (transporteur de trous). Ce qui donne une structure finale du type « **n/c/p** ». Le fonctionnement de ces cellules est basé sur l'absorption des photons par le colorant photosensible puis après excitation de l'électron, celui-ci est injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur de type « **n** » alors que les trous (place laissée libre suite à l'excitation de l'électron) sont injectés dans la bande de valence du semi-conducteur de type « **p** ». Principalement les matériaux de type « **n** » les plus utilisés sont le dioxyde de titane (TiO_2) ou le monoxyde de zinc (ZnO) alors que Cu(I)SCN ou Cu(I)I sont généralement observés comme matériaux inorganiques de type « **p** ». Ces derniers sont cristallins conduisant à des mobilités de charges élevées et une bonne stabilité en température. Néanmoins, ils possèdent des structures rigides.

La première cellule de ce type a été décrite par l'équipe de Tennakone [17] en 1995 en utilisant l'hétérojonction de type $\text{TiO}_2/\text{Cu(I)I}$. Un peu plus tard, O'Regan et ses collaborateurs [18] ont étudié un système comprenant du ZnO et du CuSCN électrodéposé dans les pores de l'oxyde permettant ainsi d'obtenir des rendements de l'ordre de 1,5%.

Afin d'améliorer l'efficacité et le rendement de conversion des cellules, d'autres études ont été menées récemment par différentes équipes. En 2005, celle de Lévy-Clément [19] rapporte 2,3% à 36 mW.cm^{-2} avec une cellule de type ZnO/CdSe/CuSCN . CdSe joue le rôle « d'antenne » pour capter les photons. Un an plus tard, les cellules réalisées par l'équipe de Larramona [20] ont donné une conversion de 1,3% à 100 mW.cm^{-2} avec une cellule de type $\text{TiO}_2/\text{CdS/CuSCN}$ (surface active de $0,54 \text{ cm}^2$). La fine couche de CdS (5 à 10 nm d'épaisseur) est déposée sur le TiO_2 nanocristallin.

En revanche, les dispositifs réalisés par Belaidi en 2008 [21] rapportent un rendement de 3,4% à 100 mW.cm^{-2} avec une cellule $\text{ZnO/In}_2\text{S}_3/\text{CuSCN}$ (surface active de $0,03 \text{ cm}^2$). Enfin, en 2010, les dispositifs de Nezu et ses collaborateurs [22] ont atteint un rendement de 3,7%

à 100 mW.cm^{-2} avec une cellule de $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/(\text{LiSCN})\text{CuSCN}$ (surface de $0,15 \text{ cm}^2$) testée à l'air ambiant. Cette amélioration dans le rendement est due à plusieurs facteurs : d'une part le changement de la résistivité du CuSCN au dopage et d'autre part un prétraitement thermique des cellules à l'air ambiant avant leurs caractérisations.

II.2 Cellules solaires hybrides sensibilisées

Pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques, une autre catégorie s'est développée en substituant le matériau inorganique conducteur de trous par des composés organiques. En effet, ces nouveaux composés possèdent de nombreux avantages tels que le choix d'une plus grande variété de molécules issues de l'ingénierie moléculaire, une mise en œuvre plus aisée (solubilisation) et, pour certains, un état amorphe permettant une meilleure insertion dans les pores des oxydes métalliques.

La cellule est donc constituée d'une monocouche de colorant (**c**) à l'interface entre un semi-conducteur inorganique de type « **n** » et le matériau organique conducteur de type « **p** » donnant une structure finale « **n_{inorganique}/c/p_{organique}** ». Ces dispositifs ont été prometteurs grâce à la technologie couche mince, nécessitant à la fois peu de matières premières, des matériaux conducteurs relativement bon marché et une mise en œuvre relativement simple.

En 1991, les premières cellules photoélectrochimiques ou « Dye-Sensitized Solar Cell (DSSC) » ont été introduites par O'Regan et Grätzel [23]. Elles sont constituées du dioxyde de titane, d'un colorant à base de complexe de ruthénium et d'un électrolyte liquide constitué d'un couple redox iodure/triiodure (I^-/I_3^-) dans un mélange de solvant (carbonate d'éthylène : acétonitrile 80 : 20) (Figure I.7).

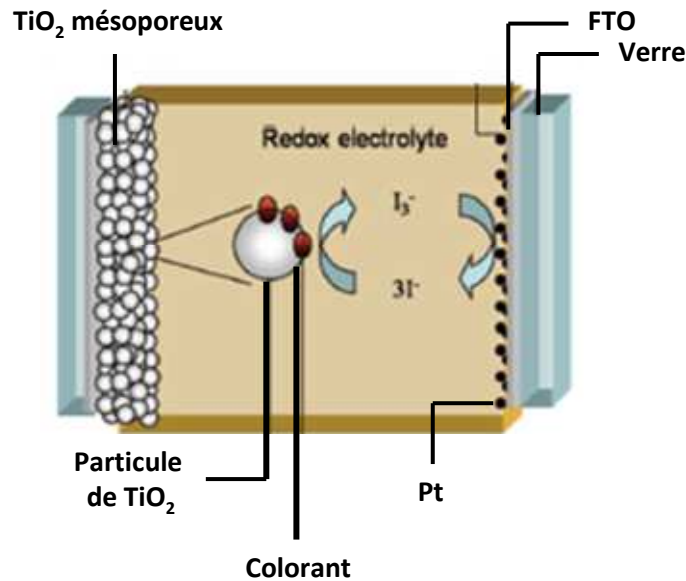


Figure I.7 : Structure d'une DSSC d'après Grätzel [24].

Ces cellules ont atteint en laboratoire des rendements de 11 à 12% [24] mais ne sont produites commercialement qu'avec des rendements de 3% à 5%. L'électrolyte liquide doit présenter certaines exigences pour pouvoir être utilisé dans ce type de cellules : être stable chimiquement, avoir une faible viscosité afin de minimiser les problèmes de transport de charges et surtout être un bon solvant pour les différents additifs. Néanmoins, la stabilité du solvant est critiquable dans le temps en raison des risques d'évaporation et des problèmes de fuites.

Pour palier ces problèmes, de multiples recherches dans ce domaine se sont développées par la suite. Elles ont visé à la fois : l'optimisation de la structure du réseau inorganique allant des structures nanoporeuses aléatoires jusqu'aux réseaux organisés de nanotubes, nanofils ou nanobatonnets ; l'obtention de colorants stables et hautement absorbants et la substitution de l'électrolyte liquide par un matériau conducteur organique solide. Ces différentes améliorations ont conduit à l'élaboration des cellules photovoltaïques hybrides « tout solide » appelées aussi « solid-state Dye-Sensitized Solar Cell » (ssDSSCs).

Concernant ce dernier point, les matériaux conducteurs organiques solides utilisés se décomposent en deux classes :

➤ Les polymères conjugués présentant généralement des mobilités importantes mais en revanche une faible insertion dans la structure nanoporeuse et des solubilités modérées. Le matériau de référence est le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) [25-26].

➤ Les molécules organiques conjuguées à la fois plus faciles à purifier et plus solubles. En 1997, Hagen et ses collaborateurs [27] ont été les premiers à réaliser un dispositif utilisant un semi-conducteur déposé sur une électrode de dioxyde de titane nanocristallin sensibilisé avec du $\text{Ru(dcbpy)}_2(\text{SCN})_2$ via une évaporation thermique. Cependant l'efficacité de conversion est restée faible (environ 0,2%). Au sein de cette catégorie, une nouvelle famille appelée verre moléculaire s'est développée. Le matériau conducteur le plus utilisé dans la littérature pour ce type de cellules (ssDSSCs) est le spiro-OMeTAD [28].

III Photovoltaïque hybride

La grande différence des cellules solaires hybrides par rapport aux cellules inorganiques au silicium réside dans le fait que seuls les porteurs de charges majoritaires sont présents dans chacune des deux phases, confinant la recombinaison à l'interface.

III.1 Structure d'une cellule solaire à base de TiO_2 sensibilisé « tout solide » (ssDSSC)

L'architecture d'un dispositif est présentée ci-dessous (Figure I.8) :

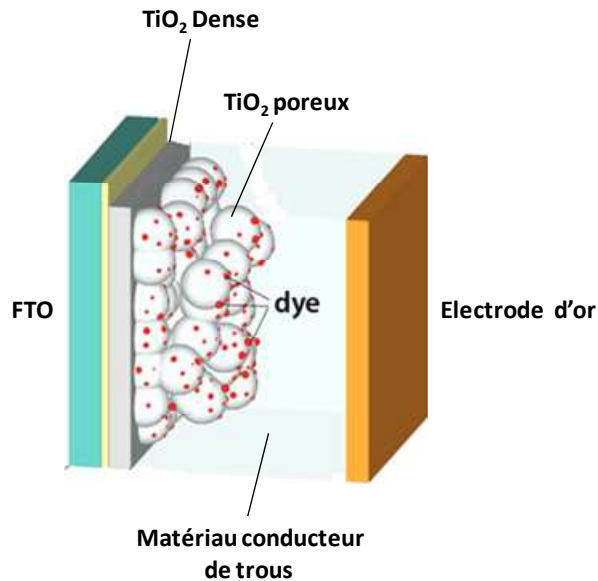


Figure I.8 : Structure d'un dispositif photovoltaïque hybride sensibilisé « tout solide » (ssDSSC).

- Une électrode constituée d'un substrat en verre sur lequel est déposé une couche d'étain dopé fluor, $\text{SnO}_2:\text{F}$ (nommée FTO) de 300 nm d'épaisseur. Cette couche assure la conductivité ($25 \Omega/\text{cm}^2$) et possède une transparence de 85%. Le rôle de cette électrode est de collecter les électrons.
- Du dioxyde de titane (TiO_2) dense : le rôle de cette couche est d'empêcher tout contact éventuel entre : (i) l'électrode FTO (anode) et l'or (cathode) évitant les courts-circuits dans le dispositif ; (ii) la FTO et le matériau transporteur de trous, évitant ainsi les phénomènes de recombinaisons.
- Du dioxyde de titane poreux : sa porosité permet d'avoir une très grande surface de contact entre la couche active sensibilisée (dioxyde de titane et le colorant) et le matériau conducteur de trous.
- Un colorant : sa photo-excitation par l'absorption de la lumière est le processus qui initie le phénomène photoélectrique.
- Des matériaux conducteurs de trous (HTM, hole transporting materials) : il s'agit de matériaux transporteurs de trous à mobilité élevée ($0,1\text{-}20 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les matériaux organiques [29-30] et $0,1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les molécules amorphes [31-32]). Les HTM doivent aussi présenter une transparence élevée dans le spectre visible pour ne pas jouer le rôle du colorant en même temps que celui du transporteur de trous.

III.2 Principe de fonctionnement

Afin de décrire le fonctionnement d'une cellule photovoltaïque hybride [33], une représentation schématique des processus de transferts d'électrons (en bleu) et de trous (en vert) est décrite dans la Figure I.9.

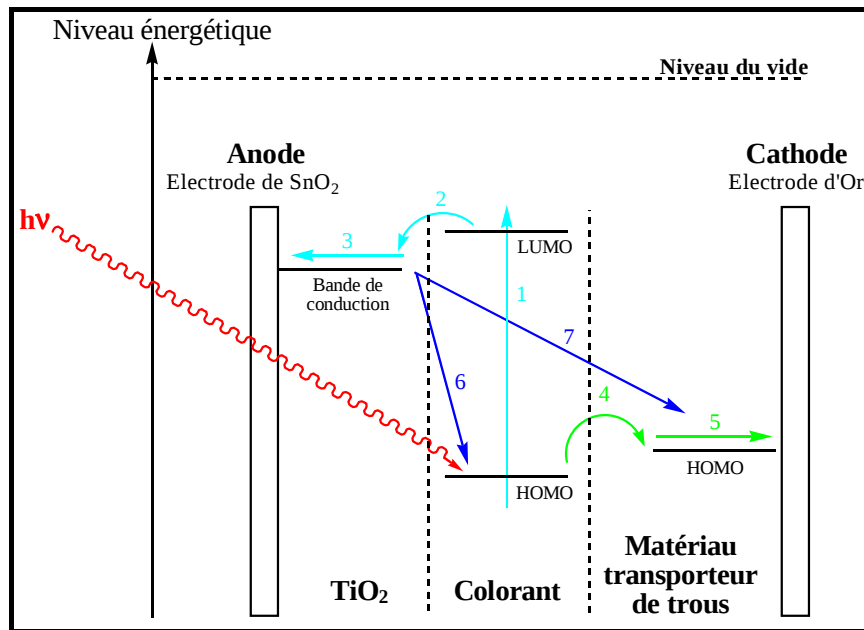


Figure I.9 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire hybride à colorant.

La première étape **(1)** correspond à la photo-excitation du colorant par absorption de photons ($h\nu$). Le colorant excité injecte alors des électrons **(2)** depuis sa LUMO dans la bande de conduction de l'oxyde métallique, semi-conducteur de type n (dioxyde de titane dans ce cas).

Les électrons ainsi injectés vont ensuite diffuser **(3)** de la surface de l'oxyde métallique vers l'anode (électrode du verre conducteur (SnO₂:F) ou FTO). En même temps, le colorant, ayant donné des électrons et se trouvant donc dans un état oxydé, va être régénéré par le matériau transporteur de trous. Ainsi, le colorant injecte des trous depuis sa HOMO vers la HOMO du matériau conducteur de trous **(4)**. Les trous injectés de cette façon vont par la suite diffuser **(5)** depuis le matériau conducteur de trous vers la cathode (électrode d'or).

Pendant les étapes de diffusion des électrons et des trous, des phénomènes de recombinaison des électrons avec les trous peuvent se produire par un transfert des

électrons depuis l'oxyde métallique vers la HOMO du colorant **(6)** et vers le matériau transporteur de trous **(7)**. Ces recombinaisons de charges à l'interface sont une des raisons de la perte de rendements de conversion dans les dispositifs photovoltaïques hybrides.

IV Construction d'une ssDSSC

IV.1 Verre conducteur pour l'anode

Afin de rendre le verre conducteur, une couche d'oxyde conductrice est nécessaire. Une électrode conductrice transparente (TCO : transparent conductive oxide) adaptée pour une utilisation photovoltaïque doit à la fois avoir une conductivité électrique élevée et présenter une transparence élevée. Cependant, l'augmentation de la transparence est le plus souvent corrélée avec l'augmentation de la résistivité des oxydes métalliques [34] La résistance aux traitements thermiques est aussi une propriété importante : l'anode doit conserver ses propriétés physiques et électriques jusqu'à 450°C (température de calcination du TiO_2).

Deux types d'anodes conductrices et transparentes sont utilisés :

- Indium Tin Oxyde (ITO) : ses propriétés décroissent en fonction de la température. Ce type de TCO est surtout utilisé pour les cellules solaires organiques.
- Fluorine-doped Tin Dioxyde (FTO) : Contrairement à leurs homologues ITO, les verres dopés au fluor présentent une meilleure résistance aux hautes températures, ce qui les rend plus stable permettant ainsi leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques hybrides.

IV.2 Couche de dioxyde de titane (TiO_2)

Depuis sa production commerciale au début du XX^{ème} siècle, le dioxyde de titane a été largement utilisé comme pigment blanc [35], dans les écrans solaires [36], les peintures [37]...

En 1972, Fujishima et Honda ont été les premiers à découvrir le phénomène de fractionnement photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO_2 sous UV [38]. Depuis lors, des efforts considérables sont consacrés à la recherche et au développement du dioxyde de titane, conduisant ainsi à des applications prometteuses dans différents domaines allant du photovoltaïque à la photocatalyse jusqu'au photo-électrochromisme [39-40].

Les dioxydes de titane sont des composés présentant une très grande stabilité dans le temps, vis-à-vis des milieux corrosifs [41] et surtout un gap élevé ($E_g > 3\text{eV}$), ce qui permet de les rendre transparents au spectre solaire dans le visible. Ce nanomatériau peut exister sous trois formes cristallographiques :

- Anatase : elle représente la structure cristallographique (quadratique) la plus utilisée dans les cellules hybrides [42] avec une densité de $3,89 \text{ g/cm}^3$. Elle est facilement mise en œuvre du fait de sa cristallisation à basse température (400°C). Elle possède un gap de $3,2 \text{ eV}$ (limite d'absorption à 388 nm).
- Rutile : forme haute température de TiO_2 , elle est quelquefois utilisée dans les cellules hybrides [42] mais mélangée avec de l'anatase. Elle possède un gap de $3,0 \text{ eV}$ (limite d'absorption à 413 nm) [43] et cristallise à 700°C .
- Brookite : Elle est assez difficile à produire et n'est presque pas utilisée dans les dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés [44].

Les structures cristallographiques de ces types sont présentées dans la Figure I.10 :

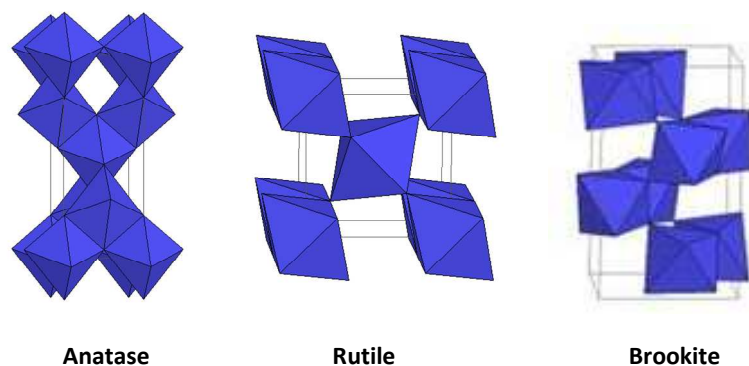


Figure I.10 : Structures cristallographiques des formes de dioxyde de titane.

La structure cristallographique anatase a été la première structure cristalline à être utilisée dans la réalisation des cellules hybrides de type Grätzel [44]. Des études similaires réalisées plus tard avec des électrodes de TiO_2 à structure rutile montrent une diminution de 70% du courant de court-circuit I_{cc} par rapport à la même cellule effectuée avec des films d'anatase alors que le potentiel de circuit ouvert reste quasi identique [45].

Récemment, plusieurs progrès [46] concernant le TiO_2 ont été réalisés, notamment sur le plan de sa synthèse, de ses propriétés ainsi que de ses applications. Du point de vue de la morphologie, l'oxyde de titane peut être classé en deux familles : le TiO_2 nanoporeux et le TiO_2 nanostructuré (nanobatonnets, nanofils et nanotubes).

IV.2.1 Dioxyde de titane dense

Au préalable, une couche de dioxyde de titane dense doit être incorporée entre la couche active poreuse et le substrat conducteur transparent FTO. Cette couche intermédiaire permet d'une part d'éviter les courts-circuits lors du dépôt ultérieur de l'électrode métallique. D'autre part, elle évite un contact direct entre le matériau conducteur de trous et le substrat conducteur transparent qui engendre des recombinaisons importantes à l'interface [47].

Ce type de nanomatériau peut être obtenu par hydrolyse-condensation (procédé sol-gel). Ce dernier consiste en un procédé utilisé dans la fabrication de matériaux céramiques [48-49]. Une suspension colloïdale (sol) est formée à partir de l'hydrolyse et de la polycondensation des précurseurs d'oxydes métalliques (alcoxydes). Les films minces obtenus sont déposés sur le substrat FTO par spin-coating ou spray pyrolyse. Un gel humide est formé lorsque le sol est coulé puis il est converti en couche dense après séchage et traitement thermique (recuit). Le dioxyde de titane synthétisé résulte d'une hydrolyse d'un précurseur de titane comme le tétra-isopropoxyde de titane. Cette étape se poursuit par une deuxième hydrolyse acido-catalysée [50-51] de l'alcoolate de titane (IV) suivie par une condensation [52-53] pour donner des particules de dioxyde de titane.

IV.2.2 Dioxyde de titane nanoporeux

Dans les dispositifs photovoltaïques hybrides, le dioxyde de titane nanoporeux est utilisé comme substrat d'ancrage pour les molécules de colorant. Sa morphologie va favoriser l'absorption de la lumière solaire grâce à sa grande surface spécifique. Une étude sur les cellules ssDSSCs démontre que l'épaisseur la plus efficace de la couche de TiO_2 est d'environ $2\mu\text{m}$ [54].

IV.2.3 Dioxyde de titane nanostructuré

Ce type de morphologie est de plus en plus employé pour les cellules hybrides [55-56]. En effet, ces orientations privilégiées permettent des chemins directs pour les électrons photogénérés augmentant ainsi le taux de transport de charges et en conséquence le rendement photovoltaïque [57-58]. En revanche, cela réduit la surface spécifique d'absorption.

A ce jour, la plupart des matériaux nanostructurés unidimensionnels de dioxyde de titane sont de la forme de nanobatonnets [59], nanofils [60] ou nanotubes [57,61]. Leurs synthèses sont généralement par voie hydrothermale ou par électrodéposition. Ces morphologies sont représentées dans la Figure I.11 :

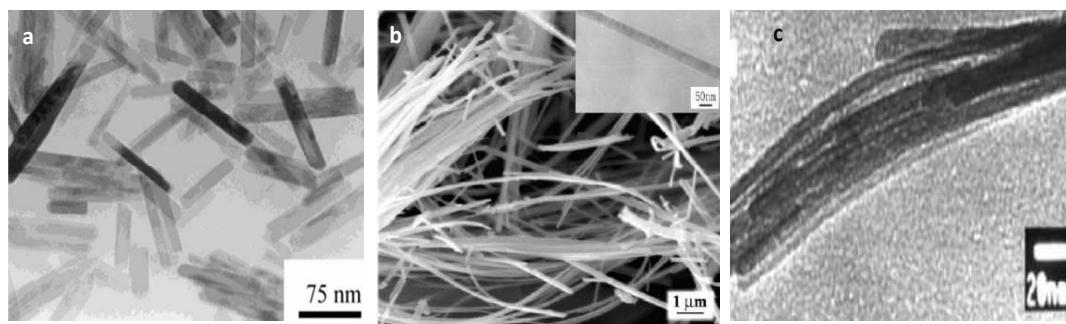


Figure I.11 : (a) nanobatonnets de TiO_2 ; (b) nanofils de TiO_2 ; (c) nanotubes de TiO_2 par microscopie à transmission.

IV.2.4 Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl_4)

Le traitement au tétrachlorure de titane a été utilisé par l'équipe de Nazeeruddin en 1993 [62] pour améliorer les performances du dioxyde de titane nanoporeux de type P25

(Degussa). La même année, Kavan et ses collaborateurs [63] ont utilisé aussi ce traitement mais en synthétisant le tétrachlorure de titane avec un procédé d'électrodéposition utilisant du trichlorure de titane (TiCl_3). Les résultats obtenus ont été identiques à ceux de Nazeeruddin. En revanche, la mise en œuvre s'est avérée plus compliquée.

Ce traitement permet de déposer une fine couche ultra-pure de dioxyde de titane (1nm d'épaisseur) sur la couche nanoporeuse [64] (qui pourrait contenir des impuretés ou des résidus de carbone en surface). D'autres équipes [65-66] ont montré que le traitement des cellules photovoltaïques au TiCl_4 a diminué les niveaux énergétiques du dioxyde de titane assurant ainsi une amélioration de la densité de courant et de l'efficacité de la cellule.

IV.3 Colorants photosensibilisateurs pour des cellules photovoltaïques hybrides

La photo-excitation du colorant par l'absorption de la lumière est le processus qui initie le phénomène photoélectrique. Le colorant joue donc le rôle d'un élément photo-actif pour les ssDSSCs. En revanche, il doit remplir quelques conditions avant son utilisation dans ce type de cellules :

- Plus de 40% de l'énergie solaire est émise dans le visible. En effet, le colorant idéal doit couvrir une large partie du spectre solaire entre 400 et 800 nm ainsi que dans le proche Infrarouge (NIR). En outre, le coefficient d'extinction molaire ϵ du colorant doit être le plus élevé possible pour assurer une absorption maximale à la couche chimisorbée.
- Afin d'assurer une meilleure injection des électrons, le niveau énergétique de la LUMO du colorant doit être supérieur à celui du dioxyde de titane. Généralement, le colorant est substitué par des groupements carboxylates ou phosphates [67]. Ces groupements facilitent l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde métallique par chimisorption (Figure I.12). En diminuant la distance entre le colorant et le dioxyde de titane, le taux d'injection des électrons est plus important.

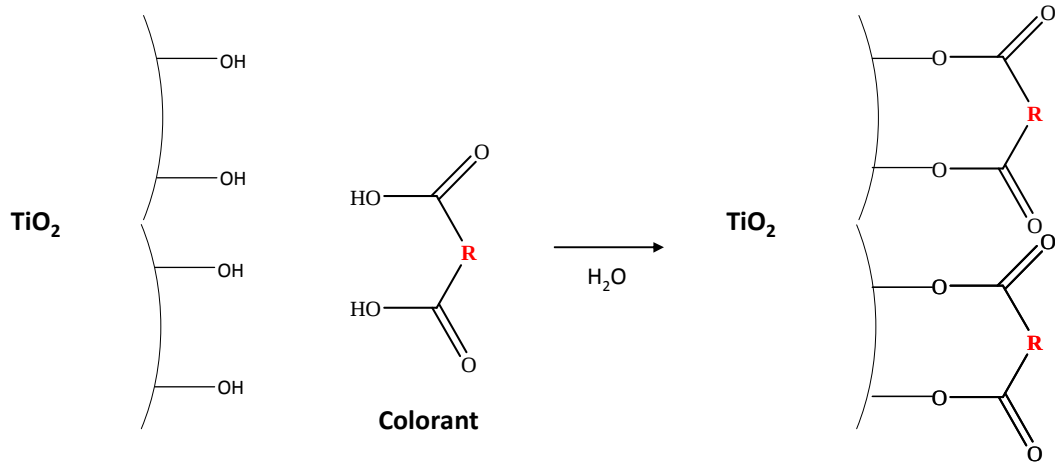


Figure I.12 : Chimisorption du colorant avec le dioxyde de titane.

- Le colorant doit aussi posséder une grande stabilité thermique ainsi que dans le temps.

Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photosensibilisateurs sont étudiés ces dernières décennies. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories. Nous retiendrons surtout les complexes métalliques, les porphyrines, les phtalocyanines et les colorants organiques (colorants non-métalliques).

IV.3.1 Les complexes métalliques

Les complexes métalliques, et en particulier ceux à base de ruthénium (Ru), ont été étudiés de manière intensive pour une application DSSC en raison de leur large spectre d'absorption. Des exemples d'absorption de quelques colorants à base de ruthénium [68] sont donnés Figure I.13 :

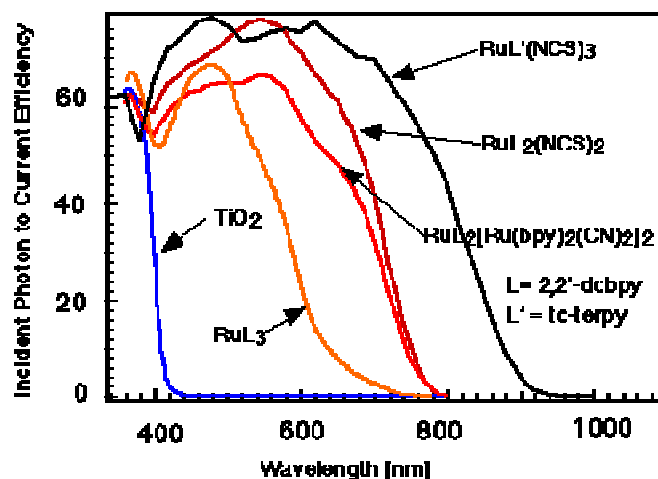


Figure I.13 : Absorbance de quelques colorants à base de ruthénium.

En général, ces photosensibilisateurs sont constitués de complexes formés d'un ion métallique central et de ligands ayant au moins pour l'un d'entre eux un groupement d'ancrage qui facilite son adhésion à la couche de TiO_2 . L'influence de la structure chimique des ligands du complexe de ruthénium dans des cellules « tout solide » a été étudiée par l'équipe de Schmidt-Mende [69]. Ils ont montré que les performances des dispositifs photovoltaïques sensibilisés sont modifiées par le caractère amphiphile de ces complexes. De longues chaînes alkyles peuvent augmenter le courant de court-circuit I_{cc} et le potentiel de circuit ouvert V_{oc} . Selon les auteurs, ces améliorations (ajout de chaînes alkyles) sont liées à une augmentation de la distance entre le dioxyde de titane et le matériau transporteur de trous, ce qui limite par la suite les phénomènes de recombinaisons de charges.

L'introduction des groupements oligooxyéthylènes sur les ligands du ruthénium a également été réalisée [70]. Ces substituants permettent de complexer les ions lithiums utilisés comme additifs pour limiter les recombinaisons. Des rendements de 3,8% pour des intensités de 100 mW/cm^2 et 4,6% pour 10 mW/cm^2 ont été atteints.

D'autres études utilisant des colorants à base de ruthénium ont été menées par plusieurs équipes pour montrer l'influence de la nature du ligand du colorant sur le rendement photovoltaïque. Leurs structures chimiques sont listées dans la Figure I.14. Ils présentent tous le même motif central mais se différencient entre eux en remplaçant le ligand bipyridine dans le cis-bis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)-bis(isothiocyanato) ruthénium nommé N719 par un motif thiophène alkylé pour donner le $\text{NaRu}(4,4'\text{-bis}(5-$

(hexylthio)thiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine)(4-carboxylic-acid-4'-carboxylate-2,2'-bipyridine)-(NCS)₂ nommé C106. Une autre substitution du N719 par un thiénothiophène alkylé a donné le cis-Ru(4,4'-bis(5-octylthiéno[3,2-*b*]thiophène-2-yl)-2,2'-bipyridine)(4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridine)(NCS)₂ nommé C104.

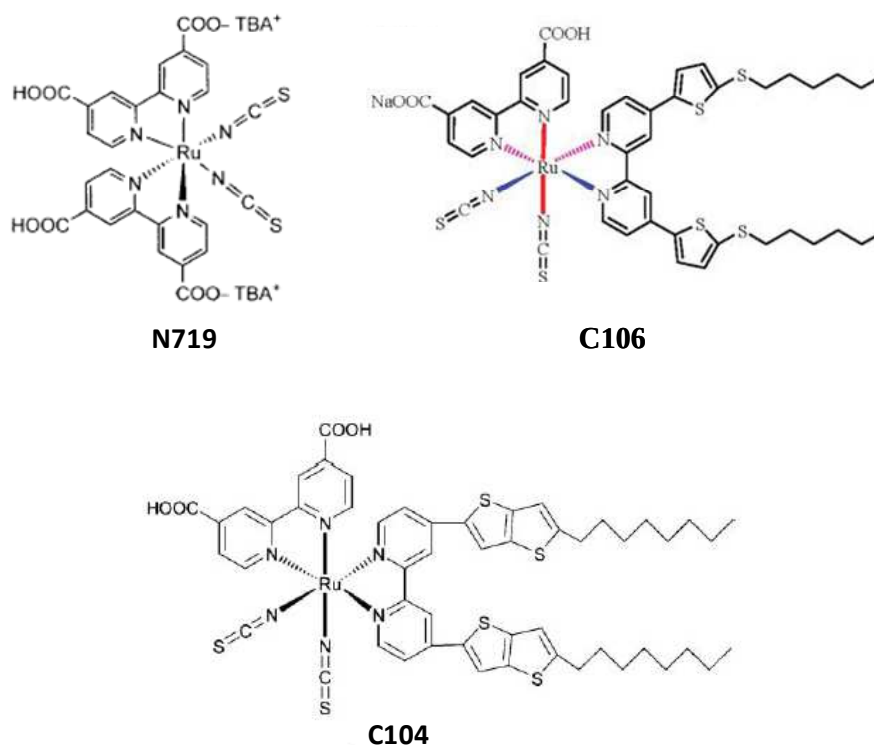


Figure I.14 : Structures chimiques de quelques colorants à base de ruthénium.

Ayant le spiro-OMeTAD comme matériau transporteur de trous, plusieurs études utilisant des colorants différents ont été effectuées : Krüger et son équipe [71] ont obtenu 3,2% en rendement avec du N719 comme colorant. Plus récemment, l'équipe de Wang a montré qu'en utilisant les colorants comme le C104 [72] ou le C106 [73], les rendements atteints ont été respectivement de 4,6% et de 5,1%.

D'autres sensibilisateurs ont été testés en utilisant des complexes métalliques à base d'osmium [74], de rhénium [75], de fer [76], de platine [77] et de cuivre [78]. Les résultats obtenus se sont avérés plus faibles (0,64% à 2,3%). Par exemple, dans le cas de l'osmium, la diminution du rendement est liée à la faible efficacité du photo-courant causé par le ralentissement du transfert d'électrons de l'électrolyte iodure au cation de l'osmium formé [79]. Pour les complexes de rhénium, l'effet est lié à la faible absorption du colorant (IPCE = 10-11% dans les DSSCs). Concernant les complexes de platine, leur capacité de collecte de

lumière à des longueurs d'ondes supérieures à 650 nm est très faible induisant ainsi à de faibles rendements de conversion.

IV.3.2 Les porphyrines et phtalocyanines

L'un des inconvénients des complexes métalliques, et notamment ceux à base de ruthénium, est leur absorption limitée dans le proche infrarouge du spectre solaire. Les porphyrines et les phtalocyanines sont des systèmes présentant de meilleures qualités d'absorption dans la zone du proche infrarouge et possédant de bonnes propriétés photochimiques ainsi qu'une stabilité thermique faisant d'eux des candidats potentiels pour une application dans les DSSCs.

L'utilisation des porphyrines comme photosensibilisateurs dans les DSSCs est particulièrement intéressante car elles possèdent d'importantes propriétés panchromatiques c'est-à-dire qui ne discriminent pas les couleurs et dont le processus est identique quelle que soit la longueur d'onde de la lumière incidente. Des exemples de colorants à base de porphyrines sont représentés dans la Figure I.15 :

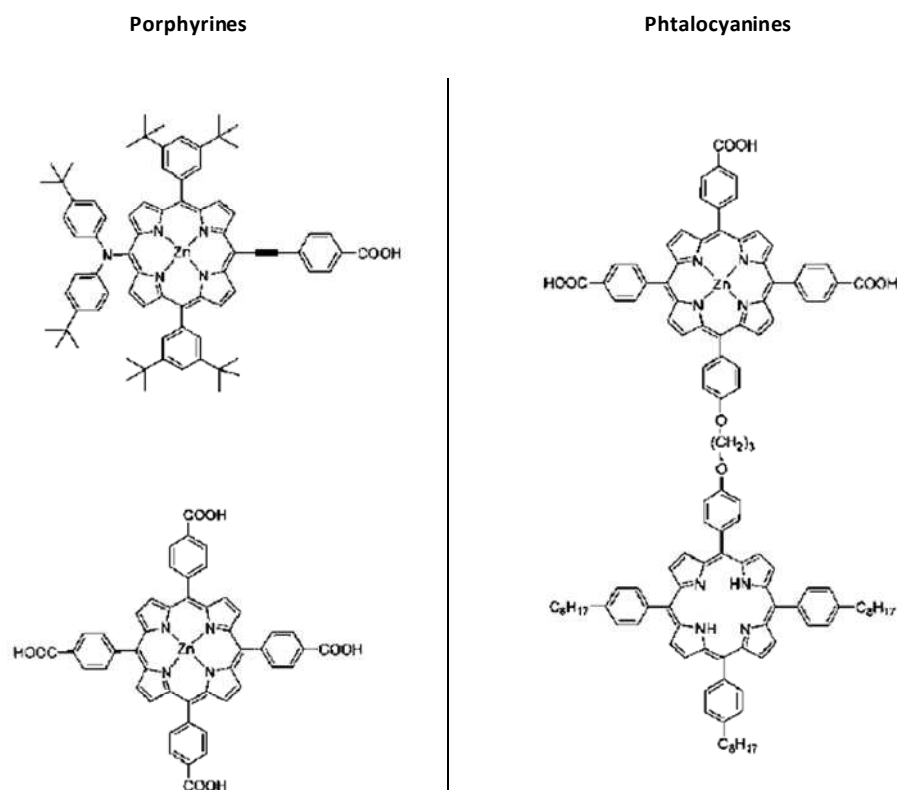


Figure I.15 : Quelques sensibilisateurs à base de porphyrines et phtalocyanines.

Plusieurs études ont démontré que les colorants de type porphyrinique peuvent assurer une meilleure injection d'électrons dans les bandes de conduction du dioxyde de titane [80-81]. En 1993, Kay et Grätzel [82] ont été les premiers à démontrer l'importance des photosensibilisateurs mésoporphyrines en obtenant des valeurs d'IPCE élevées (plus de 80%) et des rendements de conversion atteignant 2,6%. D'autres recherches utilisant des dérivés de porphyrine ont été menées au fil des années et notamment celles de Tan [83] en 2009 qui, en ajoutant des groupements thiophènes à la structure porphyrinique des colorants, a permis d'améliorer les rendements jusqu'à 5,2%.

Les phtalocyanines (Figure I.15), comme leurs homologues précédents, possèdent des propriétés photochimiques, thermiques, électrochimiques et optiques (absorption dans le proche infrarouge) très intéressantes pour une application photovoltaïque [84-85]. Néanmoins, les colorants phtalocyaniques présentent comme défauts majeurs de faibles solubilités dans les solvants organiques et ont tendance à s'agréger à la surface du semi-conducteur « n » nécessitant l'ajout d'un coadsorbant. Leurs utilisations restent néanmoins limitées.

IV.3.3 Colorants organiques

Contrairement à leurs homologues précédents (complexes métalliques), les colorants organiques présentent de nombreux avantages : (i) la structure moléculaire de ces composés est très diversifiée ; (ii) leur synthèse est plus facile ; (iii) leur coût de fabrication ainsi que leur impact sur l'environnement sont plutôt favorables ; (iv) leur coefficient d'extinction molaire ϵ est largement supérieur à celui du ruthénium permettant une forte absorption du spectre solaire et par la suite une diminution de la résistance série (R_s) du dispositif.

Ces composés doivent posséder idéalement une structure générale de type Donneur- π -Accepteur (Figure I.16).

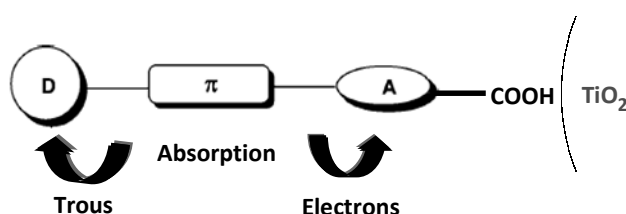


Figure I.16 : Illustration de la structure générale des sensibilisateurs organiques pour ssDSSC.

Avec cette architecture moléculaire, il est plus facile de concevoir de nouvelles molécules permettant non seulement de modéliser et d'étendre l'absorption dans le spectre solaire mais aussi d'ajuster leurs niveaux énergétiques HOMO et LUMO. Une bonne séparation des charges est ainsi observée.

Quand un sensibilisateur absorbe la lumière, le transfert de charges intramoléculaires se produit à partir des sous-unités « D à A » par l'intermédiaire du pont constitué de molécules π -conjuguées. Dans les ssDSSCs, le groupement accepteur A du colorant excité va injecter des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur inorganique de type « n » tandis que le groupement donneur D va capter l'électron de la bande de valence du matériau conducteur de type « p » pour effectuer le transfert de charges à l'interface.

Afin d'optimiser les performances des dispositifs photovoltaïques, plusieurs efforts ont été effectués visant à améliorer les colorants sensibilisateurs. Nous pouvons distinguer les colorants à base de : (1) coumarine [86], (2) indoline [87], (3) carbazole [88], (4) pérylène [89], (5) triarylamine [90]. Les motifs de base de ces colorants sont représentés dans la Figure I.17 :

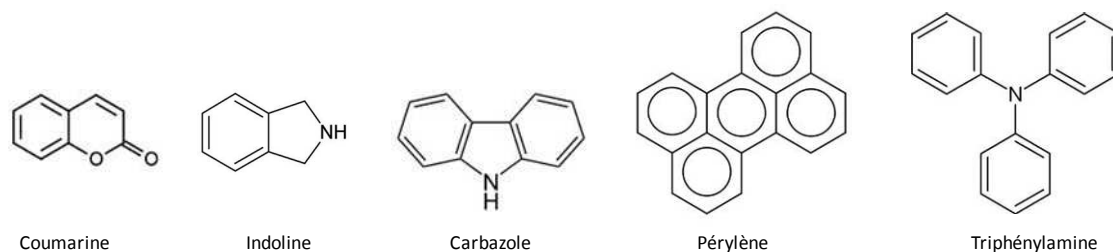


Figure I.17 : Motifs de base de colorants organiques.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés uniquement aux colorants à base d'indoline (utilisés dans les dispositifs photovoltaïques réalisés) et de triarylamine (par rapport aux molécules synthétisées).

IV.3.3.a Colorants à base d'indoline

En 2003, Horiuchi et Uchida [91] ont été les premiers à utiliser les colorants à base d'indoline dans une application photovoltaïque. La structure « D- π -A » de ces colorants a présenté de faible coût de fabrication et une facilité de mise en œuvre par rapport aux

colorants à base de complexes métalliques. Par exemple, l'acide {2-((E)-5-((1,2,3,3a,4,8b-hexahydro-4-(4-(2,2-diphénylvinyl)phényl)cyclopenta[b]indol-7-yl)méthylène)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl))} acétique nommé D102 est présenté dans la Figure I.18 :

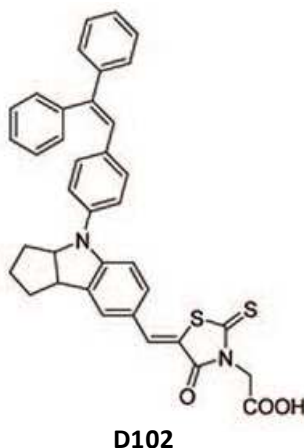


Figure I.18 : Structure chimique du colorant organique à base d'indoline (D102).

Il a permis d'obtenir des rendements de conversion supérieurs à 4% [47].

IV.3.3.b Colorants à base de triarylamine

Cette classe de sensibilisateurs organiques est également étudiée pour ses propriétés de transporteurs de trous grâce au noyau triarylamine [92,93]. Yanagida et ses collègues [94] ont utilisé pour la première fois des unités de triphénylamine comme donneurs d'électrons dans les colorants organiques. Ils ont obtenu des rendements énergétiques de l'ordre de 3% et de 5% pour les colorants **1'** et **2'** (Figure I.19) respectivement.

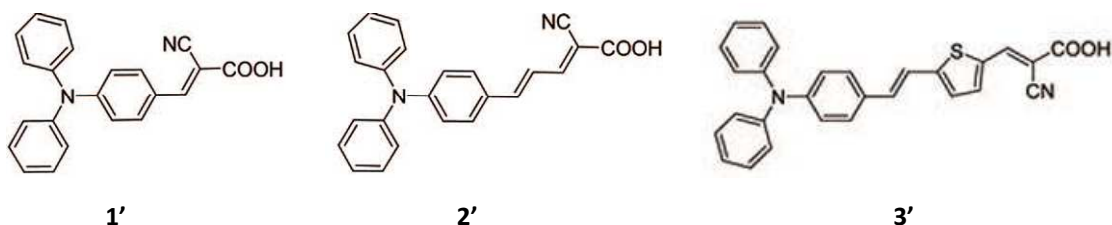


Figure I.19 : Colorants à base de triphénylamine.

L'introduction des groupements donneurs aux colorants triarylamines tels que les méthoxy [95] et les thiénothiophènes [96] semblent assez prometteurs. Quelques exemples sont présentés dans la Figure I.20 :

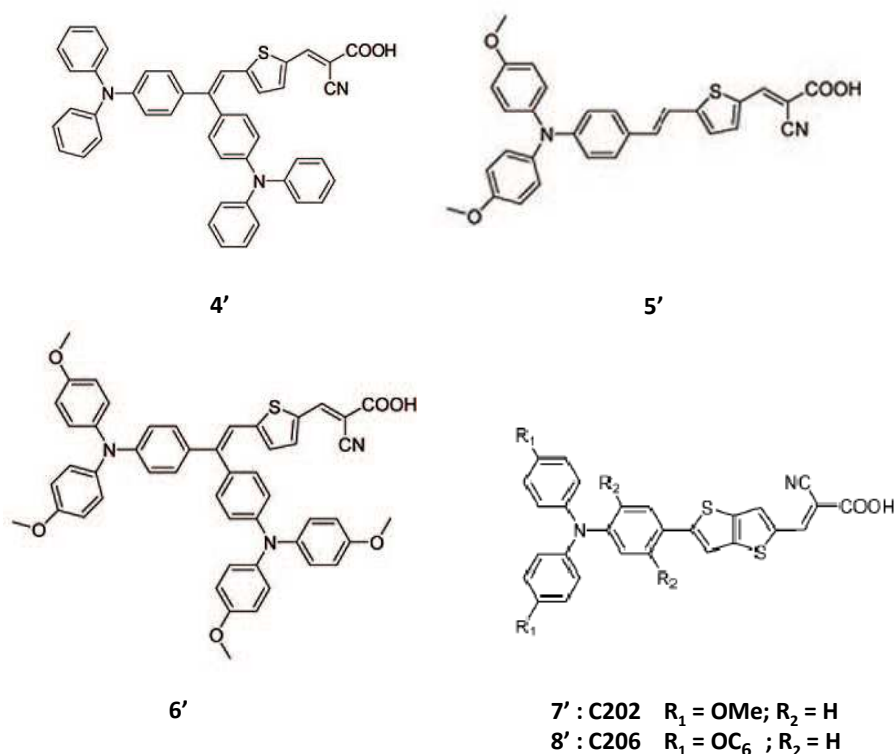


Figure I.20 : Exemples de colorants à base de TPA-modifié.

L'introduction des groupements OMe [95] (composé **5'**) en tant que donneur d'électrons a élargi la zone d'absorption du colorant dans le visible et a donné des rendements de 3,3%. Cependant l'ajout du motif thiénothiophène (composé **7'** et **8'**) [96-97] comme motif accepteur permet un décalage des longueurs d'ondes d'absorption plus vers le rouge et une amélioration du coefficient d'extinction molaire ($45000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $41900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

IV.4 Matériaux conducteurs de trous pour les ssDSSCs

Les matériaux de type « p » utilisés dans la couche active des ssDSSCs doivent, d'une part, avoir une bonne mobilité de trous et d'autre part pouvoir être facilement mis en œuvre par voie humide (dépôt à partir d'une solution). Ces matériaux peuvent être divisés en deux catégories : les polymères et les molécules π -conjuguées.

IV.4.1 Polymères conducteurs

L'équipe de Yanagida [98] a rapporté les premières cellules à hétérojonction TiO_2 /colorant ($\text{Ru}(\text{dcbpy})_2(\text{SCN})_2$)/polypyrrole. Le dépôt est élaboré par électrodéposition du polymère à la surface du dioxyde de titane sensibilisé par le complexe de ruthénium. Les rendements obtenus n'ont pas excédé 0,1%. Par la suite, les recherches se sont développées sur un autre type de polymère comme le poly(3-hexylthiophène) [99-100] ou d'autres oligomères (F8T2, MDMO-PPV). Quelques exemples sont présentés dans la Figure I.21 :

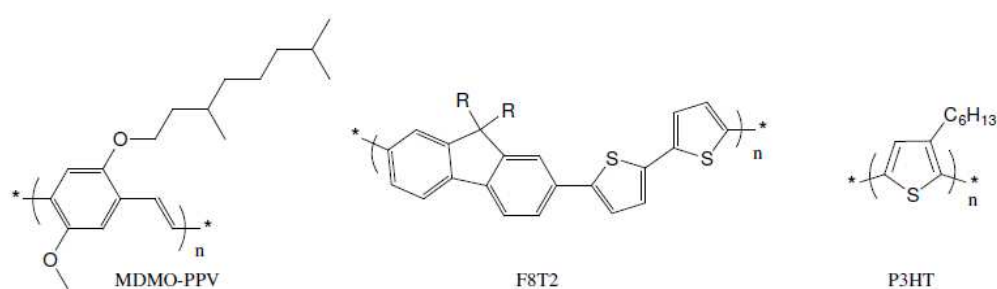


Figure I.21 : Exemples de matériaux organiques de types « p ».

Ces molécules ont permis de supprimer les risques de fuites et d'évaporation rencontrés dans les cellules utilisant un électrolyte liquide. Mais elles présentent néanmoins quelques inconvénients tels que les difficultés de purification ne permettant pas d'éliminer toutes les impuretés ; la poly-molécularité ; une faible insertion dans les pores du dioxyde de titane due à leur grande taille [25]. Il est nécessaire et important d'obtenir à la fois une bonne interface colorant/matériau conducteur de trous et un bon chemin de percolation des matériaux conducteurs pour la collecte des charges.

Afin de développer de nouvelles familles plus prometteuses, d'autres polymères ou copolymère à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène ont été synthétisés. Ces molécules présentent des mobilités élevées : le polymère comportant du thiéno[3,2-*b*]thiophène et diketopyrrolopyrrole [101] atteint une mobilité de trous de $1,95 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. (Figure I.22)

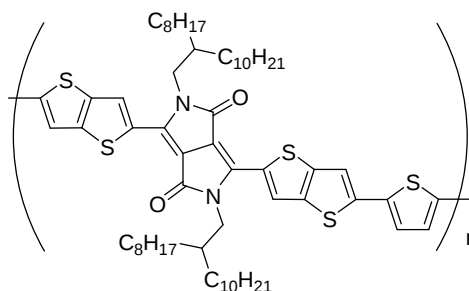


Figure I.22 : Polymère à base de thiéno[3,2-*b*]thiophène et diketopyrrolopyrrole d'après McCulloch [101].

La découverte de ce motif thiéno[3,2-*b*]thiophène (TTh) fut attribuée à Gol'dfarb et ses collaborateurs [102] qui l'ont synthétisé en quatre étapes (formylation, cyclisation intramoléculaire, saponification, décarboxylation) à partir du 3-bromothiophène commercial. Des recherches ont été menées afin de connaître les propriétés et les avantages du TTh par rapport au groupement Th. Des études, effectuées par l'équipe de Matzger [103] en 2003, ont montré que le double système π du groupement thienothiophène conduit à une densité électronique plus importante que celle du thiophène et à une coplanarité plus étendue favorisant ainsi la répartition de la HOMO du matériau et un meilleur transport de charge.

IV.4.2 Les molécules π -conjuguées

Pour palier les différents problèmes de solubilités et de purification des polymères, l'élaboration de petites molécules π -conjuguées a été nécessaire.

Au sein de cette seconde catégorie, s'est développée une famille de molécules, appelées « verres moléculaires » de faible masse molaire possédant une phase amorphe métastable au-dessus de la température ambiante. Ces molécules, de petites tailles, peuvent plus facilement s'insérer dans la structure nanoporeuse du dioxyde de titane poreux. De ce point de vue, les verres moléculaires peuvent se substituer avantageusement aux polymères conducteurs.

En outre, à l'inverse des polymères, les verres moléculaires présentent une structure bien définie. Ils sont aussi plus faciles à purifier (par sublimation sous vide ou par chromatographie sur gel de silice), ce qui conduit à des matériaux de haute pureté.

Néanmoins, ces composés possèdent généralement des valeurs de mobilités de charges plus faibles ($10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [104-105] à $0,1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [31]) comparés aux polymères conducteurs.

Les verres moléculaires les plus utilisés sont à base de dérivés de carbazoles [106], de triphénylaminés et surtout de spirobifluorénés. Cette dernière famille a suscité beaucoup d'attention pour des applications DSSCs que ce soit pour l'élaboration de colorant ou pour celle des composés conducteurs de trous (HTM). Le plus prometteur d'entre eux est le spiro-OMeTAD [107-108]. Les verres moléculaires seront détaillés plus précisément dans la partie V de ce chapitre.

IV.5 Additifs

Les additifs jouent un rôle central dans l'amélioration des performances photoélectrochimiques d'une DSSC. Ils sont mélangés à la solution contenant le matériau conducteur de trous. Leurs effets ont souvent été attribués aux changements des bandes de conduction du matériau semi-conducteur « n » et à l'organisation du colorant à la surface conductrice. La plupart des additifs qui sont rapportés contiennent un hétérocycle azoté, de type électrodonneur, comme la 4-tert-butylpyridine (TBP). Cette dernière a été utilisée pour la première fois avec un électrolyte iodure de lithium (LiI) dans les dispositifs photovoltaïques par l'équipe de Grätzel [62] en 1993, démontrant une augmentation remarquable de la V_{oc} . Il a été notamment montré que la TBP déplace la bande de conduction du dioxyde de titane vers les énergies supérieures diminuant ainsi les phénomènes de recombinaisons de charges [109].

IV.6 Interface conducteur de trous/cathode

Une contre-électrode doit assurer un bon contact ohmique avec le conducteur de trous. De ce fait, son choix est important pour ajuster le travail de sortie. La différence entre le travail de sortie du métal et celui de la HOMO du conducteur de trous doit être la plus faible possible afin d'empêcher la diminution du potentiel de circuit ouvert de la cellule photovoltaïque.

Les métaux nobles les plus utilisés dans les dispositifs photovoltaïques hybrides sont l'or, le platine et l'argent. Ils présentent des travaux de sortie élevés. La contre-électrode est

déposée par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique. Ces métaux ont aussi l'avantage de ne pas réagir chimiquement avec le matériau conducteur de trous servant par la suite de barrière d'oxygène qui protégera tous les composants de la cellule [110]. L'électrode d'or est généralement la plus utilisée dans ce type de cellules solides sensibilisées assurant ainsi un niveau énergétique adéquat de la HOMO de l'ordre de -5,1eV.

V Verres moléculaires utilisés dans une ssDSSC

V.1 Introduction

Les verres moléculaires sont des composés π -conjugués possédant une phase amorphe métastable au-dessus de la température ambiante. L'état vitreux de ces composés à faible masse molaire a été décrit par Tammann à la fin du XIX^{ème} siècle [111]. Le caractère vitreux a été considéré depuis longtemps comme un avantage principal des matériaux organiques. Avant 1985, seuls les composés comme le 1,3,5-(α -naphthyl)benzène, les oligophénylènes et les 1,3,5-triaryl-2-pyrazolines (Figure I.23) ont été connus comme verres moléculaires.

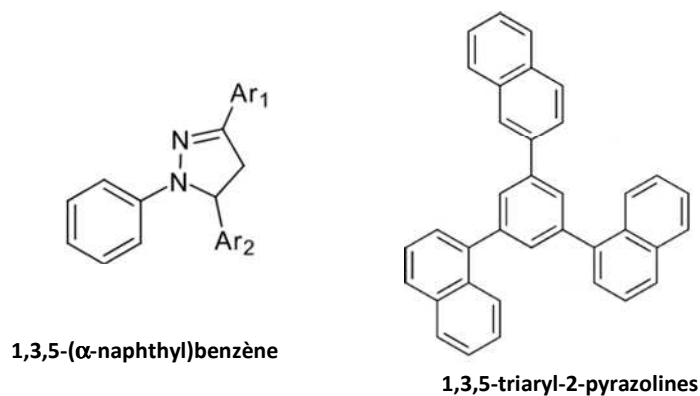


Figure I.23 : Premiers composés reconnus comme verres moléculaires.

Depuis 1985, cette catégorie s'est diversifiée surtout après la préparation par Kodak® [112] des dispositifs électroluminescents utilisant des films organiques à base de verres moléculaires. Depuis, ces derniers sont utilisés comme matériaux conducteurs de trous dans de différentes applications comme les dispositifs photovoltaïques [113].

En effet, cette famille de composés représente une alternative intéressante aux électrolytes liquides et même aux polymères en tant que matériau actif dans les cellules

photovoltaïques hybrides. Ces molécules possèdent divers avantages comme les simples techniques de mise en œuvre et celles de purification.

Leur architecture chimique est constituée d'un centre de symétrie [114] pouvant avoir différentes formes structurales : molécules jumelles (*Twin*), en « étoile » (*Star-Shaped*), tétraédrique (*Spiro-Linked*), et à multiples branches (*Branched*). Ces formes sont schématisées dans la Figure I.24 :

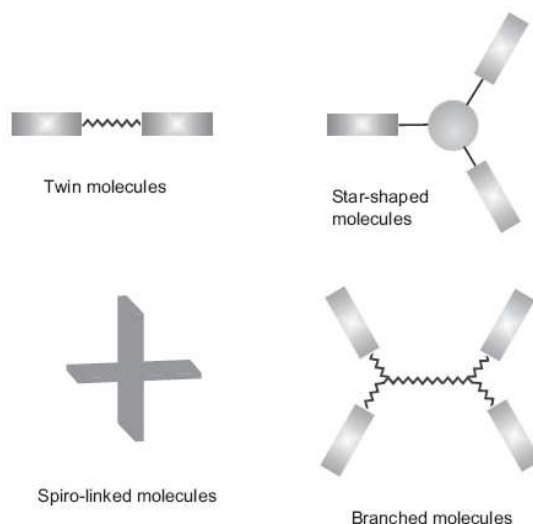


Figure I.24 : Les différentes formes de verres moléculaires d'après Grazulevicius [114].

Comme nous l'avons déjà vu, ces matériaux doivent assurer un bon transport de trous à la cathode. En effet, ces molécules ont la capacité de mieux s'insérer (plus que les polymères) dans les pores de TiO_2 . Ce qui permet une amélioration du transport de trous et une augmentation du rendement énergétique.

Leur défaut principal est une faible valeur de mobilité, ce qui induit à une recombinaison importante de porteurs de charges. Cette recombinaison peut s'expliquer par le fait que les trous pourraient s'accumuler à l'interface entre le dioxyde de titane et le matériau conducteur de trous. Ce phénomène a tendance à limiter les rendements photovoltaïques.

V.1.1 Propriétés requises

Pour que les verres moléculaires puissent être utilisés d'une manière efficace dans les cellules photovoltaïques, ils doivent remplir plusieurs conditions :

- Etre amorphe à température ambiante : le composé devrait avoir une température de transition vitreuse (T_g) supérieure à la température ambiante. Il ne doit pas présenter des phases cristallines [115] permettant ainsi une bonne interface avec les colorants. Ce qui limitera la cinétique des relaxations pouvant entraîner la recristallisation.
- Posséder une mobilité de charges (notamment de trous) assez élevée et ne pas provoquer d'effet écran avec le colorant utilisé : l'absorption de ces composés doit être strictement inférieure à celle du colorant ($\lambda_{\text{max-composé}}$ doit être inférieure à $\lambda_{\text{max-colorant}}$).
- Avoir un niveau énergétique adéquat de la HOMO : Il doit être compris entre le niveau énergétique de la HOMO du colorant et celui de la HOMO de la cathode (or) afin d'assurer une bonne injection des trous (Figure I.25).

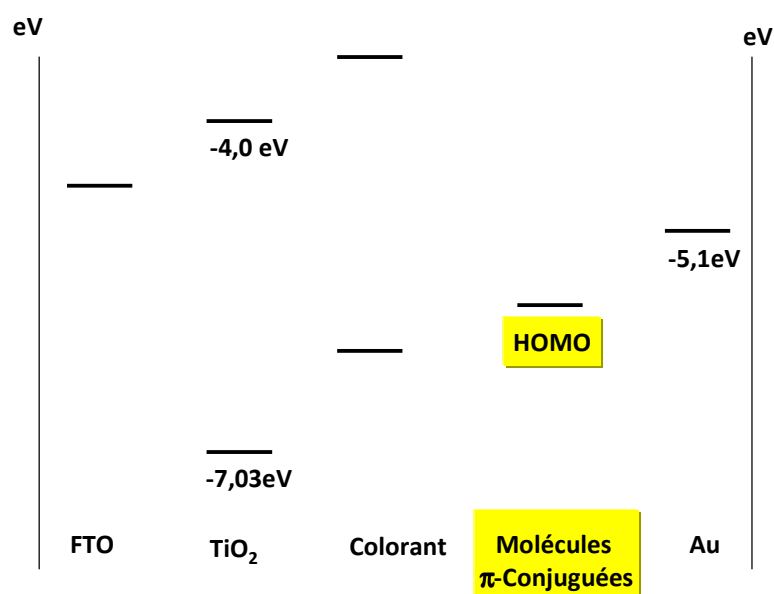


Figure I.25 : Niveau énergétique recherché des molécules π -conjuguées.

V.1.2 Verres moléculaires pour les cellules ssDSSCs

Divers matériaux amorphes basés sur des systèmes π -conjugués ont été synthétisés. La tris(diphénylamino)-triphénylamine (TDATA) [116]; la 1,3,5-tris(diphénylamino)-triphénylamine (TDAB) [117], le 1,3,5-tris[4-diphénylamino]phényl benzène (TDAPB) [118] ; la diarylamoni phénylaldéhyde arylhydrazone [119] ; la tri(terphényl-4-yl)amine (p -TTA) [120] ;

les 1,3,5-triaryl benzènes [121], les tris(oligoarylenyl)boranes [31] ont été étudiés (Figure I.26) :

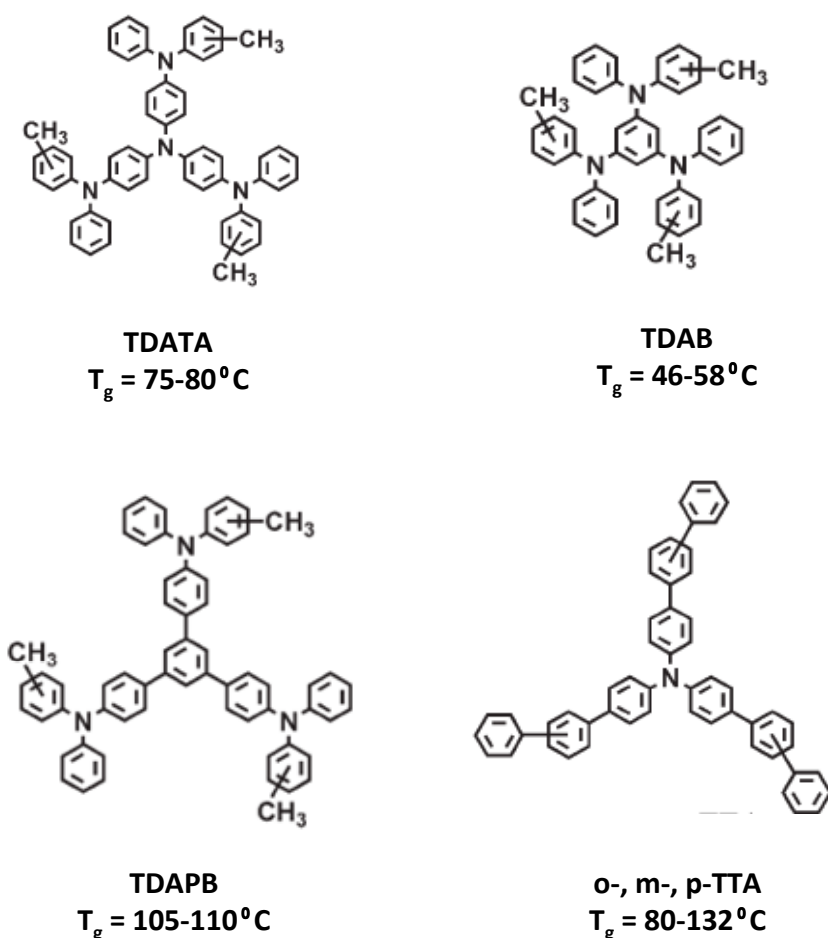


Figure I.26 : Structures chimiques de quelques familles de verres moléculaires.

Les composés organiques ayant le motif triarylamine comme noyau central ont été largement développés depuis l'an 2000 surtout en tant que matériaux transporteurs de trous [122-123]. Ces molécules peuvent être considérées comme des systèmes 3D en forme « étoile » grâce à leurs groupements phényles non-planaires. Elles ont montré des propriétés thermiques, optiques et électroniques très intéressantes. Leur température de transition vitreuse est relativement élevée (80°C et 132°C respectivement pour la TDATA et la *p*-TTA).

Depuis 2001, des molécules à base de carbazole ont aussi été étudiées comme verres moléculaires de manière intensive. En 2004, Grazulevicius et son équipe [124] ont développé trois dérivés de 6,6'-di(N-diphénylamino)-9,9'-dialkyl-3,3'-bicarbazoles (Figure I.27).

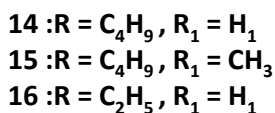
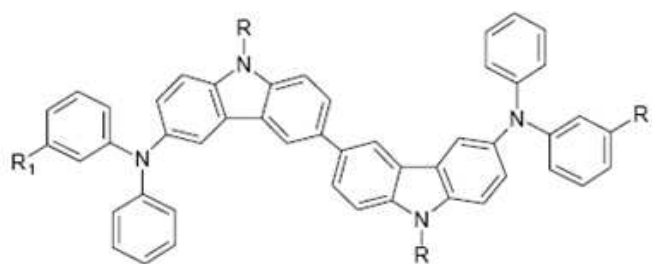


Figure I.27 : Dérivés de 6,6'-di(N-diphénylamino)-9,9'-dialkyl-3,3'-bicarbazoles d'après Grazulevicius [124].

Afin d'améliorer les propriétés thermiques et optiques par rapport aux anciennes molécules telle que la 3,6-di(diphénylamino)-9-éthylcarbazole [125], ils ont introduit une unité bicarbazole, ce qui a augmenté la T_g de 40°C pour le composé **16** par exemple.

Plus tard, de nouvelles molécules à base de carbazole (Figure I.28) ont également été synthétisées par Bubniene et ses collaborateurs [126]. Ils ont obtenu des températures de transition vitreuse variant de 69°C à 105°C mais les valeurs de mobilité sont restées très faibles de l'ordre de $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Un compromis est donc à trouver entre les propriétés thermiques et celles de mobilité de charges.

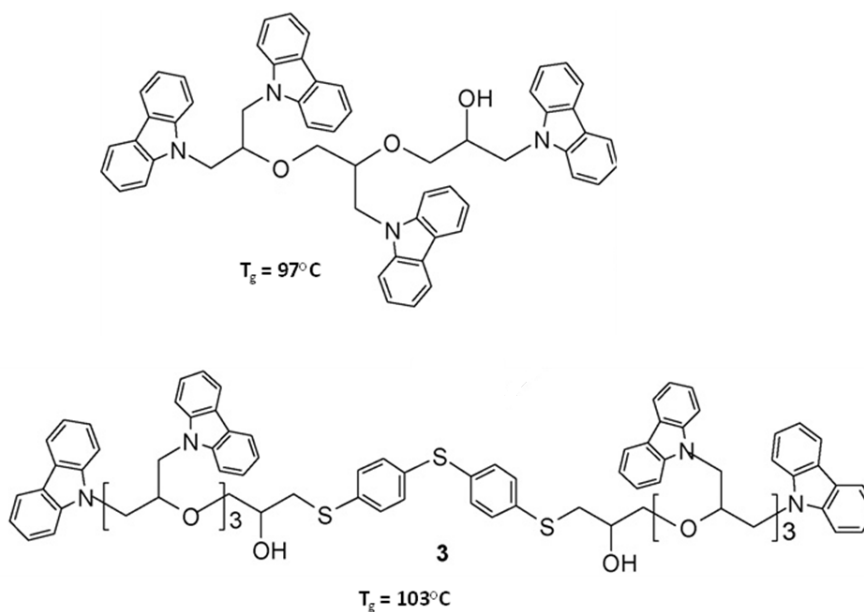


Figure I.28 : Verres moléculaires à base de carbazole d'après Bubienne [126].

V.1.3 Verres Moléculaires à base de spirobifluoréne

Les dérivés de spirobifluoréne ont majoritairement fait partie des verres moléculaires les plus étudiés pour le photovoltaïque. Comme pour la famille de triarylamine, divers composés sont synthétisés. Le spiro-OMeTAD [2,2',7,7'-tétrakis (N,N-di-*p*-méthoxyphényl amine)-9,9'-spirobifluoréne] est considéré comme le matériau conducteur de trous de référence pour les ssDSSCs. Il a d'abord été introduit par Bach et ses collaborateurs en 1998 [107,127]. D'autres composés tels que le spiro-TAD [2,2',7,7'-tétrakis (N,N, diphenylamine)-9,9'-spirobifluoréne] et le spiro-*m*-TTB [2,2',7,7'-tétrakis(N,N-di-*m*-méthylphénylamine)-9,9'-spirobifluoréne] ont également été utilisés par une évaporation sous vide [128].

Par la suite, nous allons nous intéresser plus précisément au spiro-OMeTAD comme molécule référence des composés synthétisés.

V.1.3.a Spiro-OMeTAD

Le spiro-OMeTAD représente le verre moléculaire le plus prometteur comme matériau conducteur de trous pour les ssDSSCs [89,129]. Depuis son utilisation en 1998, ce composé est largement étudié dans les cellules photovoltaïques atteignant des performances de conversion énergétique supérieure à 6% en 2011 par Grätzel et ses collaborateurs [28].

Le spiro-OMeTAD a été testé dans les ssDSSCs avec de différents colorants à base de complexes métalliques ou des colorants organiques. Les rendements photovoltaïques obtenus ont été très variables (2,1% à 5,1%) suivant la nature du colorant utilisé. Pour les cellules utilisant des colorants de complexes métalliques au ruthénium : l'équipe de Krüger [71] ont réussi à obtenir 2,1% en rendement de conversion énergétique avec du N719 comme colorant. Plus récemment, Celle de Wang [72] a montré qu'en utilisant toujours le colorant C104, le rendement a atteint 4,6% alors qu'en le remplaçant par le colorant C106, ils ont obtenu des rendements de 5,1% [73]. En revanche, les cellules effectuées avec des colorants organiques ont atteint des rendements variables de 4,1% à 4,8% avec du D102 [47] et C201 [93] respectivement.

Les principales caractéristiques du spiro-OMeTAD sont citées Figure I.29 :

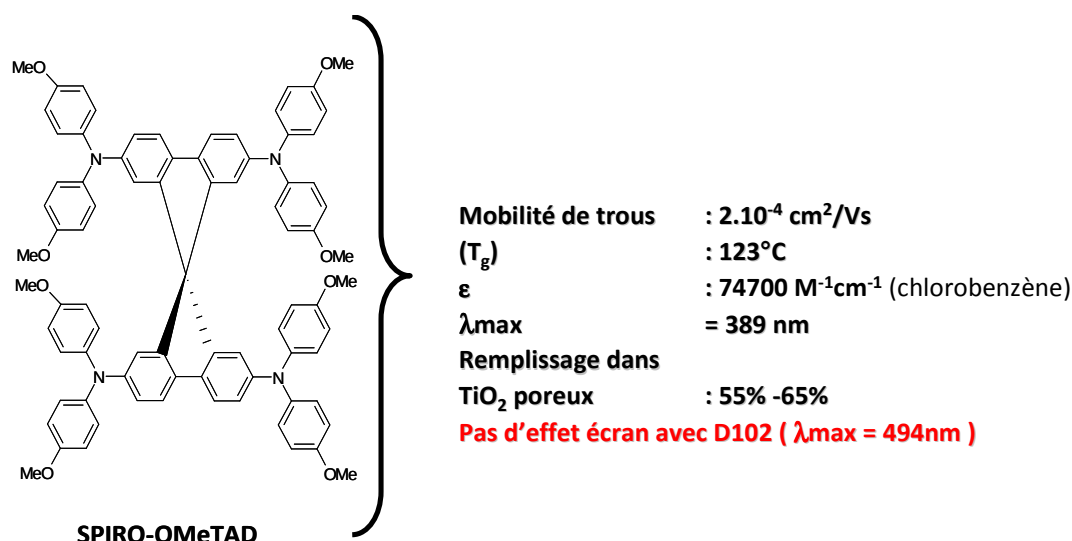


Figure I.29 : Principales caractéristiques du spiro-OMeTAD.

- Une mobilité de trous de l'ordre de $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [104] pour le spiro-OMeTAD non dopé. Cette donnée est importante pour le transport de charges ainsi que l'amélioration du rendement photovoltaïque.
- Un état amorphe à température ambiante. En effet, sa température de transition vitreuse (T_g de 123°C) est supérieure à la température ambiante.
- Un coefficient d'extinction molaire ϵ de $74700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ne présentant pas d'effet écran (pas de chevauchement des maxima d'absorption) avec un des colorants utilisés dans les dispositifs photovoltaïques (D102).
- Un taux de remplissage dans les pores du dioxyde de titane variant entre 55-65% [104]. Cette donnée est définie comme le taux maximal d'insertion du spiro-OMeTAD dans les pores du dioxyde de titane pouvant améliorer le rendement photovoltaïque.

Pour déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction du spiro-OMeTAD, des mesures de voltampérométrie cyclique ont été appliquées dans plusieurs solvants avec un couple redox ferrocène/ferricinium (Fc/Fc^+) comme référence. En utilisant le dichlorométhane, le potentiel d'oxydation a atteint $0,12 \text{ V}$ [130] (Figure I.30). Cette valeur est similaire à celle obtenue par Boschloo [131] ($0,15 \text{ V}$) en utilisant un liquide ionique [1-éthyl-3-méthylimidazolium-bis (trifluorométhylsulfonyl)-imide] comme électrolyte.

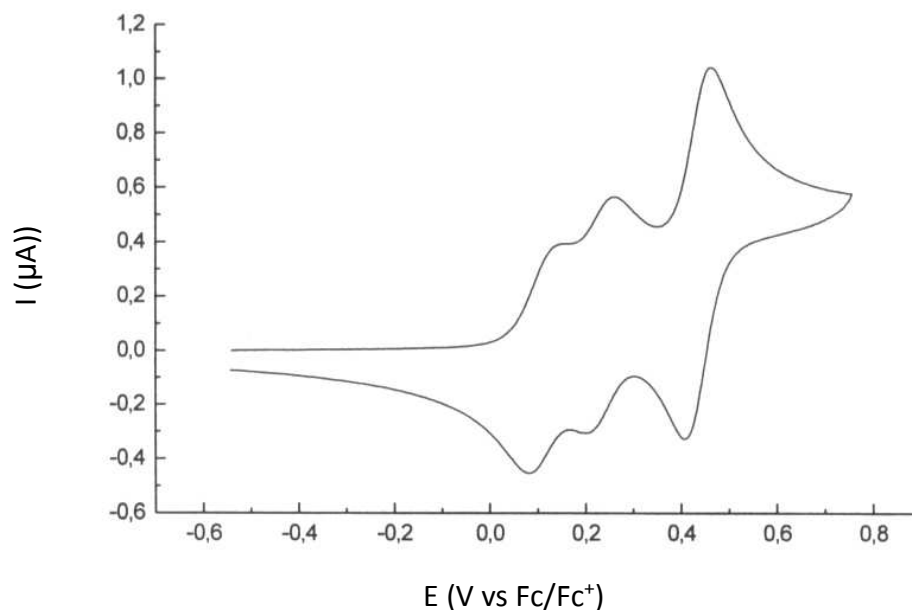


Figure I.30 : Voltampérogramme du spiro-OMeTAD dans le CH_2Cl_2 avec du Fc/Fc^+ d'après Bach [130].

VI Conclusion

Depuis longtemps, les énergies fossiles assurent une grande partie de la consommation mondiale en énergie. En revanche, elles causent de sérieux problèmes environnementaux (pollution...). Une des alternatives a été d'utiliser des énergies renouvelables. Le photovoltaïque fait partie de ces dernières car il puise ses ressources du rayonnement solaire, source quasi-illimitée. Depuis quelques années, des recherches importantes sur les dispositifs photovoltaïques ont été effectuées dans le but de remplacer les dispositifs inorganiques et pouvoir réduire leur coût de fabrication et de vente au public. Une catégorie s'est donc développée : elle concerne les dispositifs hybrides sensibilisés « tout solide » (ssDSSCs).

Néanmoins ces recherches n'ont pas encore dépassé le stade du laboratoire du fait des rendements de conversion encore modestes (~6%) et d'une stabilité de la cellule limitée dans le temps. Des études supplémentaires ont donc été nécessaires pour améliorer l'efficacité de la cellule et les différents paramètres mis en jeu tels que la nature du dioxyde de titane, le type de colorant, les matériaux conducteurs de trous...

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif premier a été d'élaborer de nouveaux verres moléculaires comme matériaux conducteurs de trous pour des ssDSSCs. Ces composés sont

formés de molécules π -conjuguées en « étoile » ayant la triphénylamine comme cœur et des groupements de thiophènes et thiénothiophènes comme substituants de branches. Comme décrit auparavant, ces molécules doivent posséder les propriétés suivantes :

- Etre amorphe à température ambiante avec une T_g élevée.
- Avoir une importante valeur de mobilité (supérieure à $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).
- Ne pas avoir un effet écran avec le colorant utilisé.
- Avoir des niveaux énergétiques convenables surtout celui de la HOMO qui doit être compris entre le niveau de la HOMO du colorant et celui du la cathode (Au).

Des caractérisations préliminaires de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés ont ensuite été réalisées en associant les verres moléculaires synthétisés au dioxyde de titane.

Références bibliographiques

-
- [1] (a) Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1839**, 9, 145. (b) Becquerel, A.E. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1839**, 9, 561.
- [2] Moser, J. *Monatsh. Chem.* **1887**, 8, 373.
- [3] Pochettino, A. *Acad. Lincei Rend.* **1906**, 15, 355.
- [4] Volmer, M. *Ann. Physik* **1913**, 40, 775.
- [5] Tennakone, K.; Hewaparakkrama, K. P.; Dewasurendra, M.; Jayatissa, A.H.; Weerasena, L.K. *Semicond. Sci. Technol.* **1988**, 3, 382.
- [6] Metzendorf, J.; Winter, S.; Wittchen, T. *Metralogia* **2000**, 37, 573.
- [7] American Society for Testing and Materials (ASTM) **1992**, G173-03, ISO 9845-1.
- [8] Komp, R.J. *Practical Photovoltaics*, **1981**, MI, 109.
- [9] Lee, S.K. ; Cho, N.S. ; Kwak, J.H.; Lim, K.S.; Shim, H-K.; Hwang, D-H.; Brabec, C.J. *Thin Solid Films* **2006**, 157, 511-512.
- [10] Yu, G.; Heeger, A.J. *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 4510.
- [11] Liu, J.; Shi, Y.; Yang, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 420.
- [12] (a) Brabec, C.J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N.S.; Fromherz., T. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 374. (b) Brabec, C.J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz., T. *Thin Solid Films* **2002**, 368, 403.
- [13] Hu, J.; Yang, C.; Qiao, J.; Li, Y. *Synth. Met.* **2005**, 150, 297.
- [14] Brabec, C. J. *Sol. Energy Mater. and Sol.Cells* **2004**, 83, 273.
- [15] Randall, J. F.; Jacot, J. *Renewable Energy* **2003**, 28, 1851.
- [16] Kamohara, I.; Townsend, M.; Cottle, B. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 014501.
- [17] Tennakone, K.; Kumara, G. R. R. A.; Kumarasinghe, A. R.; Wijayantha, K. G. U.; Sirimanne, P. M. *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, 10, 1689.
- [18] O'Regan, B.; Schwartz, D. T.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1263.
- [19] Lévy-Clément, C.; Tena-Zaera, R.; Ryan, M. A.; Katty, A.; Hodes, G. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1512.
- [20] Larramona, G.; Choné, C.; Jacob, A.; Sakakura, D.; Delatouche, B.; Péré, D.; Cieren, X.; Nagino, M.; Bayón, R. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1688.
- [21] Belaidi, A.; Dittrich, T.; Kieven, D.; Tornow, J.; Schwarzburg, K.; Lux-Steiner, M. *Physica. Status Solidi (RRL)* **2008**, 2, 172.
- [22] Nezu, S. ; Larramona, G. ; Choné, C. ; Jacob, A. ; Delatouche, B. ; Péré, D.; Moisan, C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 6854.
- [23] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- [24] Grätzel, M. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.* **2004**, 164, 3.
- [25] Coakley, K. M.; McGehee, M. D. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3380.
- [26] Bouclé, J. ; Chyla, S. ; Shaffer, M. S.P. ; Durrant, J.R. ; Bradley, D. D.C. ; Nelson, J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 622.
- [27] Hagen, J.; Schaffrath, W.; Otschik, P.; Fink, R.; Bacher, A.; Schmidt, H.W.; Haarer, D. *Synth. Met.* **1997**, 89, 215.
- [28] Cai, N.; Moon, S. J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2011**, 11, 1452.
- [29] Karl, N. *Synth. Met.* **2003**, 133, 649.

-
- [30] Podzorov, V.; Pudalov, V. M.; Gershenson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1739.
- [31] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75.
- [32] Kreouzis, T.; Poplavsky, D.; Tuladhar, S. M.; Campoy-Quiles, M.; Nelson, J.; Campbell, A. J.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235201.
- [33] Bisquert, J.; Palomares, E.; Quiñones, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19406.
- [34] Kawashima, T.; Matsui, H.; Tanabe, N. *Thin Solid Films* **2003**, *445*, 241.
- [35] Pfaff, G.; Reynders, P. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1963.
- [36] Salvador, A.; Pascual-Martí, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A.; March, J. G. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2000**, *22*, 301.
- [37] Braun, J. H.; Baidins, A.; Marganski, R. E. *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20*, 105.
- [38] (a) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *37*, 238. (b) Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2363.
- [39] Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [40] Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [41] Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 347.
- [42] Hore, S.; Vetter, C.; Kern, R.; Smit, H.; Hinsch, A. *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **2006**, *90*, 1176.
- [43] Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. *Thin Solid Films* **1984**, *122*, 9.
- [44] Barbe, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 3157.
- [45] Park, N. G.; van de Lagemaat, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989.
- [46] Chen, X. B.; Mao, S. S. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891.
- [47] Schmidt-Mende, L.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813.
- [48] Pierre, A. C.; Pajonk, G. M. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.
- [49] (a) Lu, Z. L.; Lindner, E.; Mayer, H. A. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3543. (b) Wight, A. P.; Davis, M. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
- [50] Kim, K. D.; Kim, H. T. *Colloids Surf., A* **2002**, *207*, 263.
- [51] Li, Y.; White, T. J.; Lim, S. H. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1372.
- [52] Vorkapic, D.; Matsoukas, T. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 2815.
- [53] Oskam, G.; Nellore, A.; Penn, R. L.; Searson, P. C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1734.
- [54] Ding, I. K.; Tetreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2431.
- [55] Greene, L. E.; Law, M.; Tan, D. H.; Montano, M.; Goldberger, J.; Somorjai, G.; Yang, P. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1231.
- [56] Olson, D. C.; Shaheen, S. E.; Collins, R. T.; Ginley, D. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9544.
- [57] Enache-Pommer, E.; Boercker, J. E.; Carter, C. B.; Kortshagen, U. R.; Norris, D. J.; Aydil, E. S. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123116.
- [58] Greene, L. E.; Law, M.; Yuhas, B. D.; Yang, P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18451.
- [59] Liu, B.; Aydil, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985.
- [60] Feng, X. J.; Shankar, K.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Latempa, T. J.; Grimes, C. A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3781.
- [61] Zhu, K.; Neale, N. R.; Miedaner, A.; Frank, A. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 69.
- [62] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Mueller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- [63] Kavan, L.; O'Regan, B. C.; Grätzel, M. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 291.

-
- [64] Sommeling, P. M.; O'Regan, B. C.; Haswell, R. R.; Smit, H. J. P.; Bakker, N. J.; Smits, J. J. T.; Kroon, J. M.; van Roosmalen, J. A. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19191.
- [65] O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001.
- [66] Barnes, P. R. F.; Anderson, A. Y.; Koops, S. E.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *113*, 1126.
- [67] Krüger, J. "Interface engineering in solid dye-sensitized solar cells" Lausanne, EPFL, **2003**.
- [68] Salafsky, J. S. *Phys. Rev. B* **1999**, *16*, 10885.
- [69] Schmidt-Mende, L.; Kroeze, J. E.; Durrant, J. R.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1315.
- [70] Snaith, H. J.; Zakeeruddin, S. M.; Schmidt-Mende, L.; Klein, C.; Grätzel, M. *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 6413.
- [71] Krüger, J.; Plass, R.; Grätzel, M.; Matthieu, H. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 367.
- [72] Wang, M.; Moon, S. J.; Xu, M.; Chittibabu, K.; Wang, P.; Cevey-Ha, N. L.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Small* **2010**, *6*, 319.
- [73] Wang, M.; Liu, J.; Cevey-Ha, N. L.; Moon, S. J.; Liska, P.; Humphry-Baker, R.; Moser, J. E.; Grätzel, C.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2562.
- [74] Rubino, P.; Choné, C.; Larramona, G.; Bignozzi, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15342.
- [75] Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7671.
- [76] Ferrere, S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1083.
- [77] Geary, E. A. M.; Hirata, N.; Clifford, J.; Durrant, J. R.; Parsons, S.; Dawson, A.; Yellowlees, L. J.; Robertson, N. *Dalton Trans.* **2003**, 3757.
- [78] Sakaki, S.; Kuroki, T.; Hamada, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 840.
- [79] Alebbi, M.; Bignozzi, C. A.; Heimer, T. A.; Hasselmann, G. M.; Meyer, G. J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7577.
- [80] Cherian, S.; Wamser, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3624.
- [81] Fungo, F.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 645.
- [82] Kay, A.; Grätzel, M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6272.
- [83] Liu, Y.; Xiang, N.; Feng, X.; Shen, P.; Zhou, W.; Weng, C.; Zhao, B.; Tan, S. *Chem. Commun.* **2009**, 2499.
- [84] Giribabu, L.; Kumar, C. V.; Reddy, V. G.; Reddy, P. Y.; Rao, C. S.; Jang, S. R.; Yum, J. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1611.
- [85] Rawling, T.; Austin, C.; Buchholz, F.; Colbran, S.B.; McDonagh, A.M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3215.
- [86] Wang, W. S.; Cui, Y.; Dan-Oh, Y.; Kasada, C.; Shinpo, A.; Hara, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17011.
- [87] Tanaka, H.; Takeichi, A.; Higuchi, K.; Motohiro, T.; Takata, M.; Hirota, N.; Nakajima, J.; Toyoda, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93*, 1143.
- [88] Ooyama, Y.; Shimada, Y.; Ishii, A.; Ito, G.; Kagawa, Y.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Harima, Y. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem* **2009**, *203*, 177.
- [89] Li, C.; Yum, J. H.; Moon, S. J.; Herrmann, A.; Eickemeyer, F.; Pschirer, N. G.; Erk, P.; Schoeboom, J.; Mullen, K.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ChemSusChem* **2008**, *1*, 615.
- [90] Wiberg, J.; Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Albinsson, B. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3881.

-
- [91] Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S. *Chem. Commun.* **2003**, 3036.
- [92] Marinado, T.; Hagberg, D. P.; Hedlund, M.; Edvinsson, T.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G.; Rensmo, H.; Brinck, T.; Sun, L. C.; Hagfeldt, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 133.
- [93] Wang, P.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4460.
- [94] Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T. Q.; Yanagida, S. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1806.
- [95] Hagberg, D. P.; Yum, J. H.; Lee, H.; De Angelis, F.; Marinado, T.; Karlsson, K. M.; Humphry-Baker, R.; Sun, L. C.; Hagfeldt, A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6259.
- [96] Xu, M.; Li, R.; Pootrakulchote, N.; Shi, D.; Guo, J.; Yi, Z.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770.
- [97] Zhang, G. L.; Bala, H.; Cheng, Y. M.; Shi, D.; Lv, X. J.; Yu, Q. J.; Wang, P. *Chem. Commun.* **2009**, 2198.
- [98] Murakoshi, K.; Kogure, R.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Sol. Energy Mater. and So.r Cells* **1998**, *55*, 113-125.
- [99] Kwong, C.Y.; Djuri, A.B.; Chui, P.C.; Cheng, K.W.; Chan, W.K. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 372.
- [100] Bouclé, J.; Chyla, S.; Shaffer M. S. P.; Durrant, J.R.; Bradley, D.D.C.; Nelson, J. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 622.
- [101] Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Tuladhar, P. S.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Anthopoulos, T.; Sirringhaus, H.; Heeney, M.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3272.
- [102] Litvinov, V. P.; Gol'dfarb, Y. A. L. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1976**, *19*, 123.
- [103] Zhang, X.; Matzger, A. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9813.
- [104] Poplavskyy, D.; Nelson, J. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 341.
- [105] Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2006**, *500*, 296.
- [106] Grigalevicius, S.; Blazys, G.; Ostrauskaite, J.; Grazulevicius, J.V.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem.* **2003**, *154*, 161.
- [107] Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissortel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- [108] Snaith, H. J.; Moule, A. J.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3372.
- [109] Schlichthorl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8141.
- [110] O'Regan, B.; Lenzmann, F.; Muis, R.; Wienke, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 5023.
- [111] Tammann, G. *J. Phys. Chem.* **1898**, *25*, 441.
- [112] Van Slyke, S. A.; Tang, C. W. *US Patent No 4* **1985**, 539, 507.
- [113] Millis, A.; Le Hunte, S. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem* **1997**, *108*, 1.
- [114] Strohrriegl, P.; Grazulevicius, J.V. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1439.
- [115] Grazulevicius, J. V., Strohrriegl, P., Pielichowski, J.; Pielichowski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1297.
- [116] Shirota, Y.; Kobata, T.; Noma, N. *Chem. Lett.* **1989**, 1145.
- [117] Ishikawa, W.; Inada, H.; Nakano, H.; Shirota, Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1992**, *211*, 431.
- [118] Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 319.
- [119] Nishimura, K.; Kobata, T.; Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 897.
- [120] Higuchi, A.; Ohnishi, K.; Nomura, S.; Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 1109.
- [121] Okumoto, K.; Shirota, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1231.

-
- [122] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
 - [123] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 75.
 - [124] Balionyte, A.; Lideikis, E.; Grigalevicius, S.; Ostrauskaite, J.; Burbulis, E.; Jankauskas, V.; Montrimas, E.; Grazulevicius, J.V. *J. Photochem. Photobiol., A : Chem* **2004**, *162*, 187.
 - [125] Grigalevicius, S.; Getautis, V.; Grazulevicius, J.V.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V.; Montrimas, E. *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *72*, 395.
 - [126] Bubniene, G.; Malinauskas, T.; Getautis, V.; Stanisauskaite, A.; Jankauskas, V.; Sidaravicius, J. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 670.
 - [127] Bach, U.; Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Haque, S. A.; Durrant, J. R.; Grätzel, M.; Klug, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7445.
 - [128] Bach, U.; De Cloedt, K.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1060.
 - [129] Krüger, J.; Plass, R.; Cevey, L.; Piccirelli, M.; Grätzel, M.; Bach, U. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2085.
 - [130] Bach, U.; *Thèse EPFL* **2000**.
 - [131] Cappel, U.B. ; Gibson, E.A. ; Hagfeldt, A. ; Boschloo, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6275.

Chapitre II :

Synthèse des molécules π -conjuguées à base de triphénylamine / thiéno[3,2-*b*]thiophène

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DES MOLECULES π-CONJUGUEES A BASE DE TRIPHENYLAMINE / THIENO[3,2-<i>B</i>]THIOPHENE	72
I INTRODUCTION	72
II STRATEGIE DE SYNTHÈSE DES COMPOSES TPA-TTH (1) ET TPA-TH-TTH (2).....	73
II.1 MODELISATION : EFFET DE LA POSITION DU GROUPEMENT TH PAR RAPPORT AU GROUPEMENT TTH SUR TPA-TH-TTH (2)	73
II.2 STRATEGIE DES DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSES ENVISAGEES DES MOLECULES 1 ET 2	74
II.3 REACTIONS DE COUPLAGE (STILLE OU SUZUKI)	76
II.4 SYNTHÈSE DU THIENO[3,2- <i>B</i>]THIOPHENE	78
II.5 SYNTHÈSE DE LA TRIS (4-(5-BROMOTHIOPHEN-2-YL)PHENYL)AMINE.....	80
II.6 SYNTHÈSE DE LA TRIS{4-(4,4,5,5-TETRAMETHYL[1,3,2]DIOXA- BOROLANE)PHENYL}AMINE	81
III VOIE DE SYNTHÈSE DES MOLECULES 1 ET 2.....	82
III.1 SYNTHÈSE PAR COUPLAGE DE STILLE.....	82
III.2 SYNTHÈSE PAR COUPLAGE DE SUZUKI	84
III.3 VOIES INTERMEDIAIRES DE SYNTHÈSE UTILISANT DES REACTIONS DE PROTECTION.....	86
III.4 BILAN DES SYNTHÈSES DES COMPOSES TPA-TTH (1) ET TPA-TH-TTH (2)	88
IV MATERIAUX CONDUCTEURS DE TROUS AVEC DES DERIVES ALKYLE DE TRIPHENYLAMINE... 89	89
IV.1 CHOIX DES MOLECULES π -CONJUGUEES	89
IV.2 SYNTHÈSE DES DERIVES DU 3-NONYLTHIENO[3,2- <i>B</i>]THIOPHENE	91
IV.2.1 Synthèse du 3-nonylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène	91
IV.2.2 Bromation du 3-nonylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène.....	92
IV.2.3 Stannylation « in situ » du 3-Nonylthiéno[3,2- <i>b</i>]thiophène	92
IV.3 VOIES DE SYNTHÈSE DES COMPOSES TPA/TH/TTH-C ₉ H ₁₉ (M1 A M5).....	93
V CONCLUSION.....	98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	100

Chapitre II : Synthèse des molécules π -conjuguées à base de triphénylamine / thiéno[3,2-*b*]thiophène

I Introduction

Le principal objectif de ce travail de thèse concerne l'élaboration de nouvelles molécules π -conjuguées en « étoile » pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés « tout solide » (ssDSSCs). Ces molécules vont jouer le rôle du matériau transporteurs de trous (HTM). L'approche adoptée consiste en la synthèse de molécules à base de motif triphénylamine (TPA) comme cœur et la combinaison de différentes entités telles que le thiophène (Th) et le thiéno[3,2-*b*]thiophène (TTh) sur les branches. Ces composés en « étoile » sont synthétisés dans le but d'obtenir des verres moléculaires présentant les propriétés suivantes : une structure amorphe à température ambiante (T_g supérieure à la température ambiante) ; des valeurs de mobilités de charges élevées ; une absence d'effet écran avec le colorant utilisé et des niveaux énergétiques (HOMO et LUMO) adaptés à l'utilisation de ces molécules dans les ssDSSCs. La structure propre à la triphénylamine permet de donner aux molécules synthétisées les propriétés de transport de charges [1-2]. En plus, l'augmentation de la délocalisation du système π -conjugué avec les groupements Th et TTh devrait améliorer les propriétés thermiques, optiques et électroniques des matériaux.

Les deux premiers composés synthétisés à base de triphénylamine sont présentés (Figure II.1) :

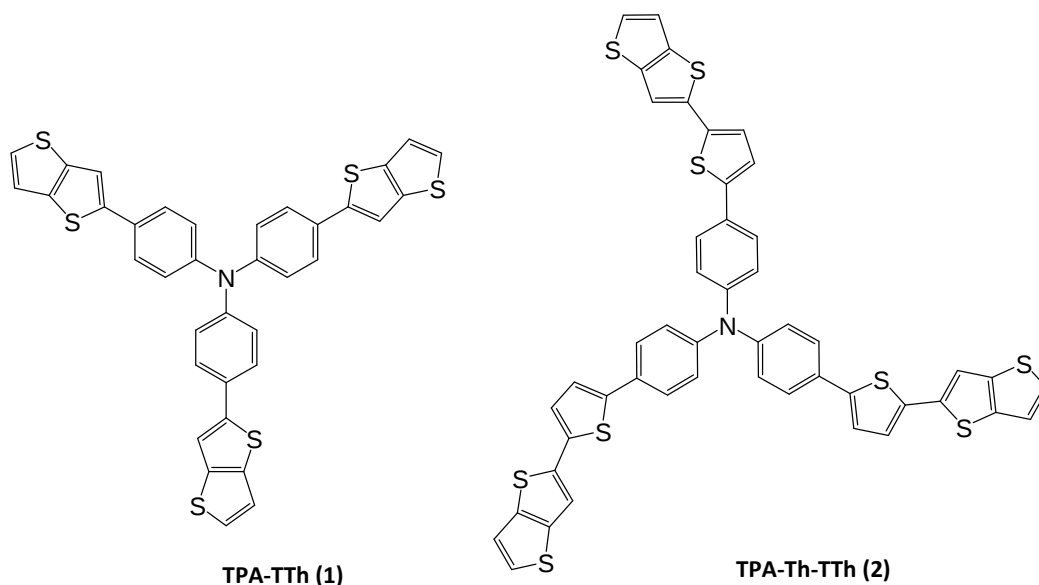


Figure II.1 : Structures chimiques des dérivés sans chaîne alkyle de la triphénylamine (TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh(2)).

La tris(4-(thiéno[3,2-*b*]thiophèn-2-yl)phényl)amine **1** (nommée TPA-TTh) est constituée d'un cœur de triphénylamine sur laquelle est accroché un motif thiéno[3,2-*b*]thiophène. Par extension, une entité thiophène est rajoutée entre les deux groupements précédents pour donner la tris(4-(5-(thiéno[3,2-*b*]thiophèn-2-yl) thiophèn-2-yl)phényl)amine **2** (nommée TPA-Th-TTh).

II Stratégie de synthèse des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2)

Avant de détailler la synthèse de ces molécules, nous avons cherché à déterminer par modélisation de la molécule **2**, la combinaison la plus adaptée pour placer les groupements Th et TTh sur les branches.

II.1 Modélisation : Effet de la position du groupement Th par rapport au groupement TTh sur TPA-Th-TTh (2)

Pour déterminer l'effet du système π -conjugué sur la molécule **2**, nous avons envisagé d'ajouter un groupement thiophène au composé **1**. Toutefois, deux choix de combinaisons de branches ont été possibles : TPA-Th-TTh (introduction du groupe Th entre le cœur TPA et le motif TTh) ou TPA-TTh-Th (introduction du groupe Th à l'extrémité de la branche).

Pour choisir la meilleure combinaison, nous avons utilisé la modélisation moléculaire qui permet de préciser la conformation spatiale des molécules. En se basant sur les recouvrements moléculaires des composés, la modélisation peut donner un aperçu sur l'évolution des systèmes moléculaires. Cet ordre reste théorique mais fournit une représentation des molécules. La Figure II.2 représente les recouvrements orbitaux de chaque combinaison précitée :

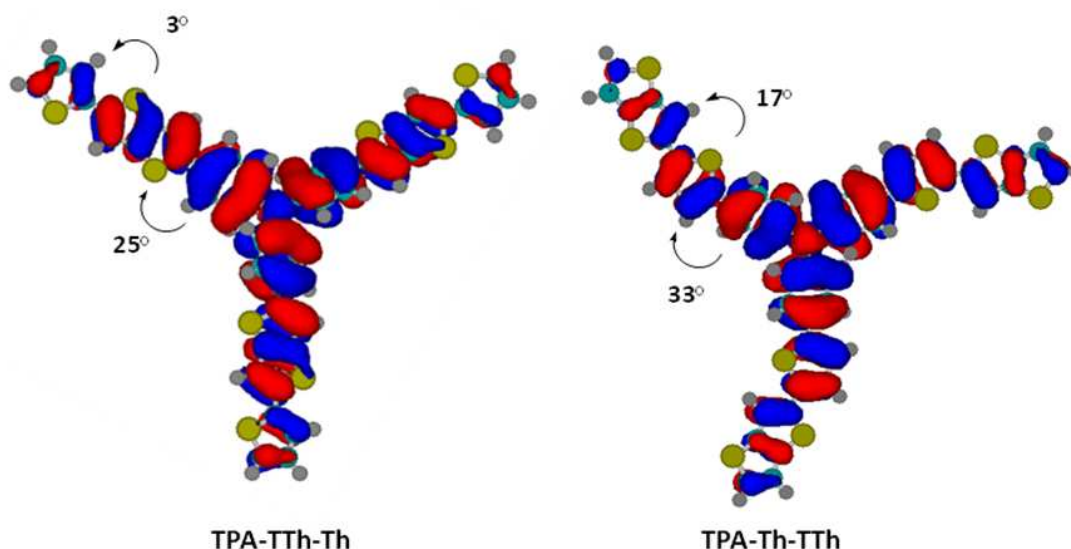


Figure II.2 : Recouvrements orbitaux des différentes combinaisons de la triphénylamine.

En comparant les deux molécules, certaines différences sont constatées : la conformation spatiale TPA-TTh-Th est plus plane que celle de la TPA-Th-TTh au niveau des motifs Th et TTh (diminution des angles dièdres en passant de la TPA-Th-TTh à la TPA-TTh-Th). Cette planéité implique par la suite des risques de cristallisation du composé (π -stacking). Pour cette raison, la combinaison TPA-Th-TTh est choisie et a déterminé la synthèse du composé **2**.

II.2 Stratégie des différentes voies de synthèses envisagées des molécules **1** et **2**

Afin de synthétiser les molécules **1** et **2**, quelques réactions ont été envisagées dans la rétro-synthèse décrite ci-dessous (Schéma II.1) :

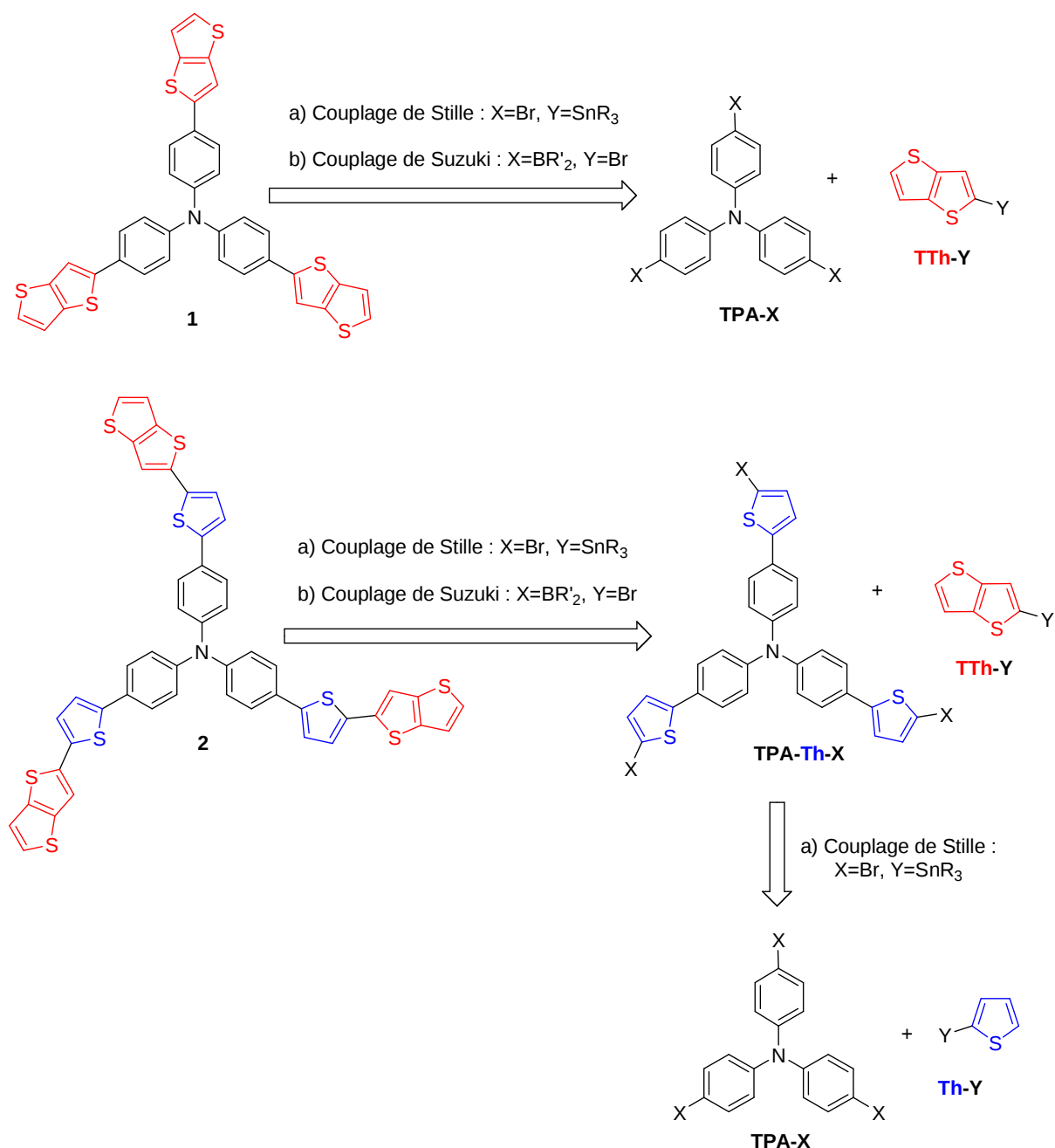


Schéma II.1 : Schéma de la rétro-synthèse des composés TPA-TTh (**1**) et TPA-Th-TTh (**2**).

Le schéma proposé de rétro-synthèse des molécules **1** et **2** se décompose en deux parties : d'une part, le cœur à base de triphénylamine (TPA) et, d'autre part, le motif thiéno[3,2-*b*]thiophène.

Les réactions mises en jeu pour la synthèse des composés **1** et **2** dans cette rétro-synthèse sont principalement des couplages au palladium (Pd) tels que le couplage de Stille

ou celui de Suzuki nécessitant respectivement des réactions de stannylation ou de boronation ainsi que des réactions de bromation.

Le composé **1** est synthétisé à partir d'un dérivé de thiéno[3,2-*b*]thiophène et d'une triphénylamine substituée par deux groupements distincts. En effet, le choix des groupements s'est porté sur un halogène (brome) ou un groupement boré.

Le composé **2** est synthétisé à partir du motif principal thiéno[3,2-*b*]thiophène et d'une triphénylamine fonctionnalisée par un thiophène. Ce dernier est également substitué aussi par deux groupements différents (bromé et boré).

II.3 Réactions de couplage (Stille ou Suzuki)

Afin de réaliser la trifonctionnalisation des molécules à base de la triphénylamine, deux réactions de couplage au palladium ont été utilisées : le couplage de Suzuki [3-4] ou celui de Stille [2,5-6]. (Schéma II.2)

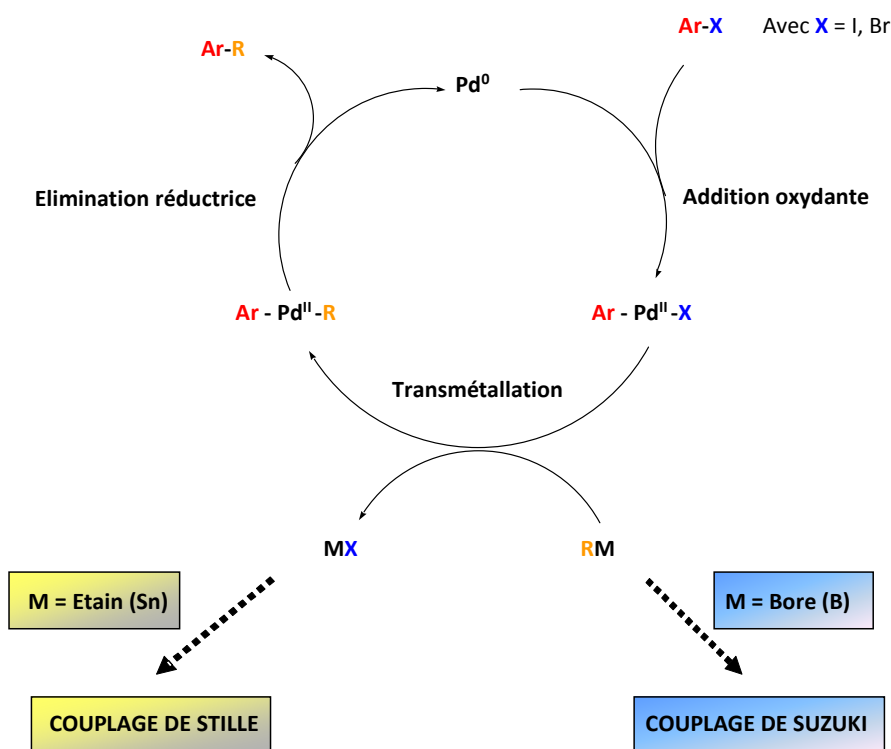


Schéma II.2 : Mécanisme général des couplages de Stille ou de Suzuki.

Ce mécanisme comporte trois étapes fondamentales : (i) une addition oxydante d'un dérivé halogéné π -conjugué Ar-X qui, par insertion de Pd^0 , donne Ar-Pd-X avec une

augmentation du degré d'oxydation du métal (passage du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation II) ; (ii) une réaction de transmétallation avec un échange halogène-groupement R ; (iii) une élimination réductrice afin de régénérer le catalyseur et conduire au composé souhaité Ar-R.

Le couplage de Suzuki nécessite donc la synthèse des produits borés (RM avec M = borolane) et bromés (Ar-X avec X=Br). Pour la synthèse des molécules **1** et **2**, les dérivés mis en jeu lors de ce couplage sont indiqués ci-dessous (Figure II.3).

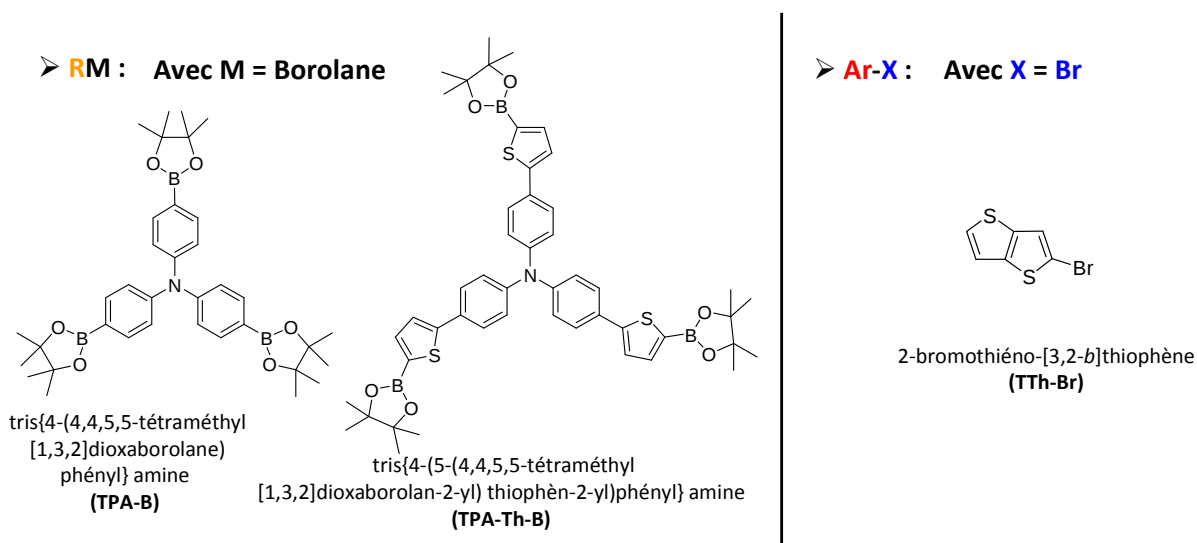


Figure II.3 : Dérivés mis en jeu lors du couplage de Suzuki.

Les produits borés sont composés de groupements de cœur comme la tris{4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane)phényl}amine (TPA-B) ou la tris{4-(5-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolan-2-yl) thiophèn-2-yl)phényl} amine (TPA-Th-B). Le dérivé bromé est le 2-bromo thiéno[3,2-*b*]thiophène (TTh-Br).

D'un autre côté, le couplage de Stille appliqué aux composés **1** et **2** nécessite la synthèse de dérivés d'étain et bromés (Ar-X avec X=Br) présentés dans Figure II.4 :

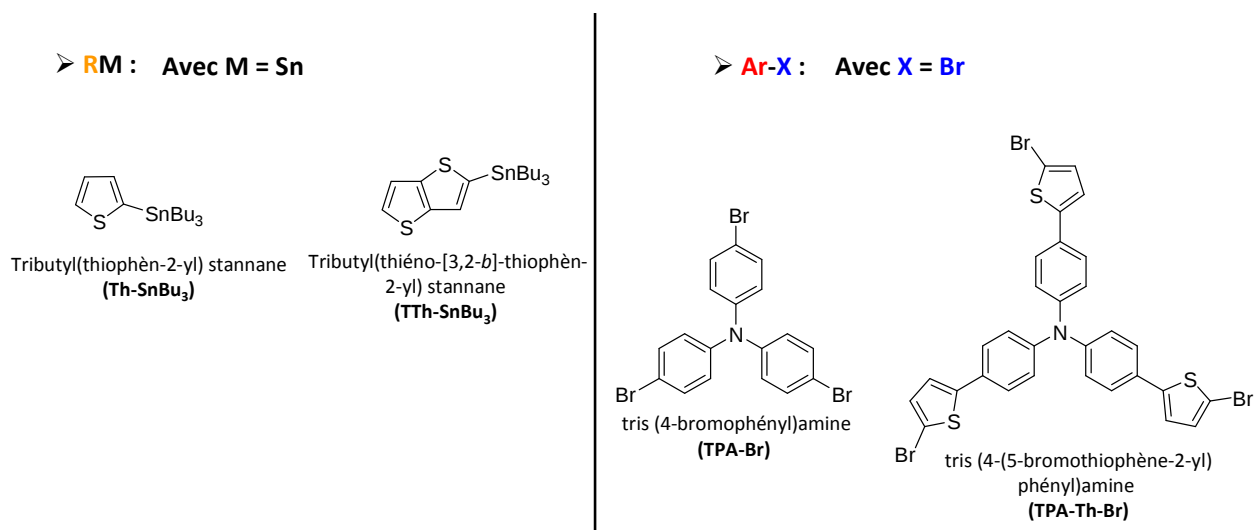


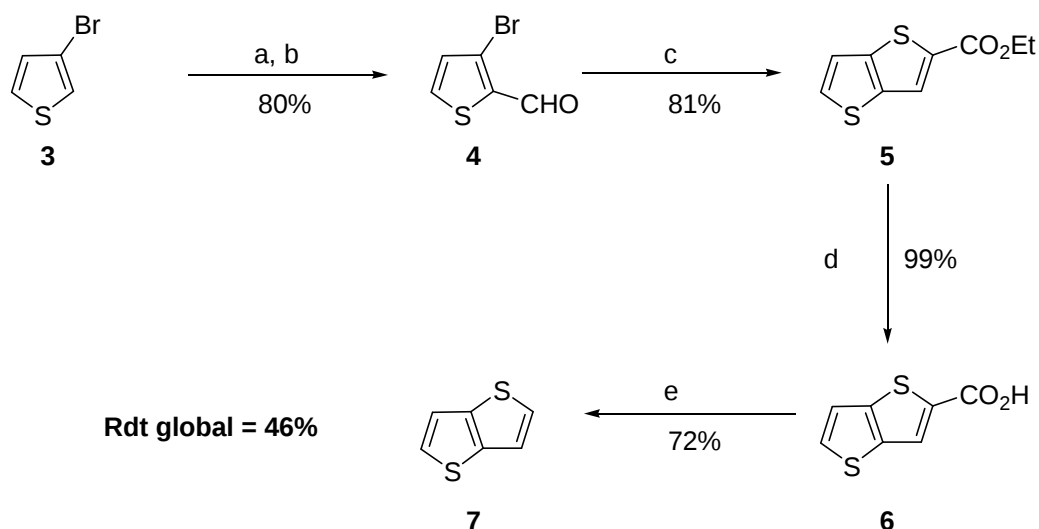
Figure II.4 : Dérivés mis en jeu lors du couplage de Stille.

Le couplage de Stille met en jeu des produits à base d'étain comme le Th-SnBu₃ (commercial) et le TTh-SnBu₃ et des dérivés bromés. Ces derniers sont formés de groupements de cœur comme la tris(4-bromophényl)amine commerciale (TPA-Br) et la tris (4-(5-bromothiophène-2-yl)phényl)amine (TPA-Th-Br).

Avant de passer aux détails de synthèse des composés **1** et **2**, la synthèse de trois intermédiaires essentiels sera décrite. Il s'agit du motif principal de base le thiéno-[3,2-*b*]-thiophène (TTh), la tris (4-(5-bromothiophen-2-yl)phényl)amine (TPA-Th-Br) et la tris(4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane)phényl)amine (TPA-B).

II.4 Synthèse du thiéno[3,2-*b*]thiophène

La synthèse de ce motif est réalisée en quatre étapes [7] avec le 3-bromothiophène **3** comme réactif commercial de départ. (Schéma II.3)



a) LDA, THF, 0°C, 30 minutes ; b) *N*-formylpiperidine, 0°C, 4h ; c) HSCH₂CO₂Et, K₂CO₃, DMF, 72h, température ambiante ; d) NaOH, EtOH, reflux, 3h ; e) Cu, quinoléine, reflux, 4h.

Schéma II.3 : Synthèse du thiéno[3,2-*b*]thiophène (7).

La première étape est une réaction de formylation. Elle consiste en une déprotonation du 3-bromothiophène **3** par le diisopropylamidure de lithium (LDA) en position α du thiophène dans le tétrahydrofur. Ensuite, une substitution nucléophile est réalisée en présence de la *N*-formylpipéridine afin d'obtenir le 3-bromothiophène-2-carbaldéhyde **4** avec un rendement de 80%. Ce dernier est ensuite cyclisé en présence de thioglycolate d'éthyle en milieu basique (K₂CO₃) dans le DMF pour donner le composé **5** avec un rendement de 81%. Le mécanisme de cette réaction est décrit dans le Schéma II.4 :

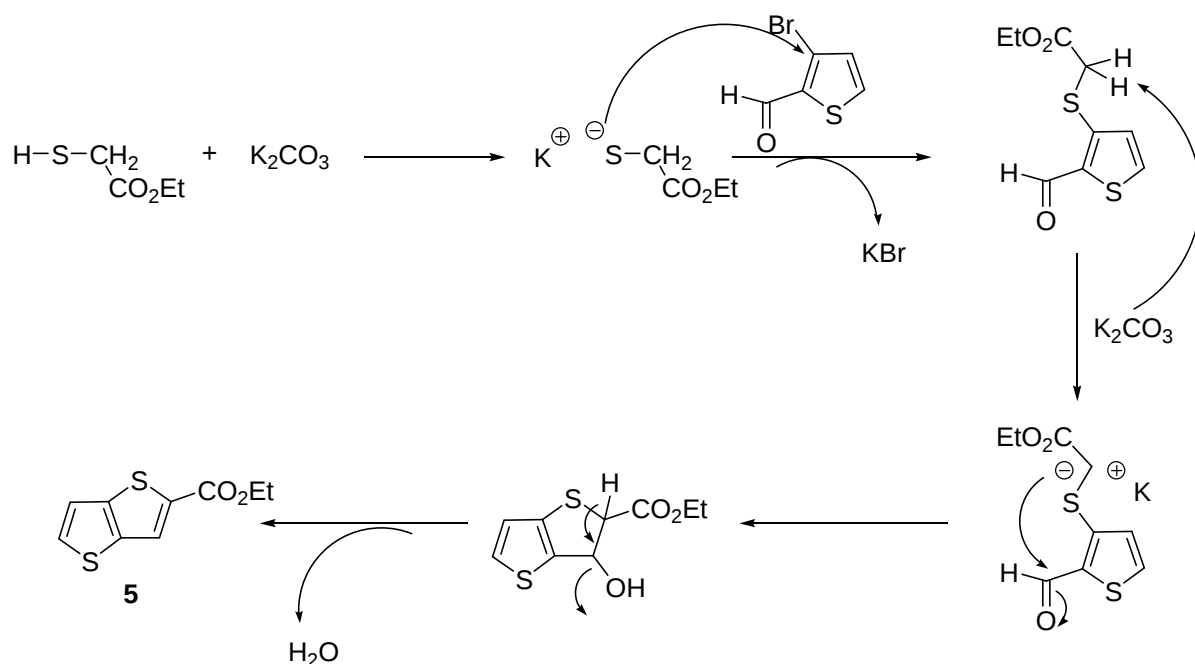


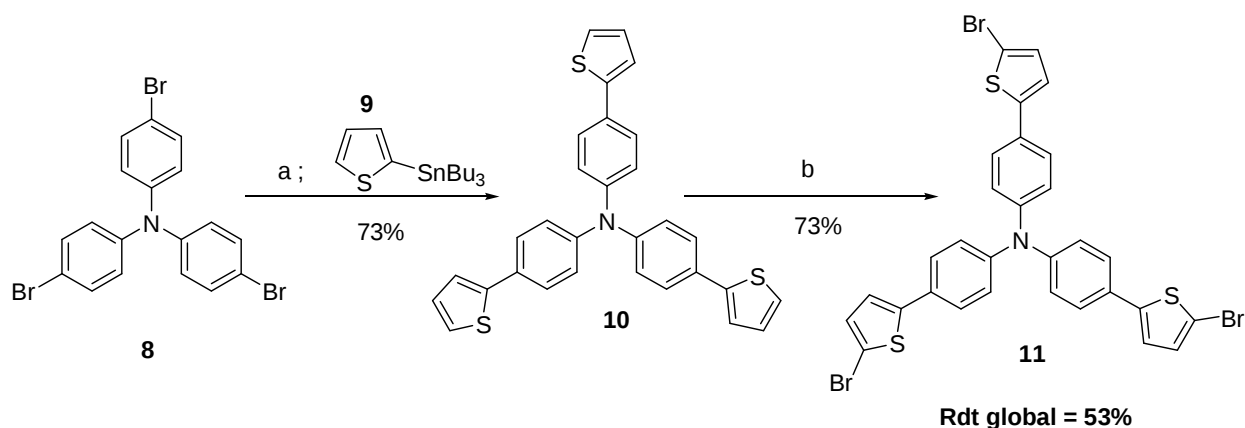
Schéma II.4 : Mécanisme réactionnel de la cyclisation pour obtenir le composé 5.

La première étape consiste à former l'anion ($\text{S-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$) en milieu basique (K_2CO_3). Une substitution nucléophile est ensuite effectuée en β de l'atome de soufre sur le motif thiophène. Etant toujours en milieu basique, un nouveau carbanion est formé par déprotonation d'un des hydrogènes du groupe $\text{Th-S-CH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$. Cet hydrogène est le plus acide du fait de sa position favorable entre un groupement ester et un atome de soufre. La réaction se poursuit par une cyclisation intramoléculaire mettant en jeu l'attaque du carbanion ($\text{CH}_2\text{-S}$) sur le groupement carbonyle avant d'effectuer une élimination d'eau pour donner le produit **5**.

Enfin, une saponification du composé **5** avec de la soude dans l'éthanol suivie d'une décarboxylation a permis l'obtention d'un solide blanc **7** (thiéno-[3,2-*b*]-thiophène) (Schéma II.3) avec un rendement global de 46% pour quatre étapes.

II.5 Synthèse de la tris (4-(5-bromothiophén-2-yl)phényl)amine

Cette synthèse comporte deux étapes qui sont décrites dans le Schéma II.5 :



a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluène, reflux, une nuit ; b) DMF, NBS (3 équiv.), 0°C, 30 minutes puis température ambiante, 2h.

Schéma II.5 : Synthèse de la tris (4-(5-bromothiophén-2-yl)phényl)amine (11).

La première étape est un couplage de Stille déjà utilisé par l'équipe de Roncali [8] en 2006. Elle consiste en une réaction de trifonctionnalisation de la tris(4-bromophényl)amine commerciale **8** à l'aide du tributylstannyl-thiophène **9** en présence de Pd^0 pour obtenir la tris(4-(thiophén-2-yl)phényl)amine **10** avec un rendement de 73%.

La deuxième étape est la réaction de bromation du composé **10** utilisant le N-bromosuccinimide (NBS) dans le DMF. Cette bromation conduit à l'intermédiaire **11** avec 53% de rendement global (deux étapes). La réaction de bromation a été inspirée des travaux de Zhang [9].

II.6 Synthèse de la tris{4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane)phényl}amine

La réaction de boronation de la TPA-Br **8** est inspirée des travaux de Cremer et Bäuerle en 2006 [10]. (Schéma II.6)

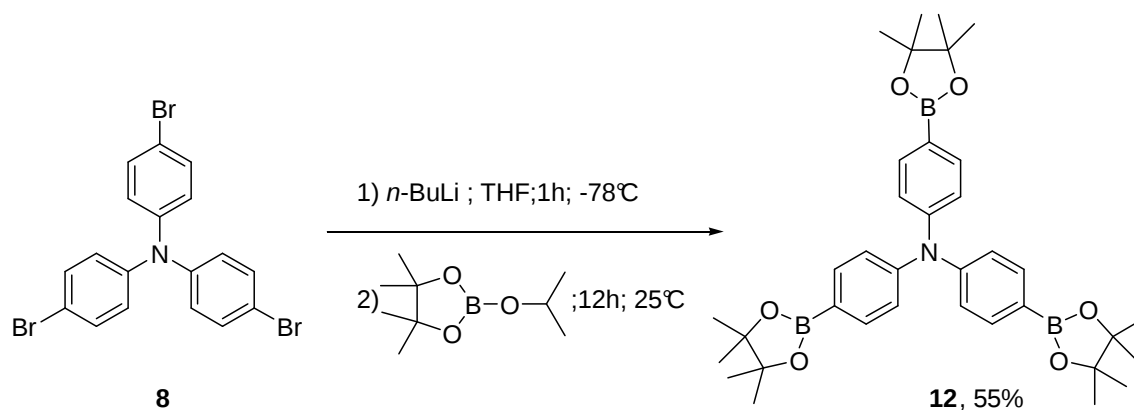


Schéma II.6 : Synthèse de la tris[4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2] dioxaborolane)phényl]amine (**12**).

Un échange halogène-métal à partir du composé **8** en présence de n -butyllithium ($n\text{-BuLi}$) permet, après substitution nucléophile du dioxaborolane, d'obtenir le produit **12** avec 55% de rendement. Le mécanisme de la réaction de boronation est présenté dans le Schéma II.7 :

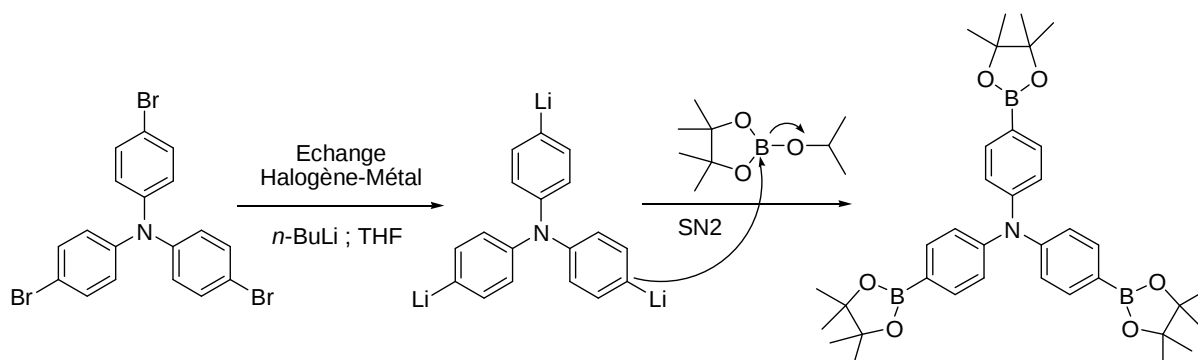


Schéma II.7 : Mécanisme réactionnel de la réaction de boration de la triphénylamine.

III Voie de synthèse des molécules 1 et 2

III.1 Synthèse par couplage de Stille

Le Schéma II.8 représente la procédure générale proposée :

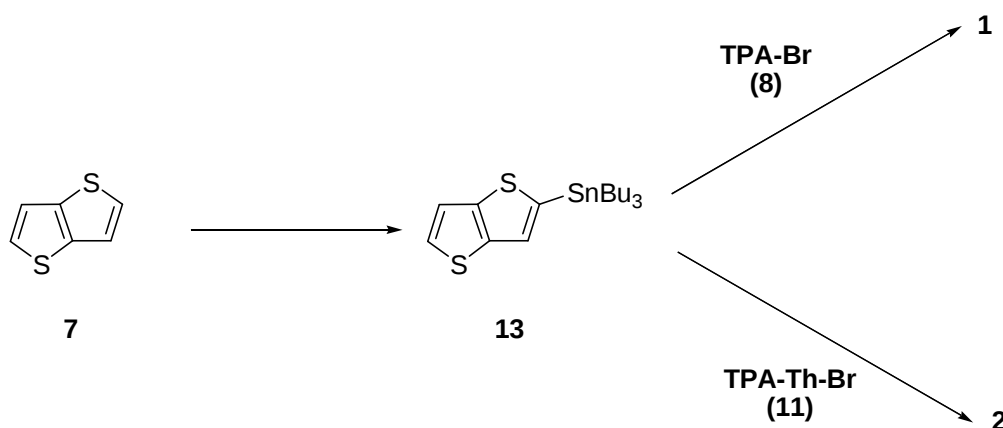


Schéma II.8 : Voies de synthèse des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2) par le couplage de Stille.

La première étape de mono-stannylation du thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** est effectuée en utilisant le *n*-BuLi, puis l'anion formé attaque le chlorure de tributylétain (Bu_3SnCl) pour conduire au produit **13**. Le mode opératoire de ces réactions a été décrit par Zhang en 2004 [9] et McCulloch en 2005 [11].

Plusieurs essais ont été menés afin d'obtenir la réaction de mono-stannylation en faisant varier plusieurs paramètres tels que la température, le temps de réaction...

Les premiers essais utilisent du THF comme solvant tout en changeant le temps réactionnel après l'ajout de *n*-BuLi et/ou le produit stannylé (Bu_3SnCl). Premièrement le thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** est placé sous argon dans du THF distillé et porté à -78°C puis le *n*-BuLi est ajouté goutte à goutte. Après une heure d'agitation, le mélange est remonté progressivement à température ambiante (t.a.) puis le produit Bu_3SnCl est ajouté avant de laisser la réaction se poursuivre durant trois heures à la même température. Ensuite, une extraction de la phase aqueuse et une récupération du produit dans la phase organique sont effectuées avant de réaliser une purification sur colonne de gel de silice. Après élution, on retrouve le réactif de départ. Ce résultat inattendu signifie que le produit formé se dégrade pendant sa purification et/ou que le produit formé est sensible à l'air.

Pour ces raisons, un autre essai a été effectué mais sans purification du produit brut. Le solvant (THF) est seulement évaporé puis la solution est utilisée telle quelle dans le couplage de Stille. Malheureusement, cette nouvelle tentative s'est soldée par un nouvel échec (récupération du produit de départ).

Le produit de la mono-stannylation du motif TTh en position α du soufre n'a pas été obtenu. Toutefois, il est important de signaler que les paramètres tels que la température du milieu ou même la façon de purifier n'affectent pas la nature de ces réactions de stannylation. Néanmoins, il semblerait que la nature du problème vient de la réaction de déprotonation du composé **7** par le *n*-BuLi. Ce problème aurait pu être résolu en réalisant une deutération du composé **7** déprotoné avant de réaliser une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Après ces tentatives infructueuses, le couplage de Suzuki sur le motif **7** a été envisagé pour pallier les différents problèmes de « non-fonctionnalisation » rencontrés auparavant.

III.2 Synthèse par couplage de Suzuki

La synthèse envisagée des composés **1** et **2** par couplage de Suzuki est décrite dans le Schéma II.9 :

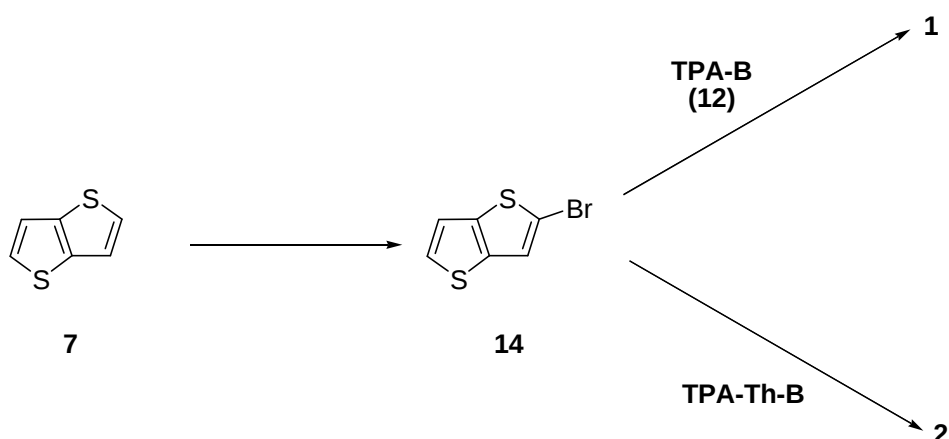


Schéma II.9 : Voies de synthèse par le couplage de Suzuki des composés TPA-TTh (**1**) et TPA-Th-TTh (**2**).

La première étape consiste en une réaction de mono-bromation (inspirée des travaux Zhang [9] en 2004) du motif thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** pour donner le composé **14** (TTh-Br). Elle est menée dans un premier temps avec un équivalent de NBS dans un mélange d'AcOH / CHCl₃ (1 :2). Après trois heures d'agitation à température ambiante, le suivi par chromatographie sur couche mince (CCM) montre la formation d'un nouveau produit. Néanmoins il reste du réactif de départ (TTh). La réaction est donc laissée quatre heures supplémentaires à température ambiante sans qu'aucun changement ne soit observé.

Nous avons donc ajouté un équivalent supplémentaire de NBS au mélange réactionnel puis la réaction a été maintenue trois heures à température ambiante. Une fois la purification effectuée, le produit obtenu s'avère être le 2,5-dibromothiéno-[3,2-*b*]-thiophène, c'est-à-dire un produit non-souhaité (avec un rendement de 86%). (Schéma II.10)

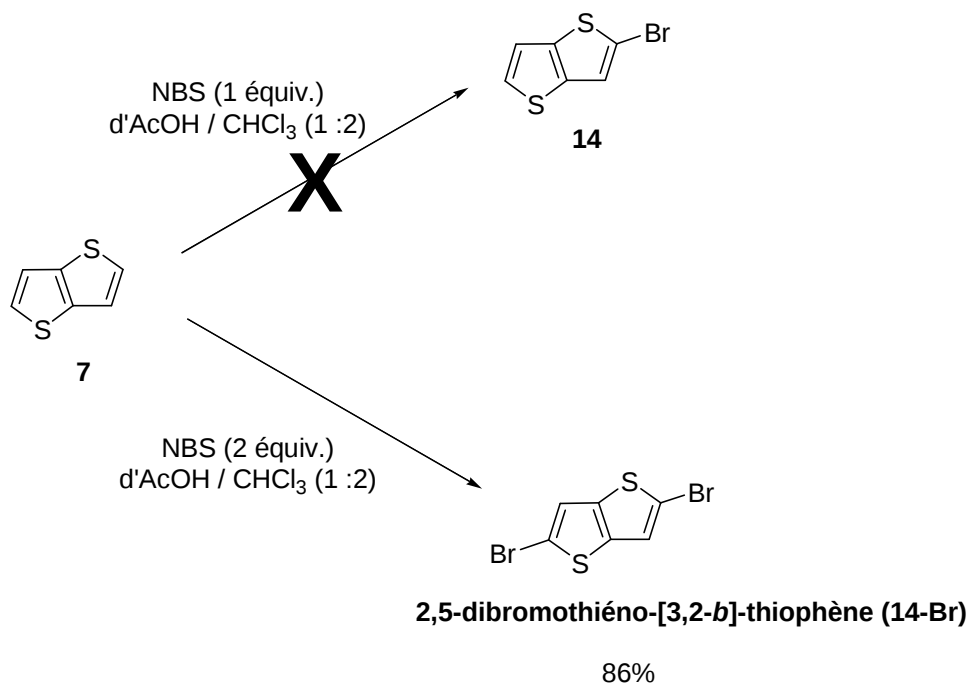


Schéma II.10: Mono ou poly-bromation du thiéno[3,2-*b*]thiophène (**7**).

Ces nombreux essais ont montré que cette stratégie était inexploitable sans doute à cause d'une faible différence de réactivité entre les positions 2 et 2' (effet de symétrie du thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** en positions 2 ; 2'), conduisant à une difonctionnalisation.

La stratégie de mono-fonctionnalisation (stannylé ou bromé) a donc été abandonnée. Des recherches bibliographiques ont ensuite été entamées afin de trouver les bonnes conditions conduisant à la mono-fonctionnalisation du thiénothiophène. Une alternative prometteuse consiste à introduire en position 2 du thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** un groupement protecteur capable de supprimer la symétrie de la molécule.

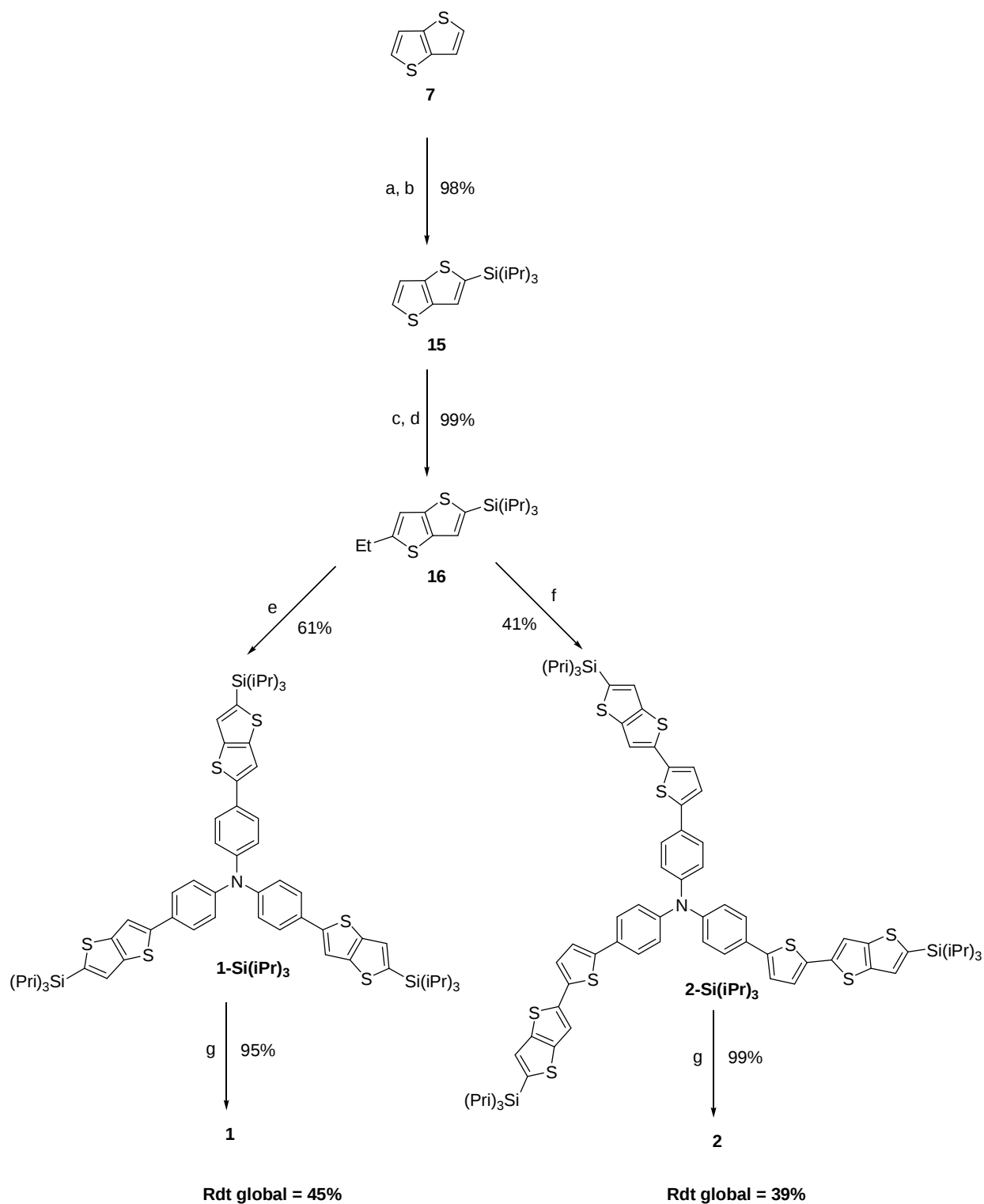
Nous avons choisi d'utiliser une voie de synthèse avec une protection par un groupement silylé : triisopropylsilyl TIPS. Ce groupement est surtout utilisé pour protéger les fonctions alcools [12-13], les alcynes [14]...

La réaction de protection du motif thiénothiophène **7** par du chlorotriisopropylsilane (ClSi(*i*Pr)₃) nommé aussi TIPSCI [15] a aussi été effectuée. Certes, cette voie nécessite deux

étapes supplémentaires à la synthèse totale des composés **1** et **2** mais ces étapes sont décrites comme étant quantitatives. En outre, cette méthode est aisée à mettre en œuvre et donne de bons rendements (entre 80% et 98%).

III.3 Voies intermédiaires de synthèse utilisant des réactions de protection

La procédure générale est décrite dans le Schéma II.11. Les composés **1** et **2** sont finalement obtenus avec un rendement global respectivement de 45% et 39% après sept étapes successives.



a) *n*-BuLi, THF, 0°C, 1h ; b) ClSi(iPr)₃, 0°C puis T.A. 3h ; c) *n*-BuLi, THF, 0°C, 1h ; d) Bu₃SnCl, 0°C puis t.a. une nuit ;
 e) **8**, Pd(PPh₃)₄, Toluène, reflux, 1 nuit ; f) **11**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF, reflux, 60h ; g) TBAF, THF, 0°C puis t.a., 3h.

Schéma II.11 : Voies de Synthèse par couplage de Stille des composés **1 et **2** avec le thiéno[3,2-*b*]thiophène-Si(iPr)₃.**

La première étape est une réaction de silylation de composé thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** par du $\text{ClSi}(i\text{Pr})_3$. Le processus consiste, en premier lieu, à déprotoner le thiéno[3,2-*b*]thiophène à l'aide de *n*-BuLi dans le THF. Le produit $\text{ClSi}(i\text{Pr})_3$ est ensuite ajouté pour obtenir la triisopropyl(thiéno-[3,2-*b*]-thièn-2-yl)silane **15** avec un rendement de 98%.

Après la réaction de protection du TTh favorisant la dissymétrie de la molécule, une réaction de stannylation en position 2' du thiéno[3,2-*b*]thiophène **7** est effectuée conduisant à la triisopropyl (5-(tributylstannyl)thiéno[3,2-*b*]thièn-2-yl)silane **16** avec un excellent rendement (99%).

La tris(4-(2-(triisopropylsilyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophèn-5-yl)phényl)amine **1-Si(*i*Pr)₃** est ensuite obtenu par couplage de Stille entre l'intermédiaire **16** et la tris(4-bromophényl)amine commerciale **8**.

Tandis que la tris(4-(5-(2-(triisopropylsilyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophèn-5-yl)thiophèn-2-yl)phényl)amine **2-Si(*i*Pr)₃** utilise aussi le couplage de Stille entre le produit **16** et tris (4-(5-bromothiophèn-2-yl)phényl)amine **11**.

Enfin, une dernière étape de déprotection du groupement silylé avec le fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF) dans le THF est nécessaire pour obtenir les composés **1** et **2**.

III.4 Bilan des synthèses des composés TPA-TTh (**1**) et TPA-Th-TTh (**2**)

Concernant le composé **1**, il est synthétisé en quatre étapes (Schéma II.11). Il en est de même pour du thieno[3,2-*b*]thiophène **7** (quatre étapes). Le rendement global atteint 21%, ce qui est correct pour huit étapes successives. La synthèse du composé **2** comporte deux étapes supplémentaires (par rapport à la molécule **1**) utilisant le produit TPA-Th-Br **12**. Le rendement global de formation de **2** est 18%.

Les composés **1** et **2** sont peu solubles dans les solvants organiques usuels (chloroforme, dichlorométhane, le THF et le chlorobenzène ...). Cette faible solubilité est liée au caractère planaire de ces molécules conduisant à des empilements de doubles liaisons. En conséquence, ces empilements vont non seulement limiter l'expansion du système π -conjugué dans l'espace (nombre de motifs par branche), mais surtout réduire les possibilités de combinaison de branches.

Une des alternatives pour accroître la solubilité des composés est d'introduire une chaîne alkyle sur l'un des motifs thiophènes ou thiéno[3,2-*b*]thiophène et ainsi faciliter leur utilisation lors de leur mise en œuvre dans des cellules photovoltaïques.

IV Matériaux conducteurs de trous avec des dérivés alkylés de triphénylamine

Une voie de synthèse semblable à la précédente (molécules sans chaîne alkyle) a été utilisée. Notre choix s'est porté sur l'introduction d'une chaîne alkyle, en l'occurrence un groupement nonyle sur le motif thiéno[3,2-*b*]thiophène (TTh-C₉H₁₉) [9].

IV.1 Choix des molécules π -conjuguées

Plusieurs combinaisons de branches ont été envisagées afin de faire varier certains paramètres sur les propriétés physico-chimiques des molécules souhaitées. Ces paramètres sont la position de la chaîne alkyle, la longueur des branches (en ajoutant des motifs π -conjugués comme le thiophène) et l'effet de la combinaison des différents motifs sur la branche.

Dans cette perspective, une famille de cinq molécules (**M1** à **M5**) avec un cœur TPA et des branches présentant un thiéno[3,2-*b*]thiophène avec une chaîne alkyle en C₉H₁₉ (TTh-C₉H₁₉) a été étudiée (Figure II.5).

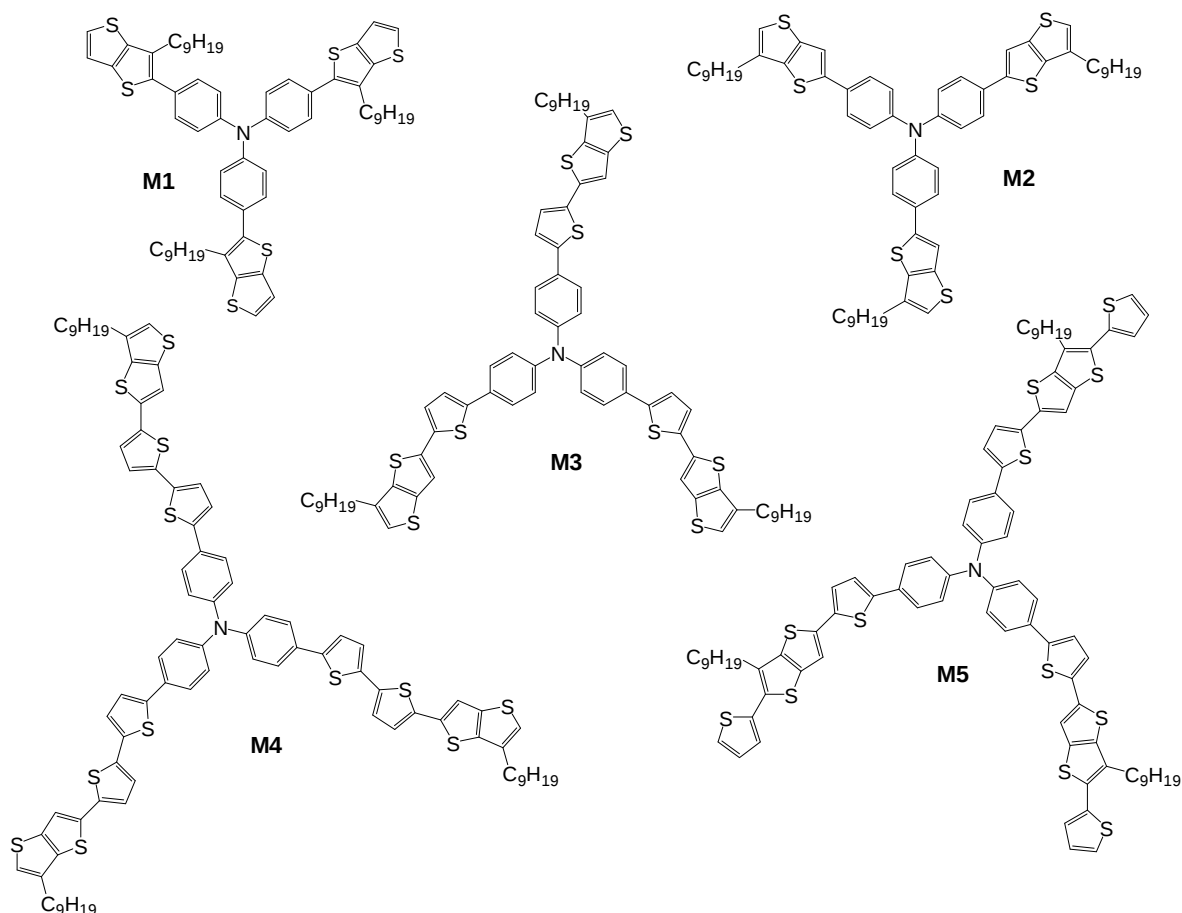


Figure II.5 : Structures chimiques des cinq dérivés de la TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (M1 à M5).

La tris(4-(3-nonylthiényl)phényl)amine **M1** et la tris(4-(3-nonylthiényl)phényl)amine **M2** ont été synthétisées pour analyser l'effet de la position de la chaîne alkyle sur les molécules. Dans le composé **M1**, la chaîne alkyle se retrouve à l'intérieur de la branche tandis que, pour la molécule **M2**, elle est tournée vers l'extérieur de la branche.

Pour pouvoir déterminer les effets de l'augmentation de la délocalisation du système π , un ou plusieurs motifs thiophènes ont été introduits au composé **M2** afin de limiter les gênes stériques causées par la chaîne alkyle. Pour la combinaison des branches, nous avons choisi la TPA-Th-TTh pour les mêmes raisons de stabilités évoquées dans la partie des molécules non-alkylées. En outre, ces composés avec un tel enchaînement (TPA-Th) sont connus pour leurs propriétés électroniques intéressantes pour une application photovoltaïque [16], leurs systèmes tridimensionnels et leur capacité à former des verres moléculaires. Pour ces raisons, l'introduction du motif thiophène a permis la synthèse de la

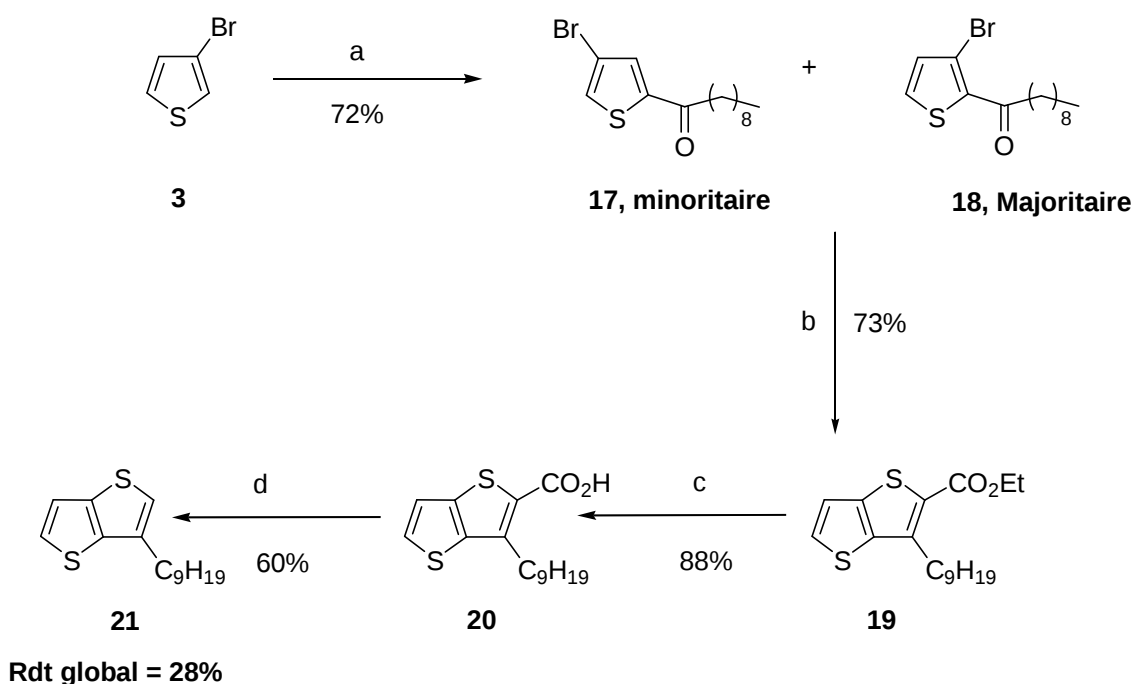
tris(4-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophén-5-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine **M3** et la tris(4-(5-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophén-5-yl)thiophén-2-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine **M4**.

Enfin, le composé **M4** et la tris(4-(5-(3-nonyl-2-(thiophén-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophén-5-yl)thiophén-2-yl)phényl) amine **M5** permettent d'étudier la différence de la combinaison de branches entre les motifs. Ces molécules possèdent trois motifs par branche et présentent les combinaisons suivantes : TPA-Th-Th-TTh-C₉H₁₉ (**M4**) / TPA-Th-TTh-C₉H₁₉-Th (**M5**).

IV.2 Synthèse des dérivés du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène

IV.2.1 Synthèse du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène

La synthèse du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène, dont le réactif initial est le 3-bromothiophène **3**, a été décrite en 2004 par l'équipe de Zhang [9]. Elle comporte quatre étapes successives (Schéma II.12).



a) AlCl₃, Chlorure de décanoyle, CH₂Cl₂, t.a., 12h ; b) HSCH₂CO₂Et, K₂CO₃, DMF, 72h, t.a.; c) NaOH, EtOH, reflux, 3h ; d) Cu, quinoléine, reflux, 2h.

Schéma II.12 : Synthèse du 3-Nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène (**21**).

La première étape consiste en une acylation de Friedel et Crafts du 3-bromothiophène **3** par du chlorure de décanoyle en présence de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) conduisant à un mélange de deux isomères inséparables avec le 1-(3-bromothiophén-2-yl)propan-1-one **18** comme produit majoritaire. Ce mélange est obtenu avec un rendement de 72% dans un rapport 1/9 (respectivement pour les composés **17/18**). Ensuite, seul le produit **18** est cyclisé en présence de thioglycolate d'éthyle en milieu basique (K_2CO_3) dans le DMF à température ambiante pendant trois jours pour donner le composé **19** avec 73% de rendement. Enfin, ce dernier est saponifié par de la soude dans l'éthanol (88%) puis décarboxylé pour donner le 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène (TTh- C_9H_{19}) **21** attendu avec un rendement global de 28% pour ces quatre étapes successives.

IV.2.2 Bromation du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène

Le composé TTh- C_9H_{19} **21** est ensuite mono-bromé (Schéma II.13) :

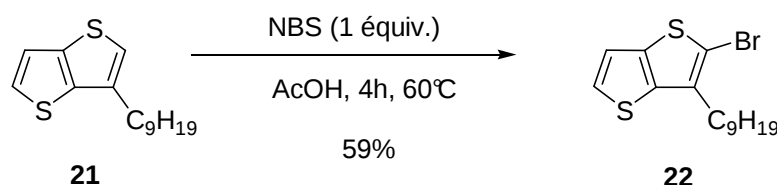


Schéma II.13 : Mono-Bromation du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène.

Nous avons fait réagir le NBS avec le TTh- C_9H_{19} dans l'acide acétique glacial à 60°C pendant quatre heures. Le produit est obtenu avec un rendement de 59% après purification. Le composé **22** va être utilisé comme motif principal pour le couplage de Suzuki.

IV.2.3 Stannylation « *in situ* » du 3-Nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène

Après avoir positionné la chaîne nonyle en position 2 du composé **7**, une autre stratégie utilisant une réaction de mono-stannylation est adoptée afin de fixer la chaîne alkyle en position 2'. Cette étape est importante pour connaître l'effet de la position de la chaîne alkyle. (Schéma II.14)

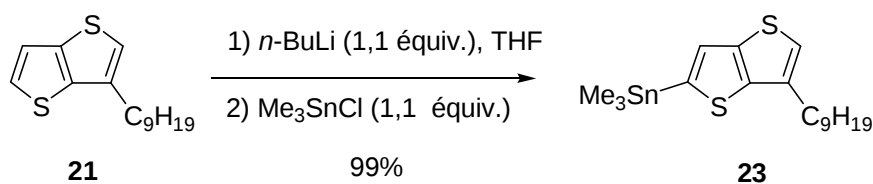
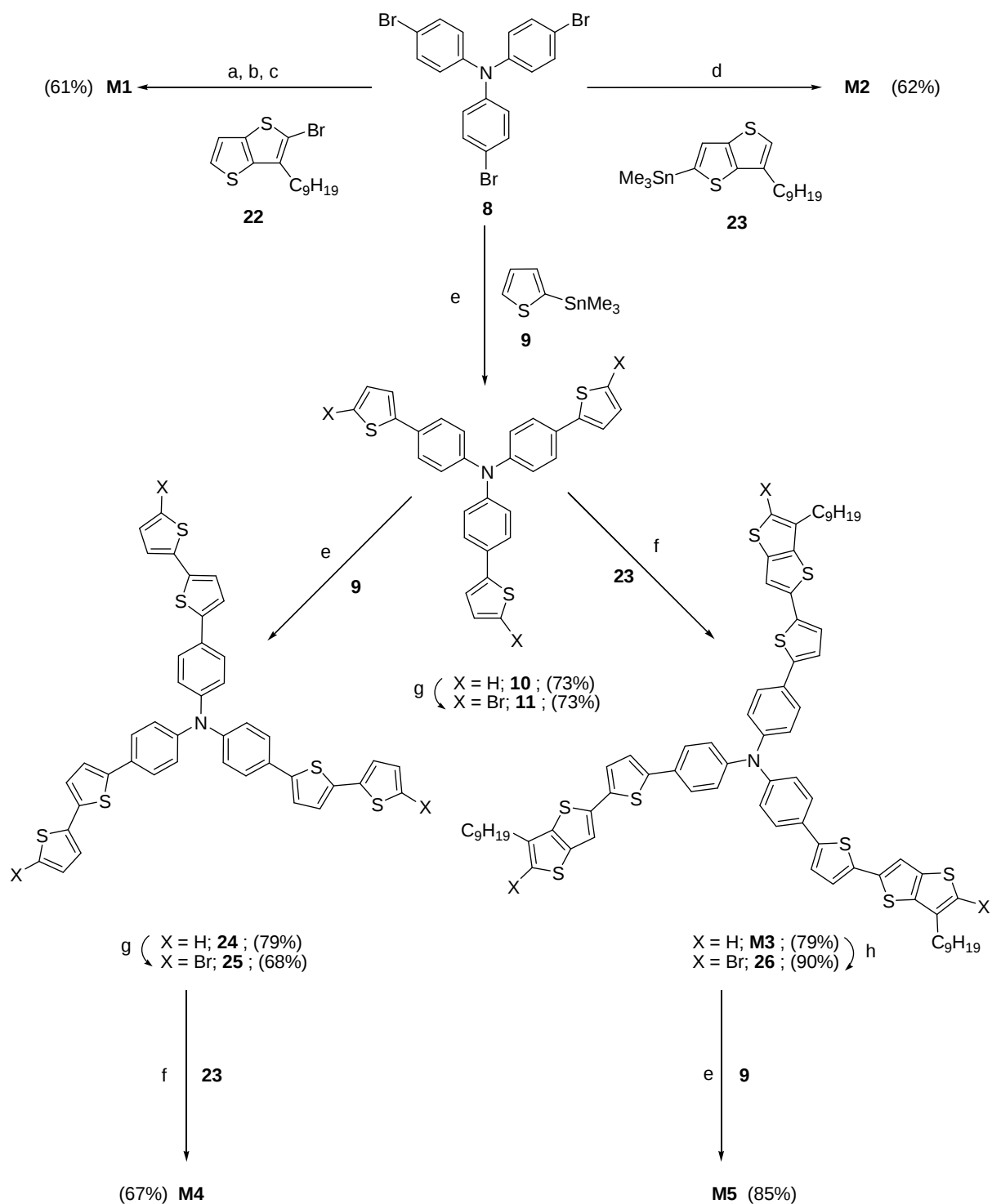


Schéma II.14 : Stannylation *in situ* du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène.

La réaction de stannylation consiste en l'utilisation du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène **21** en présence du *n*-BuLi (1,1 équivalent) dans le THF. Ensuite une solution de chlorure de triméthyle d'étain (Me₃SnCl) dans le THF est ajoutée à 0°C. Le produit brut est ensuite engagé directement dans la réaction suivante (pour le couplage de Stille).

IV.3 Voies de synthèse des composés TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (M1 à M5)

Les voies de synthèse concernant ces molécules π -conjuguées en « étoile » mettent en jeu différentes réactions comme les réactions de bromation, stannylation, couplages (trisubstitution). Là encore, nous nous sommes inspirés des couplages les plus utilisés comme ceux de Suzuki [10] et de Stille [8,17]. Le Schéma II.15 représente les voies de synthèses pour les molécules **M1** à **M5** :



a) *n*-BuLi (3,3 équiv.), THF, 1h, -78°C ; b) Borolane (6 équiv.), 12h, t.a. ; c) **22**, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF/H₂O (3/1), 48h, 80°C ; d) **23**, Pd(PPh₃)₄, Toluène, reflux, 1 nuit ; e) **9**, Pd(PPh₃)₄, Toluène, 1 nuit, reflux ; f) **23**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, THF, 60h, reflux ; g) NBS (3 équiv.), DMF, 30 min, 0°C puis 2h, t.a. ; h) NBS (3 équiv.), AcOH/CHCl₃(1:2), 2h, température ambiante.

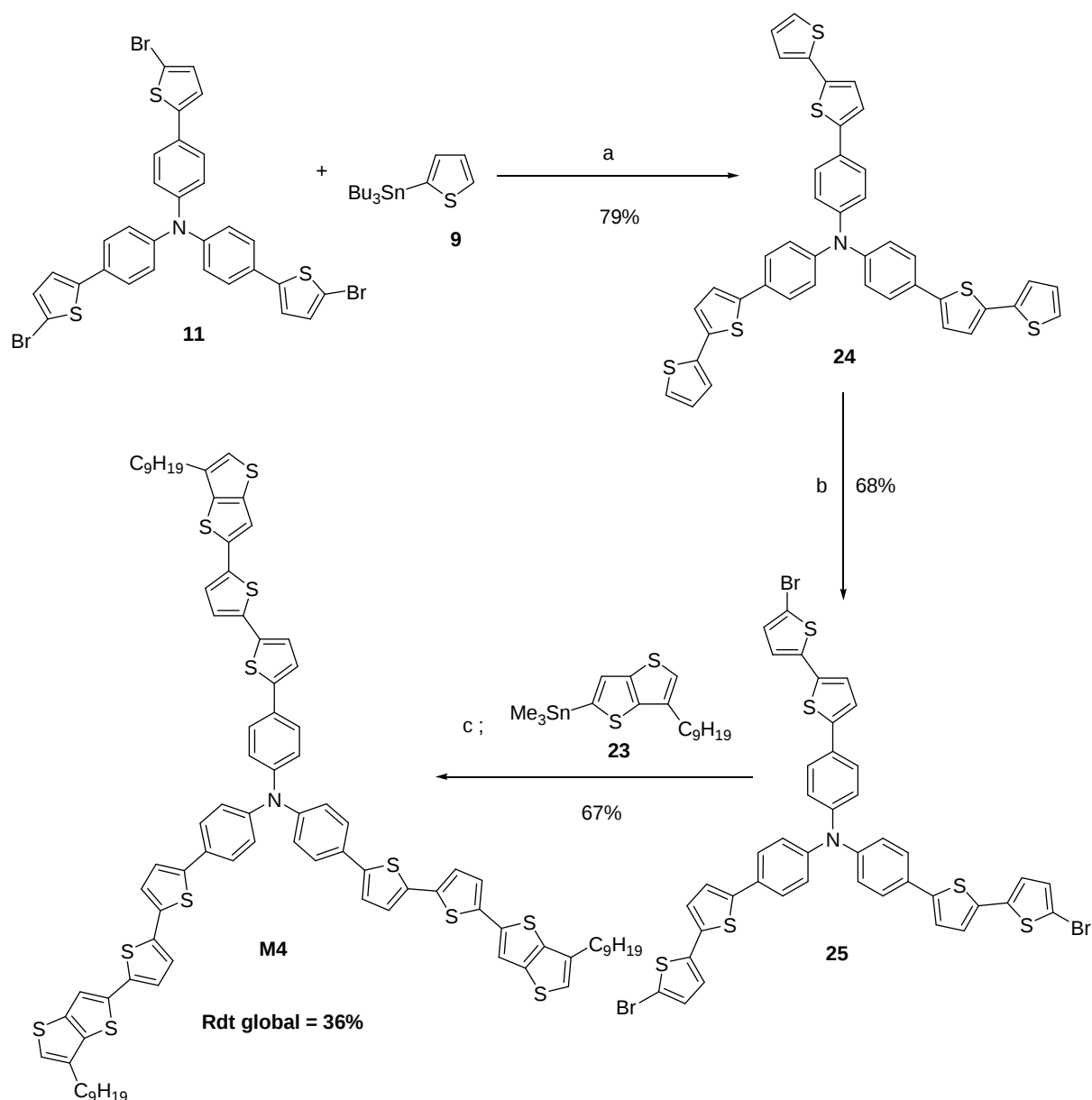
Schéma II.15 : Voies de synthèse des composés **M1-M5** à base de triphénylamine.

La molécule **M1** (chaîne alkyle à l'intérieur de la branche) est synthétisée avec 62% de rendement par un couplage de Suzuki entre les composés **12** et **22** en présence de $\text{Pd(PPh}_3)_4$. Ces rendements sont comparables à leurs homologues obtenus après trifonctionnalisation [18].

Le produit **M2** est synthétisé par un couplage de Stille. Ce dernier consiste en l'utilisation du composé stannylé **23** avec la TPA-Br commerciale **8** en présence de $\text{Pd(PPh}_3)_4$. Il est obtenu avec 62% de rendement.

Pour le composé **M3**, la réaction mise en jeu nécessite un dernier couplage de Stille en utilisant la tris (4-(5-bromothiophén-2-yl)phényl)amine **11** (sa synthèse est déjà décrite dans la partie II.5.) et le motif thiénothiophène stannylé **23** dans les mêmes conditions opératoires que son homologue **M2**. La molécule **M3** est donc obtenue avec un rendement de 79%. La purification du produit a nécessité plusieurs tentatives (colonnes, précipitation) et a été inefficace sur une simple colonne de gel de silice. En effet, en purifiant directement sur colonne de silice, une dégradation du produit est observée. La solution a donc été de laver le mélange brut au pentane afin d'éliminer toutes traces de sous-produits stannylés. Une purification sur colonne de gel de silice est ensuite effectuée pour récupérer le produit **M3** souhaité.

Pour obtenir la molécule **M4**, à savoir TPA-Th-Th-TTh- C_9H_{19} , la suite réactionnelle nécessite une étape essentielle : la synthèse de la tris(4-(5(5-bromothiophén-2-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine **25**, nommée aussi TPA-Th-Th-Br. (Schéma II.16)



a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluène, 1 nuit, reflux; b) NBS (3 équiv.), DMF, 30 min, 0°C puis 2h, t.a. ; c) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, THF, 60h, reflux.

Schéma II.16 : Synthèse de la tris(4-(5(5-bromothiophén-2-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine (**25**).

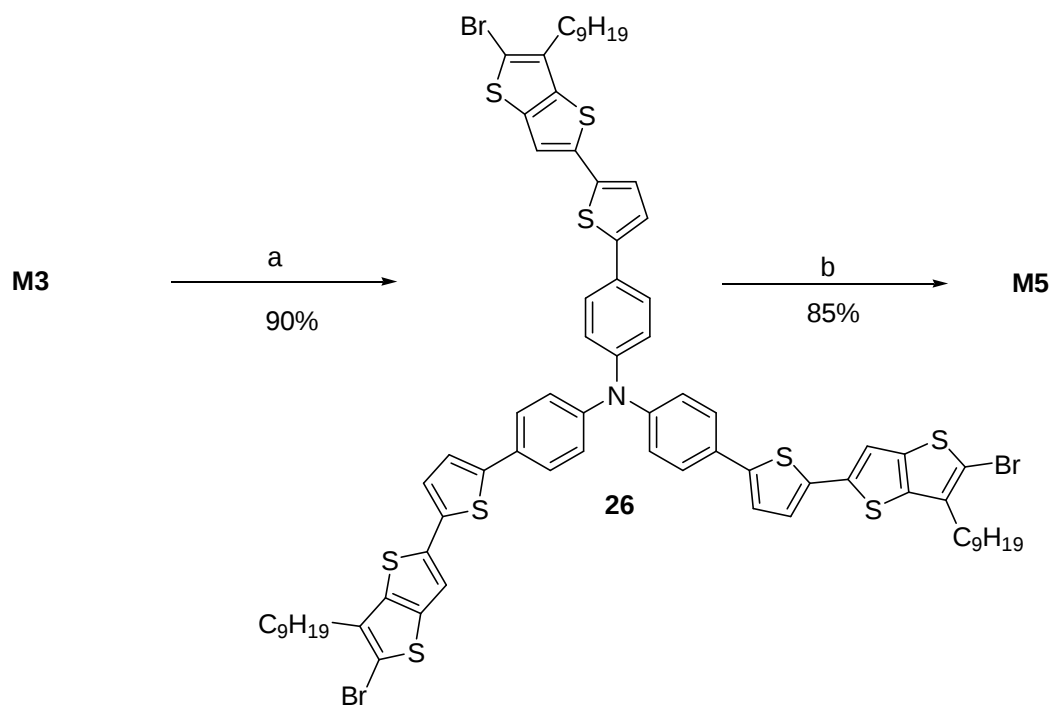
La première étape est un couplage de Stille entre les composés **11** et **9** en présence de Pd^0 dans le toluène pour donner la tris (4-(5-(thiophén-2-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine **24** avec un rendement de 79%. Une bromation par la NBS permet ensuite d'obtenir l'intermédiaire **25** avec un rendement de 68%. Il est nécessaire de signaler que la solubilité des intermédiaires **24** et **25** devient limitée dans les solvants organiques. Cela est lié à l'absence des groupements alkyles et à la forte conjugaison de la molécule synthétisée.

Une dernière étape de couplage de Stille est nécessaire entre l'intermédiaire bromé **25** et le thiénothiophène stannylé *in situ* **23** en présence de Pd^{II} (Dichlorobis(triphénylphosphine))palladium (II) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour obtenir le composé **M4** avec un rendement global de 36% sur trois étapes.

La synthèse de ce produit **M4** a posé plusieurs problèmes que ce soit pendant les étapes intermédiaires (solubilité du produit **24**, la réaction de bromation), ou pendant la purification de la dernière étape (le produit traîne sur le gel de silice). Il possède un nombre de liaisons π important qui favorise le recouvrement des molécules et limite ainsi sa solubilité dans les solvants organiques (chloroforme, THF...).

Finalement, la molécule **M5** (TPA-Th-TTh- C_9H_{19} -Th) a été synthétisée. Elle se différencie de la molécule **M4** (TPA-Th-Th-TTh- C_9H_{19}) par la position du groupement TTh- C_9H_{19} compris entre deux groupes thiophènes. Cet effet de « confinement » changera en théorie les angles de rotation des groupements dans les molécules et affectera par la suite les niveaux énergétiques ainsi que les potentiels d'oxydoréduction.

La voie de synthèse décrivant l'obtention du composé **M5** est représentée dans le Schéma II.17 :



a) NBS (3 équiv.), $\text{AcOH}/\text{CHCl}_3$ (1:2), 2h, température ambiante. ; b) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Toluène, une nuit, reflux.

Schéma II.17 : Synthèse de la tris(4-(5-(3-nonyl-2-(thiophène-2-yl)thiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine (M5**).**

La réaction de bromation du composé **M3** s'effectue avec du NBS dans un mélange d'AcOH/CHCl₃ (1:2) donnant la tris(4-(5(2-bromo-3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophén-5-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine **26** avec un rendement de 90%. Puis, un couplage de Stille est réalisé entre **26** et le composé commercial **9** en présence de Pd⁰ pour donner le composé **M5** obtenu par une simple précipitation dans l'éther de pétrole avec un rendement global de 76% pour deux étapes.

Pour conclure cette partie, la synthèse des molécules **M1** à **M5** présente un nombre important d'étapes variant de six à dix. Le couplage de Stille est le plus utilisé pour ces réactions de synthèse grâce à sa régiosélectivité effectuée lors de la réaction de stannylation du 3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène **21** (avoir la chaîne C₉H₁₉ vers l'extérieure de la branche).

En comparant les composés **M4** et **M5** qui se différencient par la conjugaison des branches, nous avons constaté que le produit **M5** présente plusieurs avantages par rapport au **M4** : (i) il est plus simple à mettre en œuvre ; (ii) il n'y a pas de problèmes de solubilité des composés intermédiaires ; (iii) le rendement global de synthèse est plus élevé (17% vs 11% pour dix étapes) ; (iv) sa purification est plus facile (le produit **M5** précipite dans l'éther de pétrole alors que son homologue **M4** est purifié par lavage au pentane et sur colonne de gel de silice).

V Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre la synthèse d'une famille de molécules à base de triphénylamine en forme « étoile ». Notre choix s'est porté sur deux catégories : une série de molécules TPA-(Th,TTh) sans chaîne alkyle une série de molécules TPA-(Th, TTh) avec une chaîne nonyle gréffée sur TTh. Ces systèmes trifonctionnels sont connus pour donner des verres moléculaires et surtout pour être de bons candidats en tant que transporteurs de trous pour les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées.

La première famille regroupe des molécules obtenues en utilisant le couplage de Stille et ont donné des résultats acceptables (respectivement 21% de rendement global pour huit étapes et 18% pour dix étapes). Néanmoins, ces molécules sont faiblement solubles en milieu organique.

C'est cette faible solubilité qui nous a incités à synthétiser une nouvelle série de molécules à base de TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ en utilisant deux types de couplages : Suzuki ou Stille. Le couplage de Stille a été utilisé afin d'avoir la chaîne alkyle à l'extérieur des branches surtout (produits **M2** à **M5**). La présence de ce groupement vers l'extérieur de la branche empêche les gênes stériques dans le système.

Tous les composés **M1** à **M5** sont synthétisés avec un nombre acceptable d'étapes (jusqu'à dix étapes pour certains). Le rendement global reste satisfaisant (11% à 37%) et nous obtenons une solubilité suffisante pour faciliter leur mise en œuvre à l'exception du composé **M4**.

Dans le chapitre suivant, nous allons examiner les propriétés physico-chimiques (thermiques, optiques et électroniques) des composés synthétisés (**1**, **2**, **M1** à **M5**) afin de déterminer si ces composés peuvent convenir pour l'application photovoltaïque.

Références bibliographiques

-
- [1] Sang, G.; Zhou, E.; Huang, Y.; Zou, Y.; Zhao, G.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5879.
- [2] Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1.
- [3] Miyaura, N. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3437.
- [4] Jiang, Z.; Zhang, W.; Yao, H.; Yang, C.; Cao, Y.; Qin, J.; Yu, G.; Liu, Y. *J. Polym. Sci.: Part A. Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3651.
- [5] Godschalx, J.; Stille, J. K. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2599.
- [6] Zhang, S.; He, C.; Liu, Y.; Zhan, X.; Chen, J. *Polymer* **2009**, *50*, 3595.
- [7] Fuller, L. S.; Iddon, B.; Smith, K. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, *1*, 3465.
- [8] Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3459.
- [9] Zhang, X.; Kohler, M.; Matzger, A. J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6306.
- [10] Cremer, J.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 874.
- [11] Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1078.
- [12] Barden, D. J.; Fleming, I. *Chem. Commun.* **2001**, 2366.
- [13] Huang, K.; Merced, F. G.; Ortiz-Marciales, M.; Melendez, H. J.; Correa, W.; De-Jesus, M. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4017.
- [14] Valverde, I. E.; Delmas, A. F.; Aucagne, V. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 7597.
- [15] Henssler, J. T.; Zhang, X.; Matzger, A. J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9112.
- [16] Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.
- [17] Sang, G.; Zhou, E.; Huang, Y.; Zou, Y.; Zhao, G.; Li, Y. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5879.
- [18] Xu, M.; Li, R.; Pootrakulchote, N.; Shi, D.; Guo, J.; Yi, Z.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19770.

Chapitre III :

Propriétés des molécules π -conjuguées à base de triphénylamine / thiéno[3,2-*b*]thiophène

CHAPITRE III : PROPRIETES DES MOLECULES π-CONJUGUEES A BASE DE TRIPHENYLAMINE / THIENO[3,2-B]THIOPHENE	103
I INTRODUCTION	103
II PROPRIETES THERMIQUES DES DERIVES DE LA TRIPHENYLAMINE.....	103
II.1 CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	103
II.2 CARACTERISATION PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)	105
III PROPRIETES OPTIQUES DES DERIVES DE LA TRIPHENYLAMINE.....	108
III.1 CARACTERISATIONS OPTIQUES DES COMPOSES TPA-TTH (1) ET TPA-TH-TTH (2).....	110
III.2 CARACTERISATIONS OPTIQUES DES MOLECULES TPA/TH/TTH-C ₉ H ₁₉ (M1 A M5).....	112
IV CARACTERISATIONS ELECTROCHIMIQUES DES COMPOSES TPA/TH/TTH-C₉H₁₉ (M1 A M5)....	117
V MESURES DE MOBILITE DE CHARGES	121
V.1 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE : COURANT LIMITE PAR LA CHARGE D'ESPACE (SCLC).....	122
V.2 MESURES EXPERIMENTALES DE MOBILITE DE TROUS.....	124
VI CONCLUSION.....	130
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	132

CHAPITRE III : Propriétés des molécules π -conjuguées à base de triphénylamine / thiéno[3,2-*b*]thiophène

I Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des molécules à base de triphénylamine (**1** ; **2** ; **M1** à **M5**) pour la réalisation des dispositifs photovoltaïques. Les moyens expérimentaux mis en œuvre et les techniques de caractérisations sont détaillés.

Dans un premier temps, l'étude des propriétés optiques des molécules sans chaîne alkyle **1** et **2** est décrite. Ensuite, les caractérisations thermiques, optiques et électroniques des composés alkylés **M1** à **M5** sont détaillées.

Dans un second temps, les mesures de mobilité des composés **M1** à **M5** sont décrites.

II Propriétés thermiques des dérivés de la triphénylamine

II.1 Caractérisation par Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de suivre l'évolution de la perte de masse d'un composé donné au cours du temps et selon la température. Elle sert à déterminer la température de dégradation T_d obtenue à 5% de la perte de masse d'un produit donné.

Les courbes caractéristiques de l'ATG pour les composés TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (**M1** à **M5**), mesurées sous argon, sont présentées dans la Figure III.1 :

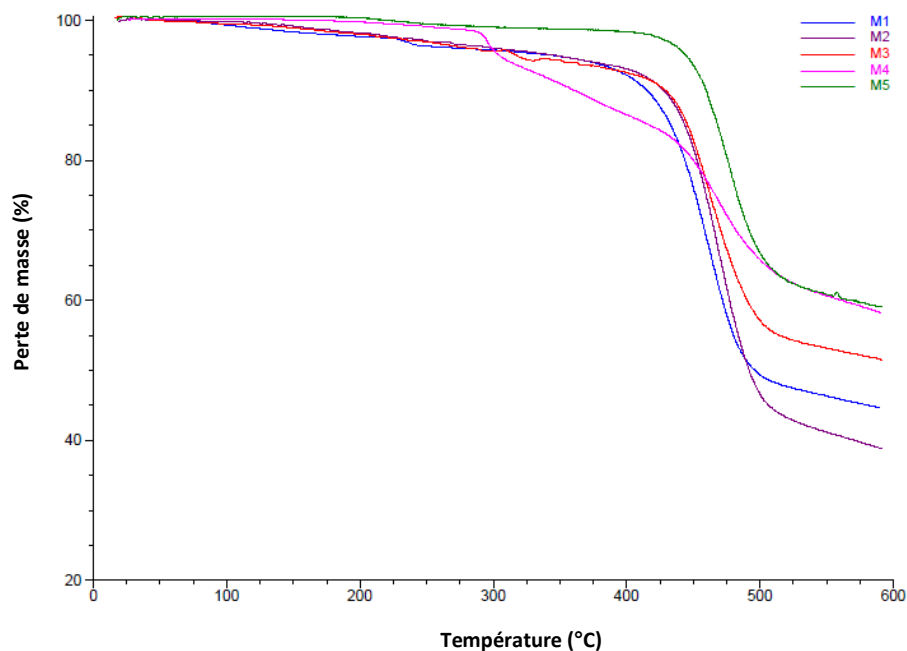


Figure III.1 : Courbes d'ATG pour les dérivés de TPA/Th/TTh- C_9H_{19} (M1 à M5).

Toutes les courbes présentent une stabilité assez élevée comprise entre 300 et 400°C. Seule la courbe du composé **M4** présente une dégradation rapide précédant tous les autres composés.

La température de dégradation T_d sous argon (5% de perte de masse) des composés **M1** à **M5** est indiquée Figure III.2 :

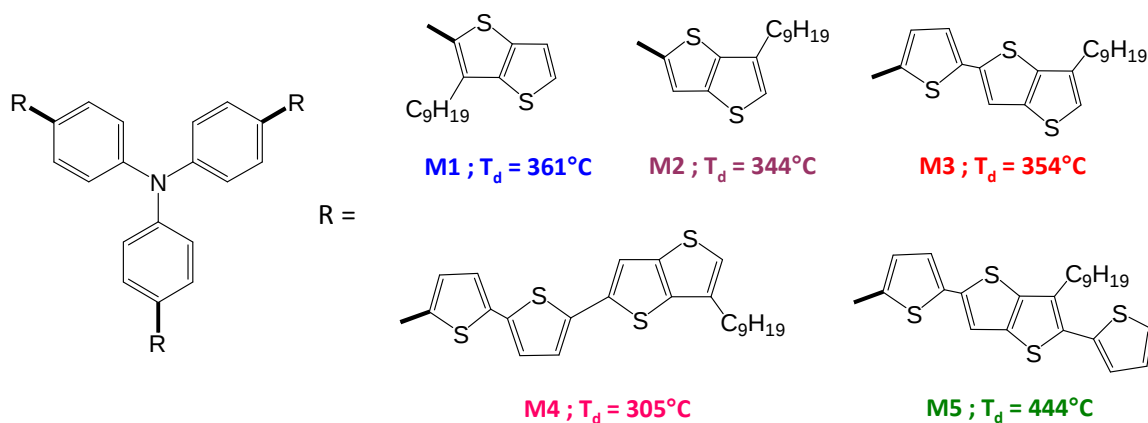


Figure III.2 : Températures de dégradation des composés TPA/Th/TTh- C_9H_{19} (M1 à M5).

Ces composés présentent tous une stabilité thermique supérieure à 300°C. La température de dégradation augmente avec l'augmentation de la délocalisation du système π -conjugué. La molécule **M4** présente la plus faible stabilité due très certainement à

l'enchaînement de deux motifs adjacents thiophène-thiophène. En revanche, en séparant les deux entités par un groupement thiénothiophène alkylé TTh-C₉H₁₉ (molécule **M5**), la température de dégradation augmente d'une manière très significative pour atteindre 444°C.

Ces températures de dégradation sont supérieures à celles obtenues pour les composés sans chaîne alkyle **1** et **2** (Cf chapitre II, Figure II.1), qui sont respectivement de 192°C et 171°C. En revanche, elles sont proches de celles obtenues par des composés similaires (à base de triphénylamine et des groupements thiophènes alkylés) étudiés dans la littérature de l'ordre de 347°C à 358°C [1]. (Figure III.3)

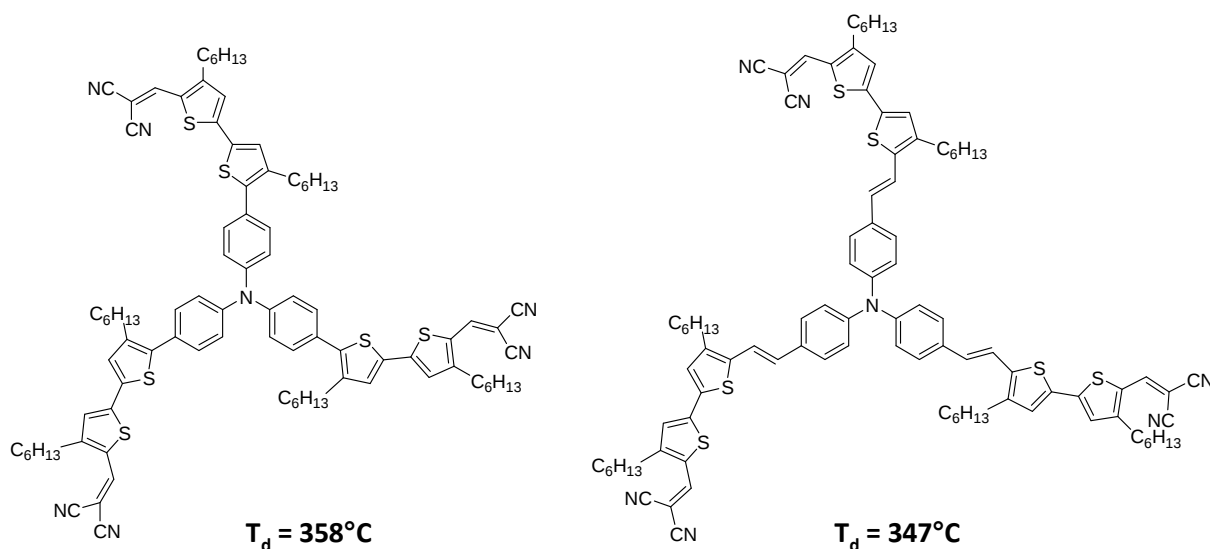


Figure III.3 : Exemples de molécules à base de triphénylamine décrites dans la littérature d'après Zhang [1].

II.2 Caractérisation par analyse thermique différentielle (DSC)

La mise en évidence du caractère vitreux des molécules synthétisées est réalisée par analyse thermique différentielle.

La Figure III.4 représente une courbe théorique caractéristique d'une analyse thermique différentielle. Elle comporte trois phénomènes principaux : la température de transition vitreuse (T_g), une relaxation exothermique qui représente la température de cristallisation d'un produit (T_c) et une relaxation endothermique qui indique la température de fusion d'un produit (T_f).

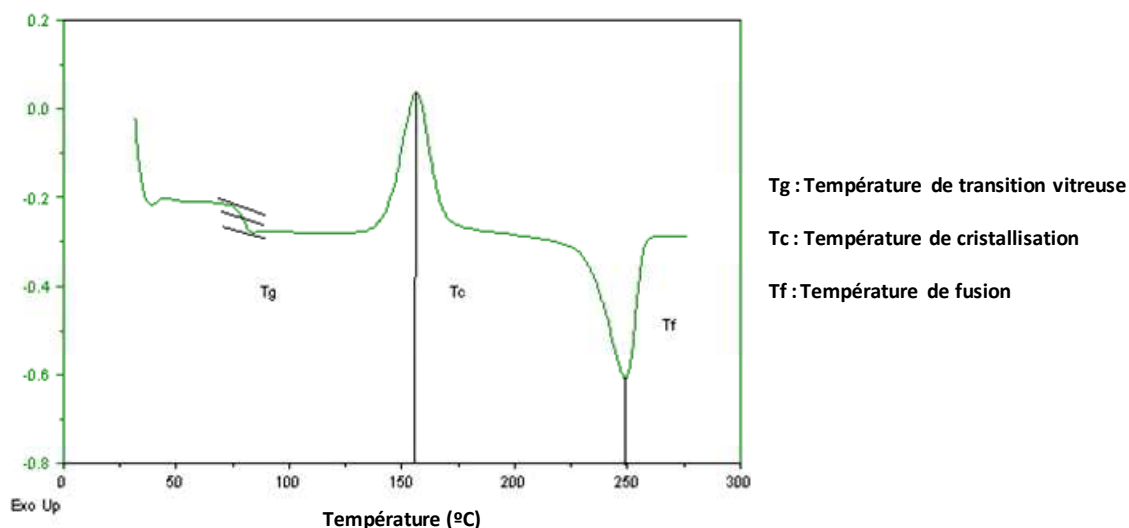


Figure III.4 : Courbe caractéristique d'une analyse thermique différentielle.

La température de transition vitreuse (T_g) d'un produit donné est souvent décrite comme représentant la température à partir de laquelle la molécule passe d'un état vitreux solide (rigide) à un état liquide (cas des verres moléculaires amorphes).

Cette mesure thermique permet donc de connaître la température de transition vitreuse d'un produit qui constitue une valeur importante pour savoir si les molécules synthétisées se comportent comme des verres moléculaires (la T_g du composé doit être supérieure à la température ambiante). Ce qui permettrait une bonne insertion dans les pores de TiO_2 pour l'élaboration des dispositifs photovoltaïques.

Les molécules **M1** à **M5** possèdent uniquement une température de transition vitreuse. Les valeurs de T_g obtenues au deuxième passage sont représentées dans la Figure III.5 :

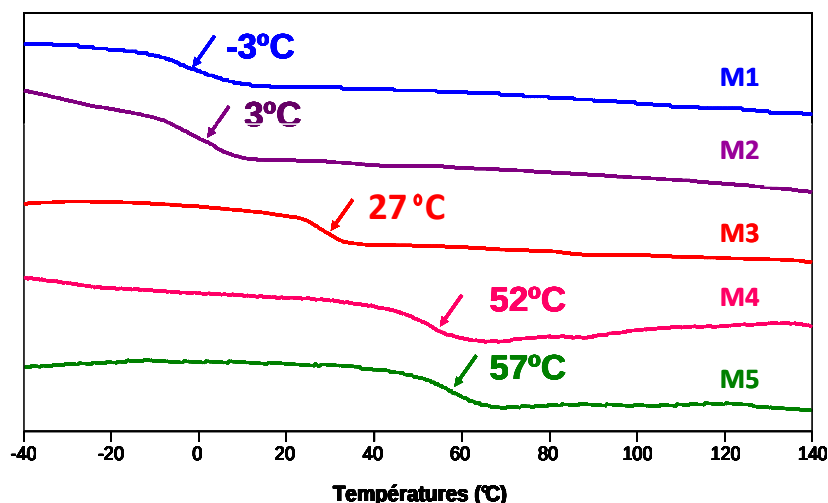


Figure III.5 : Thermogrammes respectifs des composés TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (M1 à M5).

M1, **M2** et **M3** révèlent des T_g faibles allant de -3°C à 27°C. Les valeurs observées sont inférieures ou proches de la température ambiante, ces composés ne peuvent donc pas être considérés comme des verres moléculaires. En revanche, les molécules **M4** et **M5** (aux longues branches) présentent des T_g de 52°C et 57°C respectivement, ce qui permet de les considérer comme des verres moléculaires. Ces valeurs sont dues à l'augmentation de la conjugaison au sein des molécules **M4** et **M5** par rapport à **M1-M3**.

Ces températures de transition vitreuse sont suffisamment élevées pour maintenir une stabilité de l'état vitreux. Les valeurs des T_g obtenues pour les composés **M1** à **M5** (avec une chaîne alkyle) sont largement inférieures à celle obtenue pour le composé **2** (sans chaîne alkyle) qui est de 104°C. Cela est probablement dû à l'ajout de la chaîne alkyle qui a tendance à diminuer la T_g des composés.

En outre, les valeurs des T_g des molécules **M4** et **M5** sont largement inférieures à celle du spiro-OMeTAD (123°C) utilisé comme référence des verres moléculaires. La Figure III.6 présente les structures chimiques de ces composés ainsi que la valeur de leur température de transition vitreuse :

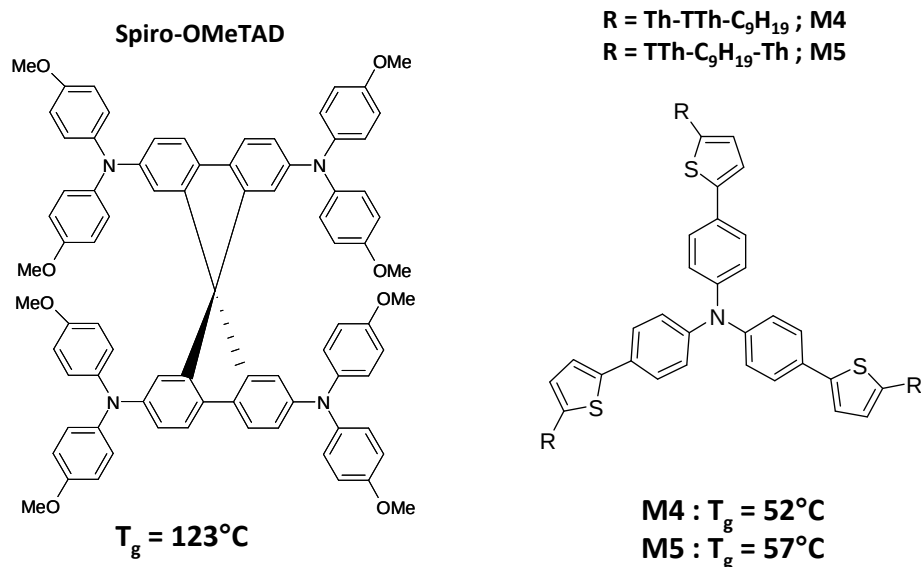


Figure III.6 : Températures de transition vitreuse du spiro-OMeTAD et des composés M4 et M5.

III Propriétés optiques des dérivés de la triphénylamine

Les analyses d'absorption et de fluorescence des dérivés de la triphénylamine ont été effectuées dans le chloroforme. Des mesures en solution et à l'état solide (film sur une lame de verre) ont été entreprises.

La mesure d'un spectre d'absorption UV-Visible permet la détermination de deux paramètres importants :

➤ l'écart énergétique ou gap optique (E_g^{opt}) :

Cet écart représente la différence énergétique entre les niveaux de l'orbitale HOMO (orbitale la plus haute occupée) et celui de la LUMO (orbitale la plus basse vacante). Il est calculé à partir de la longueur d'onde à l'onset λ_{onset} . La Figure III.7 représente la méthode d'obtention de cette valeur pour un composé donné :

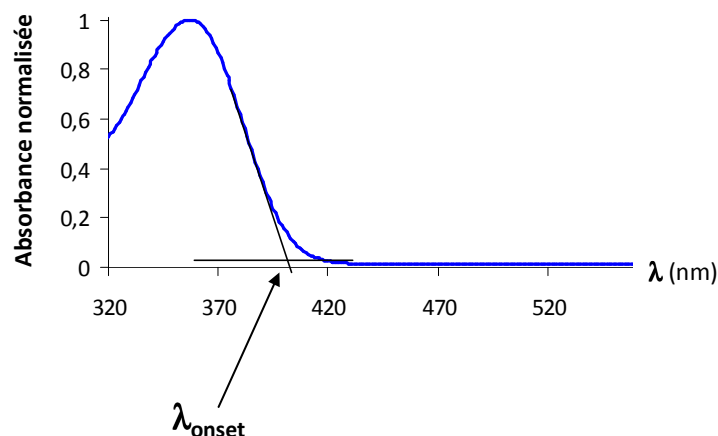


Figure III.7 : Représentation de la longueur d'onde onset par mesure d'un spectre d'absorbance.

La longueur d'onde à l'onset (ou au seuil) représente la valeur à l'intersection des deux tangentes à la courbe d'absorption du composé. Cette valeur permet d'évaluer le gap optique E_g^{opt} selon la formule :

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{onset}}}$$

avec E_g^{opt} en eV ; h (constante de Planck) = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s ou $4,13 \cdot 10^{-15}$ eV.s ; c (célérité) = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ et λ_{onset} en m.

En remplaçant par les différentes données, le gap optique peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$E_g^{\text{opt}} = \frac{1240}{\lambda_{\text{onset}} \text{ (nm)}}$$

➤ la longueur d'onde d'absorption maximale ou maxima d'absorption (λ_{max}) :

Cette valeur des maxima d'absorption est très utile pour déterminer si les molécules synthétisées sont susceptibles d'exercer un effet écran (pas de chevauchement des pics d'absorption) avec le colorant utilisé dans les dispositifs photovoltaïques.

III.1 Caractérisations optiques des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2)

Afin de déterminer les propriétés optiques des composés **1** et **2**, des mesures d'absorption UV-Visible ont été effectuées en solution dans le chloroforme et sous forme de film. La Figure III.8 montre les courbes caractéristiques (en solution) du coefficient d'extinction molaire ϵ des composés **1** et **2** en fonction de la longueur d'onde λ :

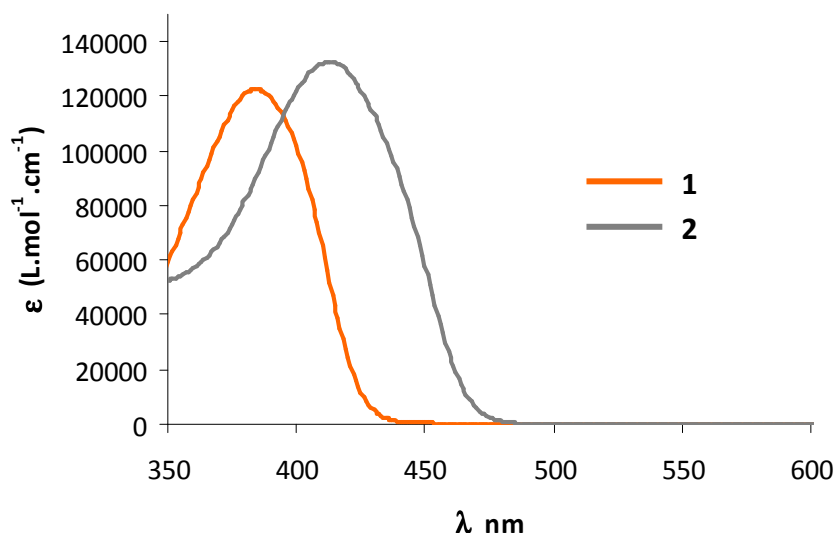


Figure III.8 : Courbes représentatives des coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde pour les composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2).

En solution, les valeurs obtenues des maxima d'absorption sont de 384 nm et de 413 nm respectivement pour **1** et **2**. L'effet bathochrome de la molécule **1** à la molécule **2** est lié à l'augmentation de la conjugaison du système. Les composés **1** et **2** présentent d'importantes valeurs de coefficient d'extinction molaire respectivement 122 000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et 133 000 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La Figure III.9 représente les courbes d'absorptions des composés **1** et **2** à l'état solide :

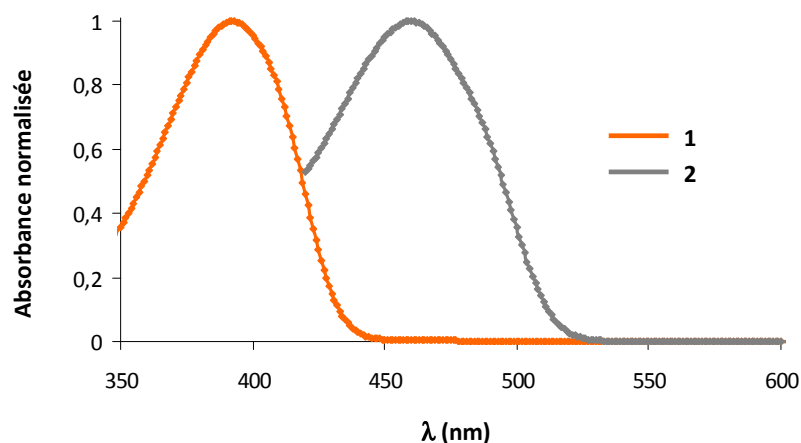


Figure III.9 : Courbes d'absorption des composés TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2) à l'état solide.

Le décalage bathochrome entre les molécules **1** et **2** est toujours observé. Ce décalage est plus marqué à l'état solide à cause du π -stacking. Les caractéristiques optiques de ces composés sont assemblées dans le Tableau III.1 :

Molécules	$\lambda_{\max}$ (nm) Solution (CHCl ₃)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm) Film	$E_g^{\text{opt}} / (\lambda_{\text{onset}})$ Solution (CHCl ₃)	$E_g^{\text{opt}} / (\lambda_{\text{onset}})$ Film
1	384	122000	392	2,89 (429)	2,81 (440)
2	413	133000	460	2,65 (467)	2,40 (517)

Tableau III.1 : Caractéristiques optiques de TPA-TTh (1) et TPA-Th-TTh (2) en solution (chloroforme) et à l'état solide.

En film, les maxima d'absorptions des composés **1** et **2** sont de 392 nm et de 460 nm. Le maximum d'absorption du composé **2** à l'état solide est décalé de 47 nm vers le rouge en passant des mesures en solution à celles en film. Cette différence est due à une meilleure organisation de système moléculaire du **2** conduisant ainsi à un empilement maximal des molécules à l'état solide (π -stacking).

Nous remarquons aussi que le gap optique à l'état solide des molécules **1** et **2** diminue en augmentant la longueur de conjugaison. Il passe de 2,81 eV pour **1** à 2,40 eV pour **2**.

III.2 Caractérisations optiques des molécules TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (M1 à M5)

Les courbes caractéristiques d'absorption en solution dans le chloroforme pour les composés **M1** à **M5** sont représentées Figure III.10 :

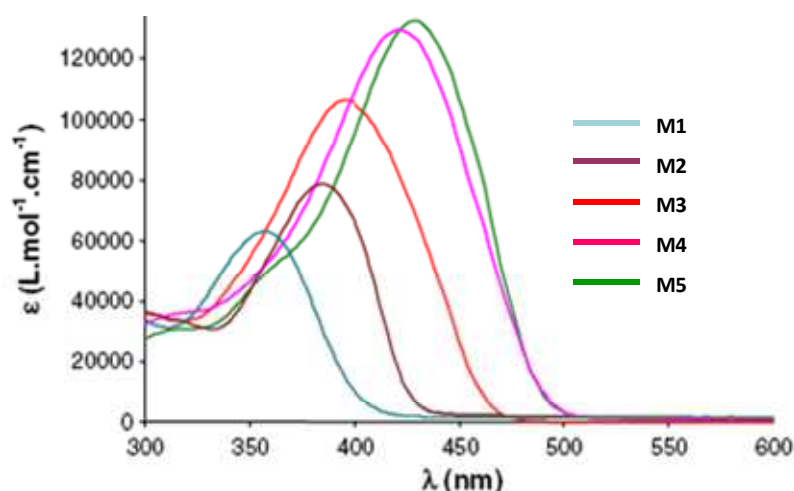


Figure III.10 : Courbes représentatives des coefficients d'extinction molaire en fonction des longueurs d'ondes pour TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (M1 à M5).

Les bandes d'absorption de ces composés couvrent une large gamme spectrale variant de 320 nm à 510 nm avec un décalage (d'environ 70 nm) vers le rouge en allant du composé **M1** au **M5**.

Le composé **M1** présente la plus petite valeur de λ_{max} de l'ordre de 354 nm. Cette valeur est probablement liée à la gêne stérique causée par la chaîne nonyle à l'intérieure de la branche. En revanche, le déplacement de la chaîne nonyle vers l'extérieure de la branche (composé **M2**) conduit à une valeur du maximum d'absorption de 386 nm, soit un effet bathochrome de 32 nm grâce à l'amélioration du recouvrement du système π -conjugué sur la branche.

Pour les molécules **M3** à **M5**, les maxima d'absorption montrent un effet bathochrome de plus en plus prononcé par rapport à **M1** pour atteindre respectivement des valeurs de 396 nm, 422 nm et 428 nm. Ce déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde est dû à l'augmentation de la conjugaison du système π dans les molécules **M3** à **M5**. Enfin, la comparaison entre les composés **M4** et **M5** où seule la combinaison à l'intérieur des branches est différente (TPA-Th-Th-TTh-C₉H₁₉ ; TPA-Th-TTh-C₉H₁₉-Th) montre une légère

variation de $\lambda_{\max}$ de l'ordre de 6 nm. Dans ce cas, l'effet de la combinaison est négligeable pour les mesures d'absorption en solution.

Plusieurs études dans la littérature ont analysé l'effet de la conjugaison et/ou de la présence des chaînes alkyles sur la variation des maxima d'absorption. En 2006, l'équipe de Roncali [2] a étudié les propriétés optiques des systèmes à base de triphénylamine (Figure III.11).

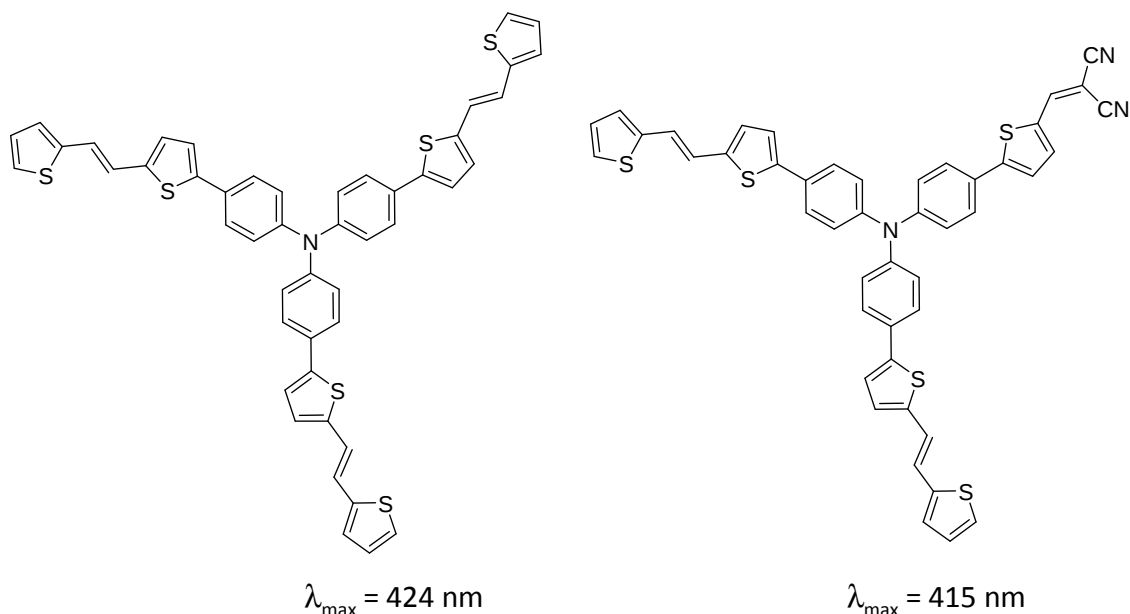


Figure III.11 : Exemples des maxima d'absorption de molécules à base de TPA d'après Roncali [2].

Les valeurs de $\lambda_{\max}$ obtenues pour des composés ayant comme cœur la triphénylamine sont comprises entre 400 et 430 nm [2]. Les composés **M1** à **M5** (respectivement de 354 nm à 428 nm) correspondent à la même gamme que ces molécules citées dans la littérature.

En 2007, Matzger et ses collaborateurs [3] ont démontré, qu'en augmentant la délocalisation du système π -conjugué des molécules à base de thiénothiophène (passer de 6 à 7 liaisons π), les composés deviennent plus colorés avec une différence de $\lambda_{\max}$ de 37 nm (Tableau III.2).

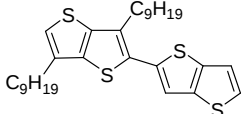
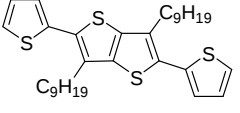
Molécules	Nombre de liaisons π	$\lambda_{\max}$ d'absorption (solution dans CHCl_3)
	6	336
	7	373

Tableau III.2 : Effet de la conjugaison sur le déplacement des maxima d'absorption d'après Matzger [3].

Il en va donc de même pour les composés **M1** à **M5** dont l'effet bathochrome est plus marqué avec l'augmentation de la conjugaison à l'aide de motifs thiophènes (18 jusqu'à 30 liaisons π respectivement pour les molécules **M1** à **M5**).

En 2008, les études de Xu [4] ont montré que les maxima d'absorption ont été situés entre 493 à 517 nm (dans le chloroforme) avec des molécules à base de triphénylamine fonctionnalisée par un thiénothiophène sur une seule branche (Figure III.12).

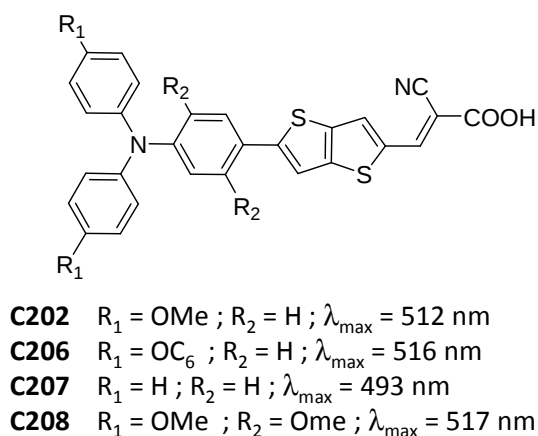


Figure III.12 : Exemples des maxima d'absorption de molécules à base de TPA d'après Xu [4].

Concernant les coefficients d'extinction molaire ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) des molécules **M1** à **M5**, les valeurs sont déterminées par la loi de Beer-Lambert à partir de la Figure III.10 (présentée plus haut). Cette loi est vérifiée dans un intervalle de concentration allant de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les valeurs de ϵ obtenues sont indiquées dans le Tableau III.3 :

Molécules	$\lambda_{\max}$ (nm) Solution (CHCl ₃)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\max}$ (nm) Film	$E_g^{\text{opt}} / (\lambda_{\text{onset}})$ Solution (CHCl ₃)	$E_g^{\text{opt}} / (\lambda_{\text{onset}})$ Film
M1	354	63000	364	2,99 (414)	2,87 (432)
M2	386	77000	396	2,90 (427)	2,80 (442)
M3	396	106000	424	2,69 (461)	2,52 (492)
M4	422	128000	444	2,53 (490)	2,37 (524)
M5	428	131000	438	2,53 (490)	2,41 (514)

Tableau III.3 : Caractéristiques optiques de TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (**M1** à **M5**) en solution (chloroforme) et à l'état solide.

Ces valeurs augmentent progressivement de **M1** à **M5** suite à l'ajout des motifs Th (augmentation de la longueur de conjugaison). Ces résultats montrent aussi une augmentation importante de ϵ pour les composés **M2** à **M5** par rapport à celui obtenu pour le spiro-OMeTAD (74700 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

Compte tenu des valeurs de coefficient d'extinction molaire obtenues pour les molécules synthétisées, une application en tant que colorant photosensibilisateur peut être envisagée. Ces molécules semblent plus prometteuses que certaines molécules de TPA/TTh décrites dans la littérature [4] avec des valeurs de ϵ de 36600 à 41900 L.mol⁻¹.cm⁻¹ ou des molécules de TPA/Th [5] avec des valeurs de l'ordre de 36000 L.mol⁻¹.cm⁻¹. (Figure III.13)

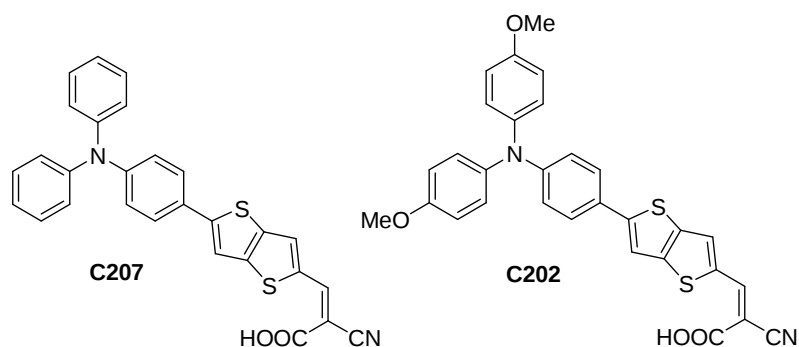


Figure III.13 : Exemples de colorants à base de triphénylamine d'après Xu [4].

Les mesures d'absorption en dépôt solide (film) ont aussi été effectuées. Les bandes d'absorption couvrent une large gamme spectrale variant de 350 nm à 550 nm avec un décalage bathochrome en allant de **M1** à **M5**. (Figure III.14)

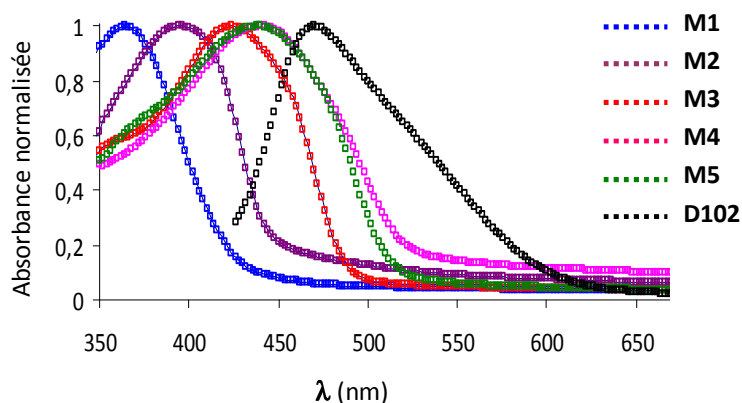


Figure III.14 : Spectres d'absorption normalisés du dépôt solide pour les composés **M1** à **M5** et le colorant **D102**.

Les spectres d'absorption en film montrent une augmentation des maxima de la molécule **M1** à **M5**. L'influence de la position de la chaîne alkyle entre les composés **M1** (C_9H_{19} à l'intérieur de la branche) et **M2** (C_9H_{19} vers l'extérieur de la branche) existe toujours avec un décalage bathochrome de 34 nm. Les spectres des composés **M4** et **M5** sont presque superposables montrant ainsi un effet négligeable de la combinaison des branches de ces molécules. Cela est probablement dû à un recouvrement similaire des molécules à l'état solide.

En outre, en comparant les courbes d'absorption (film) avec celle du D102 utilisé comme colorant (Figure III.14), les composés **M1** à **M3** ne présentent pas un effet écran avec le D102 ayant une valeur de $\lambda_{\max}$ de 480 nm (la courbe d'absorption ne couvre pas celle du colorant, pas de chevauchement des $\lambda_{\max}$). Par contre, pour les composés **M4** et **M5**, un léger effet (40 nm) est remarqué pouvant par la suite affecter les caractéristiques de la cellule et diminuer le rendement photovoltaïque.

La tendance obtenue en film (valeurs listées précédemment dans le Tableau III.3) est identique à celle obtenue en solution (augmentation de $\lambda_{\max}$ et diminution de E_g^{opt} en allant de **M1** à **M5**). En revanche, le $\lambda_{\max}$ en solution est toujours inférieur à celui à l'état solide pour la même molécule. Ce changement traduit une meilleure organisation des motifs à l'état solide favorisant ainsi le transport des charges.

Alors que le gap optique diminue lorsque la longueur de conjugaison augmente avec le nombre des groupements thiophènes, l'effet de la combinaison des branches (Th-Th-TTh-

C₉H₁₉ (**M4**) ; Th-TTh-C₉H₁₉-Th (**M5**) est négligeable sur les valeurs respectives du gap optique de **M4** et **M5**.

Les gaps optiques des composés **M1** à **M5** (en solution et film) sont voisins de ceux de composés similaires décrits dans la littérature. L'équipe de Roncali [6] a ainsi trouvé en 2007 que le gap optique E_g^{opt} varie de 2,35 à 1,96eV (vs 2,99 à 2,53eV pour les composés **M1** à **M5** respectivement).

IV Caractérisations électrochimiques des composés TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (**M1** à **M5**)

La voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse qui complète utilement les mesures d'absorption. Elle est réalisée pour accéder aux propriétés électrochimiques et estimer les niveaux énergétiques des composés **M1** à **M5**. Ces niveaux sont nécessaires afin de déterminer si les molécules **M1** à **M5** sont des candidats adéquats pour une application photovoltaïque.

Les voltampérogrammes ont été déterminés sur une électrode de carbone vitreux dans une solution de tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) à 0,1M dans l'acétonitrile ; un fil de platine est employé comme contre-électrode et un fil d'argent comme électrode de référence. Ces mesures sont effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon et sans trace d'eau afin d'observer le pic de réduction des molécules. La vitesse de balayage est de 20 mV.s⁻¹ sur un film de composé obtenu par dépôt et évaporation de goutte à partir d'une solution dans le THF distillé (1.10⁻³ M).

La Figure III.15 montre les voltamogrammes effectués pour les composés **M1** à **M5** :

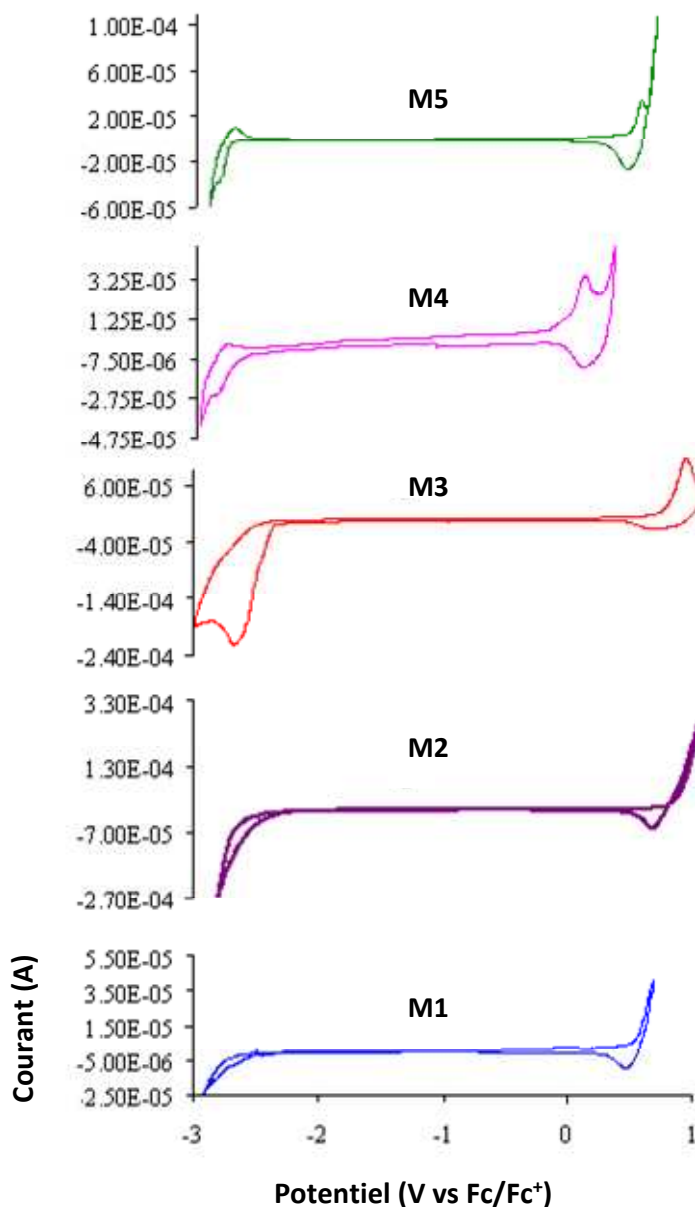


Figure III.15 : Voltampérogrammes des composés M1 à M5 dans une solution de TBAPF₆ à 0,1M dans l'acétonitrile.

Toutes les molécules présentent des processus de dopage / dédopage n et p correspondant aux processus d'oxydation (dopage p) et de réduction (dopage n). Dans le cas du dopage n, le processus de réduction est irréversible, à l'exception des molécules **M4** et **M5**.

Concernant le dopage p, la molécule est oxydée en cation radical qui peut se transformer en polymères. Dans ce cas, nous observons une augmentation du pic d'oxydation ainsi qu'un décalage de plus en plus vers les faibles potentiels. Le radical cation

est probablement formé sur le noyau TPA grâce à la paire d'électrons libre de l'atome d'azote et à l'absence des gênes stériques.

Les potentiels d'oxydation et de réduction sont mesurés au seuil ou « onset » de chaque voltampérogramme (même méthode que celle décrite dans la partie optique III). Les potentiels d'oxydoréduction de toutes les molécules sont recalculés par rapport au couple redox ferrocène/ferricénium (Fc/Fc^+) utilisé comme référence (recommandé par IUPAC) [7].

Les potentiels « onset » des composés **M1** à **M5** sont compris entre 0,58V et 0,41V pour l'oxydation et entre -2,68V et 2,35V pour la réduction (Tableau III.4).

Molécules	E^{ox} onset (V)	E^{red} onset (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{g}^{ec} (eV)
M1	0,58	-2,68	-5,38	-2,12	3,26
M2	0,56	-2,46	-5,36	-2,34	3,02
M3	0,54	-2,45	-5,34	-2,35	2,99
M4	0,33	-2,27	-5,13	-2,53	2,60
M5	0,41	-2,35	-5,21	-2,45	2,76

Tableau III.4 : Les potentiels d'oxydation (réduction) et les niveaux énergétiques de la HOMO (LUMO) des composés M1 à M5 (vs Fc/Fc^+).

Les potentiels d'oxydation (réduction) diminuent (augmentent) avec l'ajout des unités thiophènes en allant de **M1** à **M5**. Cet effet est dû à l'augmentation de la longueur de conjugaison pour les composés synthétisés. Les niveaux d'énergie HOMO et LUMO ainsi que le gap E_{g}^{ec} ont été calculés grâce aux équations suivantes [8-9] :

$$\text{HOMO} = -e (E^{\text{ox}} \text{ onset} + 4.80) \text{ (eV)}$$

$$\text{LUMO} = -e (E^{\text{red}} \text{ onset} + 4.80) \text{ (eV)}$$

$$E_{\text{g}}^{\text{ec}} = e (E^{\text{red}} \text{ onset} - E^{\text{ox}} \text{ onset}) \text{ (eV)}$$

Les différentes valeurs obtenues pour les molécules **M1** à **M5** sont rassemblées dans le Tableau III.4. Pour une meilleure comparaison, il est possible de reporter les niveaux d'énergie sur un diagramme (Figure III.16).

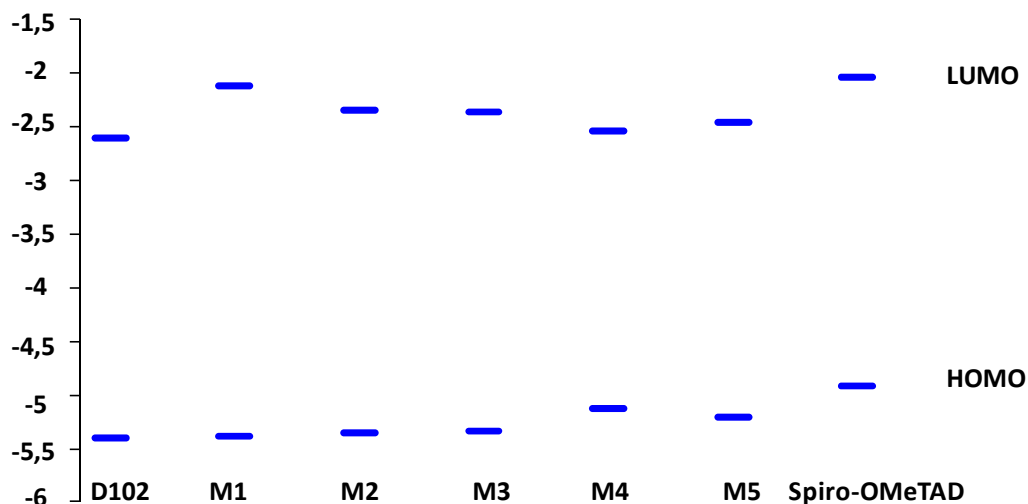


Figure III.16 : Comparaison des niveaux énergétiques des composés **M1** à **M5** par rapport au colorant (**D102**) et la référence (**spiro-OMeTAD**).

Sur ce diagramme énergétique, le niveau de la HOMO croît progressivement en allant du **D102-M1-M2-M3-M5-M4**. D'un côté, pour les composés **M1** et **M2**, le niveau de la HOMO varie très peu de 0,02eV tandis que celui de la LUMO varie de 0,22eV. Pour les composés **M3** à **M5**, les niveaux énergétiques sont plus sensibles à l'ajout des groupes thiophènes : l'ordre des enchaînements des motifs Th/TTh (**M4** et **M5**) montre que le niveau de la HOMO(LUMO) du **M4** augmente (diminue) par rapport à celui de la HOMO (LUMO) du composé **M5**. Cela est lié aux encombrements stériques du groupement C_9H_{19} compris entre deux thiophènes dans le composé **M4**.

En revanche, nous avons remarqué que les niveaux énergétiques de la HOMO et la LUMO pour le spiro-OMeTAD (HOMO= -4,92eV ; LUMO= -2,04eV) sont plus élevés que ceux des molécules **M1** à **M5**. Nous remarquons aussi que la HOMO du spiro-OMeTAD n'appartient pas à l'intervalle idéal recherché (valeur comprise entre la HOMO du colorant (-5,4eV) et celle de l'or (-5,1eV)). Malgré les positions de ces niveaux, l'utilisation du spiro-OMeTAD dans les ssDSSCs a pourtant donné récemment un rendement énergétique de l'ordre de 6% [10].

Après avoir déterminé les niveaux énergétiques des molécules **M1** à **M5**, nous nous intéresserons plus particulièrement aux valeurs de leur HOMO afin d'évaluer l'adéquation des niveaux énergétiques pour une application photovoltaïque. Il faut en effet que ces niveaux soient idéalement compris entre la HOMO du colorant utilisé (D102 ; -5,4eV) et celle de la cathode (l'or avec un niveau de la HOMO de -5,1eV). La Figure III.17 montre les niveaux énergétiques de la HOMO pour les composés synthétisés, comparés au colorant D102 :

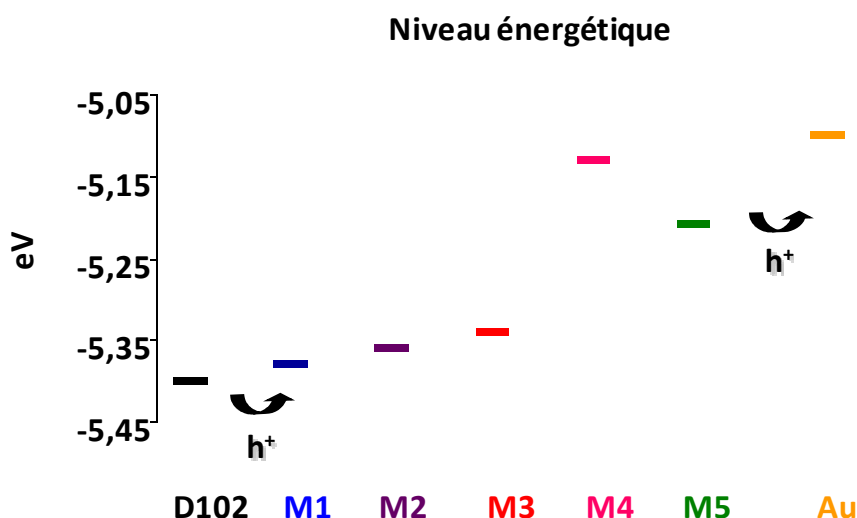


Figure III.17 : Niveaux d'énergie de la HOMO pour le colorant D102/composés M1 à M5/ Au.

D'après ce diagramme, les niveaux de la HOMO de chacune des molécules (**M1** à **M5**) sont bien compris entre -5,4eV (D102) et -5,1eV (Au). Ils apparaissent appropriés aux différents constituants de la cellule pour qu'il y ait un transfert de trous jusqu'à l'électrode d'or. Cependant, nous constatons que les deux derniers composés (**M4** et **M5**) présentent les niveaux énergétiques les plus favorables au transfert (-5,13eV et -5,21eV respectivement).

V Mesures de mobilité de charges

La mobilité de charges d'un système π - conjugué est un des paramètres importants conditionnant les performances pour l'optoélectronique, et en particulier la conversion photovoltaïque. La mobilité des matériaux organiques peut être estimée expérimentalement par diverses techniques : temps de vol (Time-of-flight (TOF)) [11-12], configuration de transistor à effet de champ (Field-Effect Transistor Configuration (FET)) [13] et mesures de

caractéristiques courant-tension $J(V)$ mettant en évidence un régime de courant limité par la charge d'espace (SCLC) [14-15].

Concernant les molécules π -conjuguées synthétisées (**M1** à **M5**), nous avons utilisé la dernière technique de mesure afin d'évaluer les mobilités de trous. Ces mesures ont été effectuées à l'institut XLIM (Johann Bouclé, Xlim UMR 6172, Université de Limoges).

V.1 Principe de la technique : courant limité par la charge d'espace (SCLC)

Les mobilités de charges peuvent être obtenues grâce à la technique du régime de courant limité par la charge d'espace (SCLC). Le dispositif requis pour obtenir ces caractéristiques consiste à placer en « sandwich » la couche organique active entre deux électrodes. Le choix des électrodes est généralement réalisé de telle sorte que les électrons ou les trous soient injectés à basse tension.

Il est important que le contact soit ohmique pour s'affranchir des processus d'injection aux électrodes. Dans ces conditions, la densité de courant traversant le matériau organique est limitée par les processus physiques volumiques se déroulant en son sein. Le courant qui circule est limité par la mobilité des porteurs et par la présence éventuelle de pièges. De plus, les matériaux organiques semi-conducteurs sont généralement peu conducteurs, et des charges peuvent s'accumuler à une des électrodes lorsque les tensions appliquées deviennent importantes (régime de forte injection). Dans ces conditions, le courant qui traverse le matériau est limité par cette charge d'espace (« space-charge limited current regime » où régime SCLC), et son expression permet alors d'évaluer directement la mobilité des porteurs impliqués.

Le régime de courant limité par la charge d'espace est visualisé en prenant en compte la présence éventuelle de densités de pièges [16]. Deux cas de figures peuvent être rencontrés, en fonction de la présence (Figure III.19) ou non (Figure III.18) de pièges dans le matériau :

Semi-conducteur sans pièges

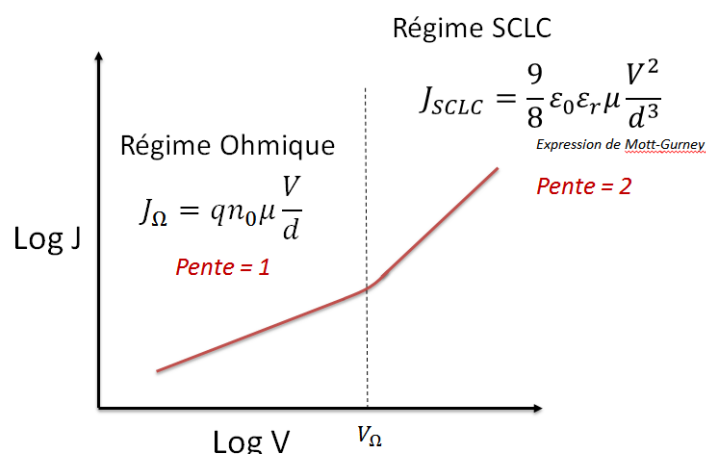


Figure III.18 : Caractéristiques d'une courbe $\text{Log}J(\text{Log}V)$ d'un semi-conducteur sans pièges pour les mesures de mobilité de charges.

où J est la densité de courant, q la charge électrique, n_0 la densité de porteurs de charges à l'équilibre thermodynamique, μ la mobilité de charges, V représente la tension, d est l'épaisseur de la couche active, ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_r la perméabilité diélectrique relative du matériau.

La courbe caractéristique d'une mesure de mobilité de charges sans la présence des pièges (Figure III.18) comporte deux régimes. Le premier est un régime ohmique ayant une pente de un et le deuxième représente le régime SCLC avec une pente de deux.

Semi-conducteur avec pièges

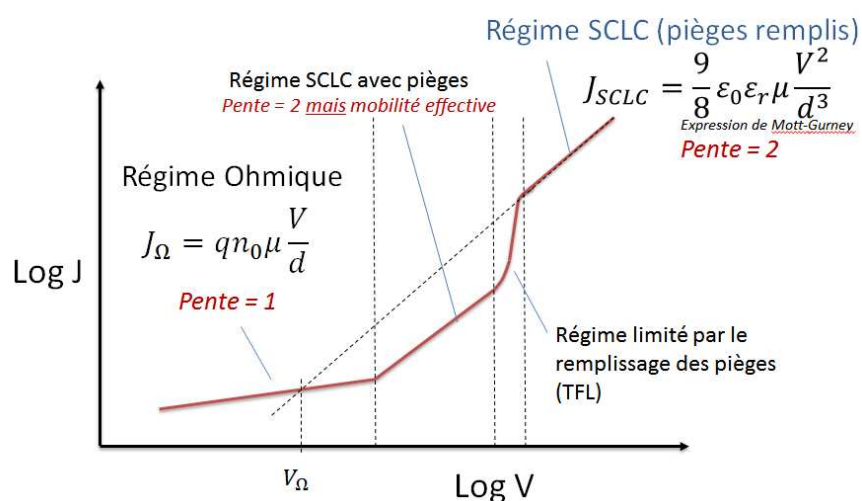


Figure III.19 : Caractéristiques d'une courbe $\text{Log}J(\text{Log}V)$ d'un semi-conducteur avec pièges pour les mesures de mobilité de charges.

La courbe caractéristique d'une mesure de mobilité de charges avec la présence des pièges (Figure III.19) comporte trois à quatre régimes ;

- Le premier est un régime ohmique ayant une pente de un.
- Le deuxième représente le régime limité par une charge d'espace mais en présence de pièges, dont la pente est de deux (qui fait intervenir une mobilité effective des porteurs en présence de pièges).
- Le troisième régime est le régime limité par le remplissage des pièges (TFL). Le dernier régime est le régime recherché SCLC avec tous les niveaux de pièges remplis ayant une pente de deux, et associé à une mobilité de porteurs libres non piégés.

Les courbes $J(V)$ sont tracées dans un diagramme double logarithmique afin de visualiser les différents régimes de courant. Dans les deux cas, c'est en exploitant le régime (pur) limité par la charge d'espace que la mobilité des porteurs peut être estimée via la relation de Mott-Gurney :

$$J_{SCLC}(V) = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3}$$

avec ϵ_r la perméabilité diélectrique relative du matériau (on prendra environ 3 dans le cas de matériaux organiques, valeur généralement utilisée pour le spiro-OMeTAD par exemple) et d l'épaisseur du matériau. Une courbe avec une pente caractéristique de deux est alors visualisée dans le diagramme double logarithmique.

V.2 Mesures expérimentales de mobilité de trous

La configuration « sandwich » utilisée pour nos mesures est de type TCO/PEDOT:PSS/verre moléculaire/Au afin d'assurer un composant à « trous » seulement (pas d'injection/collection d'électron en principe) en utilisant des électrodes à forts travaux de sortie. La configuration énergétique visée est représentée dans la Figure III.20 :

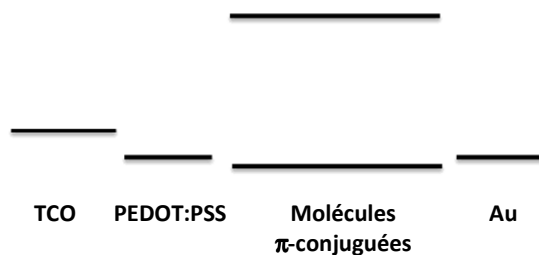


Figure III.20 : Configuration énergétique visée des mesures de mobilité de trous pour les molécules TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (M1 à M5).

La couche transparente TCO peut être constituée d'ITO ou FTO. La couche de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT :PSS) ainsi que les composés utilisés ont été déposés à la tournette, avec une optimisation préalable de l'épaisseur des composés dans une gamme acceptable de 180 à 300 nm. L'électrode d'or est enfin évaporée sous vide secondaire. Pour chaque composé, plusieurs courbes LogJ(LogV) ont été enregistrées, toutes montrant un comportement similaire, et la plus exploitable a été retenue.

Le spiro-OMeTAD est là aussi considéré comme la référence des molécules TPA/Th/TTh-C₉H₁₉ (**M1** à **M5**). Les épaisseurs des couches actives et leur état de surface sont listés dans le Tableau III.5 :

Molécules	Epaisseurs	Etat de surface
Spiro-OMeTAD	240 nm	Lisse
M1	260 nm	Craquelé
M2	310 nm	Légèrement craquelé
M3	260 nm	Quelques inhomogénéités
M4	260 nm	Rugueux, diffusion, pas homogène
M5	300 nm	Un peu rugueux, légère diffusion

Tableau III.5 : Caractéristiques des composés utilisés pour les mesures de mobilité de trous.

La mesure de mobilité de chacun des composés va maintenant être décrite.

➤ Spiro-OMeTAD :

La Figure III.21 représente la courbe caractéristique de la mesure de mobilité de trous pour le spiro-OMeTAD :

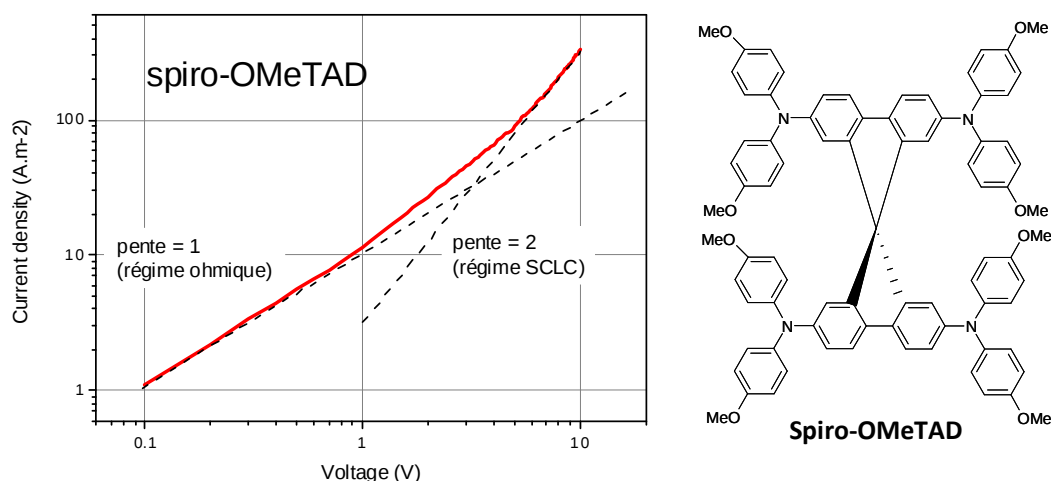


Figure III.21 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le spiro-OMeTAD.

La courbe de mesure de mobilité de trous pour le spiro-OMeTad montre deux régimes distincts : le régime ohmique (pente = 1) et celui SCLC pour les plus fortes tensions. La présence des pièges est très limitée à priori. L'estimation de la mobilité : $\mu \sim 1.10^{-4} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue dans la littérature pour le verre non dopé [17].

➤ Composé **M1** :

La Figure III.22 représente la courbe caractéristique de la mesure de mobilité de trous pour le composé **M1** :

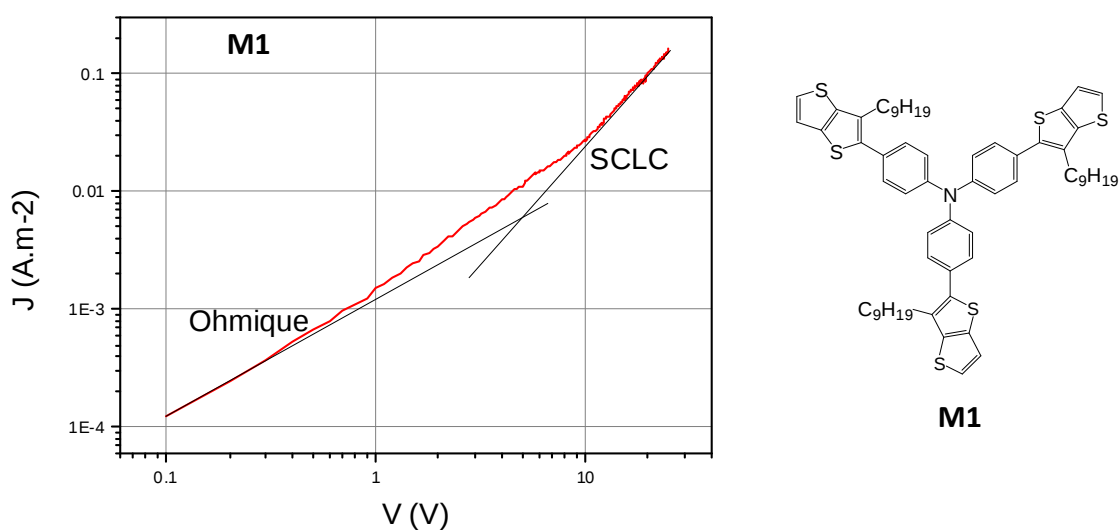


Figure III.22 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé M1.

Le régime SCLC pur est observé sur la dernière partie de la courbe avec une pente nette de deux. La présence des pièges est très limitée à priori. L'estimation de la mobilité : $\mu \sim 1,5.10^{-5} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.

➤ Composé **M2** :

La Figure III.23 représente la courbe caractéristique de la mesure de mobilité de trous pour le composé **M2** :

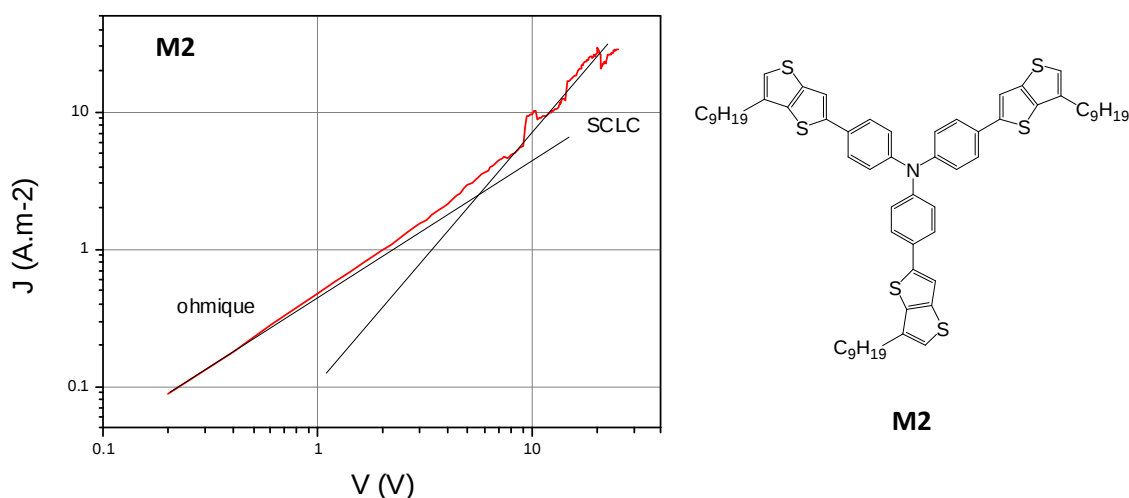


Figure III.23 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé **M2**.

Le signal a été difficile à obtenir de façon propre, en raison peut-être de craquelures légères des films. La présence des pièges est très limitée à priori. L'estimation de la mobilité : $\mu \sim 1-5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$.

➤ Composé **M3** :

La Figure III.24 représente la courbe caractéristique de la mesure de mobilité de trous pour le composé **M3** :

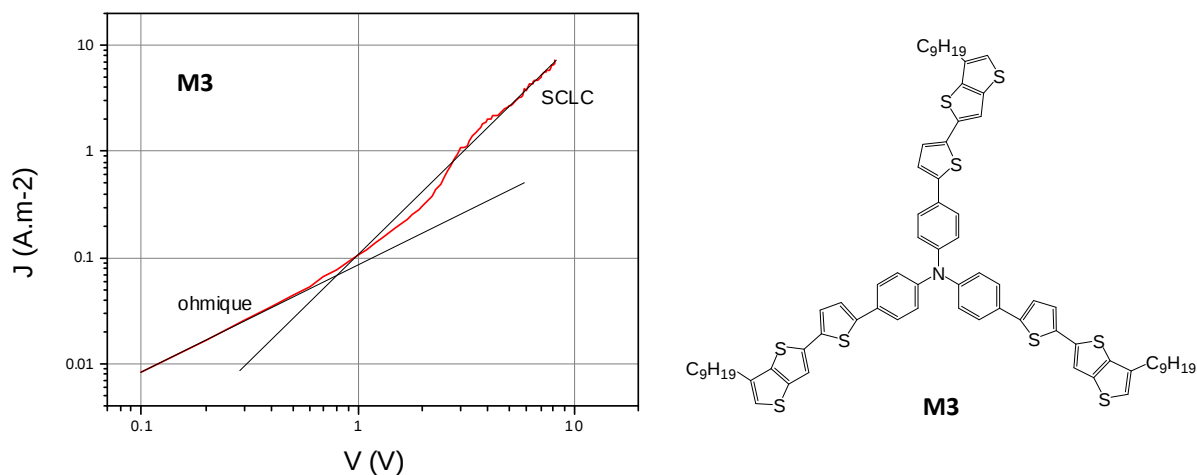


Figure III.24 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé M3.

Nous observons un comportement très classique avec présence de pièges (régime TFL entre deux et quatre volts). Cette courbe est un bon exemple de la technique, avec visualisation de presque tous les régimes de courant (Ohmique, un régime limité par une charge d'espace avec pièges, puis remplissage des pièges, puis SCLC pur). La présence des pièges est bien détectée dans cette molécule. L'estimation de la mobilité : $\mu \sim 6.10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

➤ Composé **M4** :

Les couches obtenues dans cette étude sont inhomogènes, avec des craquelures fortes visibles après le dépôt d'électrode. Les courbes $J(V)$ obtenues ne permettent pas d'estimer la mobilité de ce composé.

➤ Composé **M5** :

La Figure III.25 représente la courbe caractéristique de la mesure de mobilité de trous pour le composé **M5** :

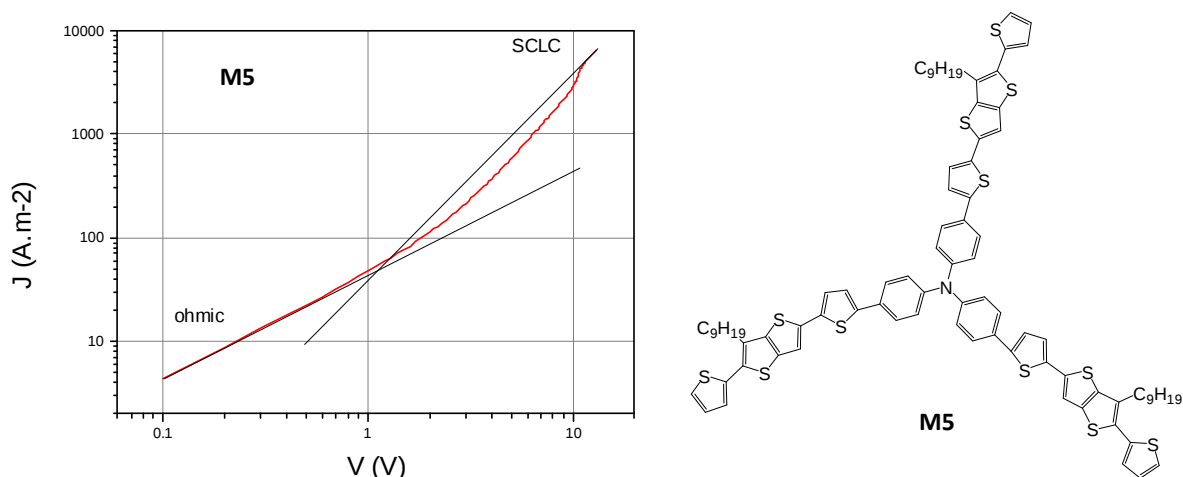


Figure III.25 : Courbe caractéristique de la mesure de mobilité (SCLC) de trous pour le composé **M5**.

Nous avons observé un très fort courant pour la molécule **M5**, qui peut être une conséquence d'une mobilité importante des charges, où de fuites de courant conduisant à une surestimation de la mobilité. L'estimation de la mobilité : $\mu \sim 0,1 \text{ à } 1 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Pour conclure sur cette partie, le Tableau III.6 liste les valeurs de mobilité de trous obtenues pour les composés suivants :

Molécules	Mobilité de trous ($\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Spiro-OMeTAD	10^{-4}
M1	10^{-5}
M2	10^{-3}
M3	5.10^{-3}
M4	-
M5	$10^{-1} \text{ à } 1$

Tableau III.6 : Récapitulatif des valeurs de mobilité de trous obtenues pour le spiro-OMeTAD et les composés TPA/Th/TTh- C_9H_{19} (**M1** à **M5**).

Les valeurs de mobilité de trous des composés synthétisés sont plus élevées que celle du spiro-OMeTAD. Ces composés seraient donc plus conducteurs que le spiro-OMeTAD. Les composés **M1** à **M3** présentent une valeur de la mobilité de trous variant de 10^{-5} à $10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$. En revanche, nous avons remarqué une augmentation de la mobilité de trous entre les composés **M3** et **M5** (suite à l'augmentation significative de la conjugaison du système). Le composé **M5** semble être plus conducteur que les autres. Néanmoins, sa valeur

de mobilité de trous peut être plus ou moins surévaluée si le film n'est pas lisse et un peu inhomogène (avec une microstructure pas très compacte).

VI Conclusion

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques des molécules à base de triphénylamine que nous avons synthétisées, des caractérisations thermiques, optiques et électrochimiques ont été effectuées.

Les caractérisations par analyse thermogravimétrique des composés **1** et **2** ont montré une stabilité thermique respectivement jusqu'à 192°C et 171°C. Seul le composé **2** présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 104°C déterminée par DSC. En ce qui concerne les caractérisations optiques, un effet bathochrome est observé en solution et en dépôt solide (film) en allant du composé **1** au composé **2**. Cet effet est dû à l'augmentation de la conjugaison du système π -conjugué dans la molécule. Les valeurs des maximas d'absorption en solution sont de 392 nm et 460 nm respectivement pour **1** et **2**. Cette différence est due à une meilleure organisation de système moléculaire conduisant ainsi à un empilement maximal des molécules à l'état solide (π -stacking).

Pour les composés **M1** à **M5**, les analyses thermiques montrent de haute stabilité thermique (température de dégradation supérieure à 340°C). La température de transition vitreuse des composés **M4** et **M5** est supérieure à la température ambiante. Ces dernières molécules peuvent donc être considérées comme des verres moléculaires. En revanche, la T_g des molécules **M1** à **M3** est relativement faible (-3°C, 3°C, 27°C respectivement).

Concernant les propriétés optiques, les mesures sont effectuées en solution dans le chloroforme et en dépôt solide (film). Les spectres d'absorption présentent la même tendance dans les deux cas (solution et film) avec un effet bathochrome en passant du composé **M1** à **M5**. Cet effet est lié à l'ajout des groupements thiophènes qui augmente la conjugaison du système π , en allant de **M1** à **M5**.

En film, les maximas d'absorption varient de 364 à 444 nm respectivement pour les molécules **M1-M2-M3-M5-M4**. Les spectres d'absorption présentent un effet bathochrome en passant du composé **M1** à **M5**. Le composé **M4** possède un maximum d'absorption supérieur à celui de **M5**, ce qui semble être lié à un meilleur recouvrement de **M4** favorisé

par l'enchaînement des deux noyaux thiophènes (vs enchaînement thiophène-thiénothiophène pour le **M5**). Les résultats obtenus sont ensuite comparés avec la courbe du colorant **D102** montrant une absence d'effet écran pour les composés **M1** à **M3** et un effet écran modéré pour les molécules **M4** et **M5**.

Pour les études électrochimiques, les résultats montrent des niveaux énergétiques HOMO (LUMO) qui augmentent (diminuent) de **M1** à **M5**. Ensuite, les niveaux de la HOMO correspondent bien aux niveaux recherchés pour les cellules photovoltaïques c'est-à-dire des niveaux compris entre -5,4eV (HOMO du **D102**) et -5,1eV (HOMO de l'or).

Les mesures de mobilité de trous des composés (**M1** à **M5**) ont également été effectuées. Ces mesures ont respectivement donné des valeurs variant de $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sauf pour la molécule **M4** car elle a présenté des inhomogénéités dans le film déposé. Le composé **M5** semble être le plus conducteur de tous les autres et le plus prometteur pour une application photovoltaïque.

Finalement, nous constatons que certaines de ces molécules (**M4** et **M5**) présentent bien les caractéristiques recherchées. Elles possèdent une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (52°C et 57°C respectivement) ; un léger effet écran avec le colorant (**D102**), des niveaux énergétiques HOMO compris entre ceux du colorant et la cathode à base d'or (respectivement -5,13eV et -5,21eV) et une valeur de mobilité de l'ordre de 0,1 à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour **M5**.

Références bibliographiques

-
- [1] Zhang, J.; Deng, D.; He, C.; He, Y.; Zhang, M.; Zhang, Z-G.; Zhang, Z.; Li, Y. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 817.
- [2] Roquet, S. ; Cravino, A. ; Leriche, P. ; Alévêque, O. ; Frère, P. ; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3459.
- [3] San Miguel, L.; Matzger, A. J. *Macromolecules* **2007**, 40, 9233.
- [4] Xu, M.; Li, R.; Pootrakulchote, N.; Shi, D.; Guo, J.; Yi, Z.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Wang, P. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 19770.
- [5] Moon, S. J. ; Yum, J. H. ; Humphry-Baker, R. ; Karlsson, K. M. ; Hagberg, D. P. ; Marinado, T. ; Hagfeldt, A. ; Sun, L. ; Grätzel, M. ; Nazeeruddin, M. K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16816.
- [6] Leriche, P. ; Frère, P. ; Cravino, A. ; Alévêque, O. ; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8332.
- [7] Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure & Appl. Chem.* **1984**, 56, 461.
- [8] Liu, B.; Yu, W. L.; Lai, Y. H.; Huang, W. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1984.
- [9] Wagner, P.; Aubert, P. H.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. *Electrochem. Commun.* **2002**, 4, 912.
- [10] Cai, N.; Moon, S. J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2011**, 11, 1452.
- [11] Kepler, R. G. *Phys. Rev.* **1960**, 119, 1226.
- [12] Leblanc, O. H. *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 626.
- [13] Horowitz, G. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365.
- [14] Moliton, A.; Rammal, W.; Lucas, B. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2006**, 33, 175
- [15] Bajpai, M.; Kumari, K.; Srivastava, R.; Kamalasanan, M. N.; Tiwari, R. S.; Chand, S. *Solid State Commun.* **2010**, 150, 581.
- [16] Moliton, A. « Electronique et Optoélectronique organiques », Springer-Verlag France, **2011**.
- [17] Poplavskyy, D.; Nelson, J. *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 341.

Chapitre IV : Modélisation moléculaire

CHAPITRE IV : MODELISATION MOLECULAIRE	135
I INTRODUCTION	135
II METHODES DE CALCULS	136
II.1 METHODES BASEES SUR LA DETERMINATION DE LA FONCTION D'ONDE (DITES «CLASSIQUES»)	137
II.2 METHODES DFT	138
II.2.1 Introduction	138
II.2.2 La fonctionnelle B3LYP.....	139
II.2.3 La fonctionnelle M05-2X.....	140
II.2.4 Méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT).....	140
III BASES D'ORBITALES ATOMIQUES.....	141
III.1 BASE 6-31G.....	142
IV PROPRIETES DE TRANSFERT DE CHARGES.....	143
IV.1 INTRODUCTION	143
IV.2 APPROCHE CHOISIE	144
IV.3 METHODES DE CALCUL DES PARAMETRES λ_I ET λ_S	145
V PROCEDURE GENERALE DE CALCUL THEORIQUE	146
VI RESULTATS OBTENUS PAR B3LYP ET M05-2X.....	148
VI.1 ANALYSE DE STRUCTURES ELECTRONIQUES (HOMO/LUMO).....	148
VI.1.1 Géométries optimisées	149
VI.1.2 Valeurs des orbitales HOMO et LUMO	150
VI.1.3 Calculs de spectres UV-Visible	153
VII COMPARAISON THEORIE/EXPERIENCE	155
VII.1 COMPARAISON DES VALEURS HOMO/LUMO	155
VII.2 COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES OPTIQUES (λ_{MAX} , GAP OPTIQUE...)	156
VIII COMPARAISON DE QUELQUES PROPRIETES DE TRANSFERT DE TROUS.....	158
VIII.1 CALCULS THEORIQUES	158
VIII.2 COMPARAISON AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES DE MOBILITE DE TROUS	161
IX CONCLUSION.....	163
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	165

CHAPITRE IV : Modélisation moléculaire

I Introduction

La modélisation moléculaire, souvent associée aux techniques de graphisme moléculaire en 2D ou 3D, est un ensemble de méthodes théoriques permettant de « mimer » la structure, le comportement et les propriétés des molécules chimiques. Ces méthodes se basent principalement sur des calculs théoriques qui ont connu ces deux dernières décennies un essor considérable et ont été l'outil principal permettant de déterminer des structures moléculaires dans différents domaines (biologie...) et surtout celui de la chimie.

La frontière entre la modélisation effectuée et le système réel est bien sûr définie par le niveau de précision requis et/ou la complexité des systèmes étudiés, ainsi que par les théories employées lors de la modélisation. Les propriétés recherchées peuvent être la structure (géométrie, relations entre constituants), l'énergie totale, l'énergie d'interaction, les charges, les moments dipolaires ou multipolaires, les fréquences vibrationnelles...

Ces approches présentent certains avantages par rapport à leurs homologues expérimentaux :

- Une multitude de choix de molécules sans faire intervenir de réels produits chimiques.
- Un accès aux différentes variables locales, c'est-à-dire aux coordonnées spatiales et cela pour chaque point et à chaque instant.
- Une appréhension des caractéristiques des contacts intermoléculaires (contrairement aux mesures expérimentales), la tendance de leurs niveaux énergétiques (HOMO et LUMO)...

Dans le cadre de cette thèse, cet outil théorique est employé pour les systèmes π -conjugués à base de TPA pour deux raisons principales, présentées dans la Figure IV.1 :

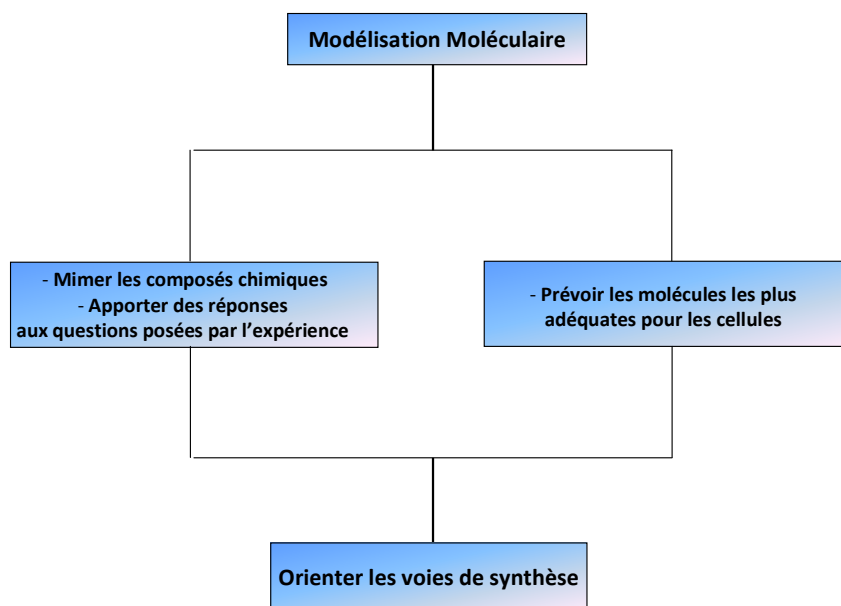


Figure IV.1 : Objectifs de la modélisation moléculaire.

La première consiste à mimer les molécules synthétisées à base de triphénylamine (TPA) et pouvoir par la suite étudier leurs comportements en déduisant ainsi leurs différentes propriétés physico-chimiques (pour les comparer aux résultats expérimentaux). La deuxième raison est destinée, quant à elle, à prévoir à long terme le système idéal présentant les propriétés adéquates des matériaux conducteurs de trous (en particulier les verres moléculaires). Le but final de ces études théoriques est d'orienter les voies de synthèse.

II Méthodes de calculs

Lorsqu'on approche de façon théorique un système moléculaire, deux types de méthodes sont employés. Le premier type de méthodes, dite de mécanique moléculaire, permet l'optimisation de la structure des molécules mais ne décrit pas le nuage électronique. Le second type fait intervenir, de façon plus ou moins complexe, les électrons du système étudié et inclut les méthodes semi-empiriques, celles de type Hartree-Fock (HF), Post-HF (appelées *ab initio*) ainsi que celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'utilisation des méthodes *ab-initio* (HF et post-HF) est très ancienne en chimie théorique et elle repose sur la détermination d'une fonction d'onde polyélectronique, solution de l'équation de Schrödinger. Par contre, les méthodes basées sur la DFT consistent

à remplacer la fonction d'onde polyélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

II.1 Méthodes basées sur la détermination de la fonction d'onde (dites «classiques»)

Le but des méthodes *ab initio* et semi-empiriques est de résoudre l'équation de Schrödinger [1]. Cette équation consiste à décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi$$

où $\mathbf{H}$ est l'hamiltonien du système ; E est son énergie et Ψ est sa fonction d'onde polyélectronique. Un certain nombre d'approximations est introduit et la résolution des équations obtenues permet d'obtenir une première fonction d'onde pour l'état fondamental d'un système (appelée fonction HF).

La fonction HF possède certains défauts qui limitent son utilisation d'une manière brute. D'un côté, elle décrit toute liaison homonucléaire comme étant à 50% covalente et 50% ionique, et ceci à toutes distances, ce qui conduit à de très mauvais résultats concernant la dissociation des liaisons. D'un autre côté, la répulsion entre électrons n'est traitée que de façon moyennée, c'est-à-dire que chaque électron ne ressent qu'un champ électrique moyenné sur toute l'espace exercé par les autres électrons. Ceci conduit à une augmentation de la probabilité d'avoir deux électrons au même endroit et augmente par conséquent le terme de répulsion inter-électronique. On dit que la fonction HF néglige, en partie, la corrélation entre le mouvement des électrons.

Les méthodes post-HF tentent de corriger ces problèmes en introduisant des fonctions d'onde basées sur la fonction d'onde HF mais en tenant compte de configurations électroniques autres que celles de l'état fondamental (dites « configurations excitées »).

Or, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et deviennent vite impraticables pour de grosses molécules ayant un intérêt chimique, ne pouvant traiter que des systèmes contenant une centaine d'atomes. Une alternative très efficace à ces méthodes consiste à utiliser des méthodes DFT qui permettent de tenir compte d'une partie

des effets de corrélation électronique et avec un coup de calcul moins élevé que celui des méthodes post-HF.

II.2 Méthodes DFT

II.2.1 Introduction

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur le théorème d'Hohenberg-Kohn [2] décrit en 1964. Ce théorème stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Un an plus tard, en introduisant des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, Kohn et Sham [3] ont développé l'algorithme auto-cohérent (SCF) de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'équation (1) ci-dessous est une représentation des équations de Kohn-Sham:

$$\mathbf{F}\Phi_i = \epsilon_i\Phi_i \text{ avec } \mathbf{F}[\rho] = \mathbf{T}_s[\rho] + \mathbf{V}_{\text{Coul}}[\rho] + \mu_{\text{xc}}[\rho] \quad (1)$$

Où Φ_i est une fonction mono-électronique appelée orbitale de Kohn-Sham; ρ est la densité électronique ; ϵ_i est l'énergie associée à l'orbitale Φ_i ; $\mathbf{T}$ est l'énergie cinétique des électrons ; $\mathbf{V}$ potentiel coulombien ; $\mu_{\text{xc}}[\rho]$ est le potentiel d'échange-corrélation.

Trois grandes familles de fonctionnelles sont distinguées :

1- Les fonctionnelles locales (local density approximation, LDA) : cette méthode est dite locale, dans la mesure où la valeur de la fonctionnelle en un point de l'espace ne dépend que de la densité électronique ρ en ce point. Les résultats obtenus sont corrects si la densité électronique ne présente pas de zones inhomogènes. Par contre, ils restent du même ordre de fiabilité que ceux obtenus par HF (par exemple la fonctionnelle VWN [4] nommée du nom de ses trois auteurs Volko-Wilkes-Nusair).

2- Les fonctionnelles non-locales (approximation des gradients généralisés, GGA) : dans le cas où la densité électronique présente des zones inhomogènes, il faudrait inclure des corrections aux méthodes locales. Celles-ci utilisent le gradient de la densité électronique aux points considérés, qui représentent une mesure de l'inhomogénéité en ces

points là. Les méthodes les plus utilisées sont la BLYP [5] (nommé du nom de ses trois auteurs Becke, Lee, Yang, Parr) et la BP86 [6] (signifie Becke, Perdew).

3- Les fonctionnelles hybrides : cette dénomination provient du fait qu'un terme d'échange Hartree-Fock (HF) est introduit en plus des fonctionnelles classiques décrivant l'énergie d'échange. La plus connue est B3LYP [7] (signifie Becke-3 paramètres-Lee, Yang, Parr).

II.2.2 La fonctionnelle B3LYP

B3LYP représente la fonctionnelle hybride la plus populaire de la chimie computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [8]. La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange-corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF. L'énergie totale d'échange-corrélation peut être représentée par l'équation (2) suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2)$$

- les indices x et c désignent l'énergie d'échange et de corrélation respectivement.
- LDA et GGA désignent les termes énergétiques calculées par la DFT.
- HF désigne la contribution calculée par la théorie HF.
- a_0 , a_x et a_c sont des coefficients constants définis empiriquement fixant le poids de chaque terme (0,2 ; 0,72 et 0,81 respectivement)

Néanmoins, cette méthode présente quelques limitations telles que :

- La sous-estimation des hauteurs de barrière énergétique [9].
- L'absence de prise en compte des interactions non-covalentes : la B3LYP est incapable de décrire des liaisons de Van Der Waals pour des composés liés par des interactions de portée moyenne.

Malgré ces problèmes, cette fonctionnelle reste la base de calculs pour la plupart des composés chimiques et l'outil le plus utilisé en modélisation moléculaire.

II.2.3 La fonctionnelle M05-2X

Cette fonctionnelle a été proposée en 2006 par Truhlar et ses collaborateurs [10]. Elle appartient à la famille des fonctionnelles dites méta-GGA qui, en plus de considérer le gradient de la densité électronique (comme dans les méthodes GGA), font intervenir dans les équations le laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité électronique. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. Contrairement à B3LYP, le taux de la contribution HF dans le calcul de l'énergie d'échange est plus élevé (56% contre 20% pour B3LYP).

Comparée à B3LYP, M05-2X présente une meilleure performance pour la connaissance de la cinétique thermochimique et des interactions non-covalentes (en particulier les interactions faibles, les liaisons hydrogènes).

II.2.4 Méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT)

A l'origine, la DFT a été développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [i]. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste.

La TD-DFT [11-12] est une théorie de la mécanique quantique appliquée en physique et en chimie pour étudier les propriétés et la dynamique des systèmes à plusieurs corps dans la présence des potentiels dépendant du temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. Les calculs basés sur la méthode de TD-DFT permettent d'avoir accès aux spectres UV-Visibles et à différents paramètres optiques (la longueur d'onde maximale λ_{max} , une valeur approximative du gap entre les orbitales HOMO et LUMO ($\Delta E_{\text{H-L}}$)).

ⁱ Le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux, en estimant que leur mouvement est beaucoup plus lent que celui des électrons. Donc, les noyaux sont pris comme entités fixes dans l'étude du mouvement des électrons de la molécule permettant ainsi le traitement des distances internucléaires comme seuls paramètres

III Bases d'orbitales atomiques

Les orbitales moléculaires obtenues par les méthodes *ab-initio* ou DFT sont exprimées comme des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (OA). Une orbitale atomique de type 1s, 2s, 2px, 2py peut être représentée mathématiquement par une ou plusieurs fonctions (proches des solutions de l'équation de Schrödinger pour l'atome H). L'ensemble de ces fonctions pour tous les atomes d'une molécule est appelé « base d'orbitales atomiques ». Cette dernière est nommée « base simple zêta » si chaque orbitale atomique d'un atome est représentée par une seule fonction, « base double zêta » si elle est représentée par deux fonctions.

Les fonctions mentionnées ci-dessus sont appelées « orbitales de type Slater » (STO) et font intervenir des expressions $\exp[-\xi r]$, ξ étant un exposant numérique. Pour des raisons purement numériques, les STO sont représentées mathématiquement comme une combinaison linéaire de fonctions de type gaussiennes $\exp[-\xi r^2]$, plus facile à manipuler. Un exemple de ces dernières est représenté dans la Figure IV.2 :

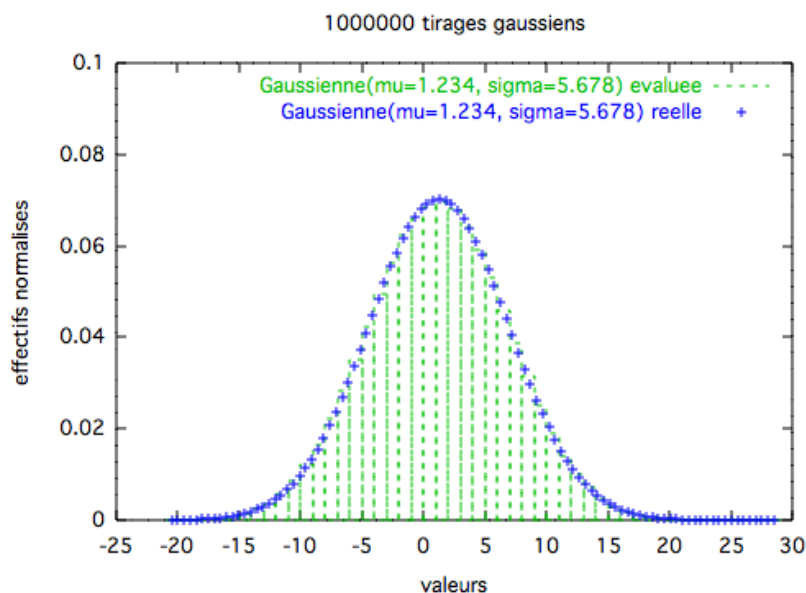


Figure IV.2 : Image représentative d'une gaussienne réelle et évaluée.

où μ (μ) est l'espérance mathématique, c'est-à-dire une valeur numérique permettant d'évaluer le résultat moyen d'une mesure théorique ; σ (σ) est l'écart type.

Plusieurs catégories de base peuvent être distinguées, les plus développées sont:

- 1- Les bases minimales : dans ces bases, les orbitales de cœur et de valence comprennent le même nombre de primitives gaussiennes. Les résultats obtenus sont moins coûteux en temps de calculs mais restent insuffisants pour la recherche et les comparaisons avec les analyses expérimentales. Les bases les plus utilisées dans cette catégorie sont la STO-3G (Slater Type Orbital-3 gaussiennes), la STO-4G.
- 2- Les bases de Pople [13] : ce sont des bases à valence séparée qui ont été introduites par l'équipe de John Pople et sont typiquement en forme de « X-YZ G ». Dans ce cas, X représente le nombre de gaussiennes utilisées pour décrire chaque orbitale atomique de cœur. Le Y et le Z indiquent que les orbitales de valence sont composées chacune de deux fonctions, la première étant composée d'une combinaison linéaire de Y fonctions gaussiennes primitives, l'autre d'une combinaison linéaire de Z fonctions gaussiennes. Dans ce cas, la présence de deux nombres après le trait d'union indique que la base est une base double zêta à valence séparée. La différence entre deux fonctions Y et Z réside essentiellement dans les exposants ξ des fonctions gaussiennes, plus grands pour Y (la fonction Y est plus contractée que Z). Les bases les plus utilisées dans cette catégorie sont la 6-31G et la 3-21G.

La base 6-31G* est celle utilisée pour tous les calculs de cette thèse, raison pour laquelle nous la détaillerons par la suite.

III.1 Base 6-31G

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions : (i) une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur ; (ii) deux fonctions de base approchées respectivement par 3 et 1 gaussiennes pour décrire les électrons de valence. Voici quelques exemples de ces bases :

- La base 6-31G
- La base 6-31G*

- La base 6-31+G*

Le signe « + » indique que des fonctions diffuses sont ajoutées au système et le signe * indique que des fonctions de polarisation y sont ajoutées. Ainsi par exemple, la seule fonction de base localisée sur un atome d'hydrogène dans une base minimale serait une fonction approximant l'orbitale atomique 1s. Lorsque la polarisation est ajoutée au système, une fonction p est également ajoutée à cette base donnant ainsi une flexibilité supplémentaire au système atomique.

IV Propriétés de transfert de charges

Dans cette partie, nous allons donner un large point de vue des propriétés de transfert de charges (en l'occurrence les trous) dans les molécules π -conjuguées (à base de TPA/Th/TTh) choisies pour les dispositifs photovoltaïques.

IV.1 Introduction

Du point de vue théorique, les propriétés de transport de trous (mobilités de charges) sont principalement discutées en termes de « modèles de désordre » [14]. Bien que les calculs de mobilité, à partir des principes premiers, restent toujours un défi [15-16], la détermination des taux de transfert de charges (trous) k_{HT} , basée sur la théorie de Marcus [17], peut donner des informations importantes.

Dans le cas des matériaux amorphes, l'étape élémentaire de transport de charges est considérée comme un transfert de charge (CT) (électrons ou trous) entre deux molécules voisines. La constante de vitesse de la réaction de transfert peut donc être décrite par un mécanisme de « saut de charge » (hopping) et peut être calculée par l'équation (3) [17] :

$$k_{CT} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4k_B \lambda T}\right] \quad (3)$$

où :

- t est le couplage électronique entre deux molécules adjacentes.
- ΔG° représente l'enthalpie libre standard de la réaction de transfert de charges (dans le cas de transfert de « trous » entre deux molécules identiques, $\Delta G^\circ = 0$).

- λ représente l'énergie de réorganisation. Ce paramètre est la somme de deux termes : λ_s contenant la contribution moyenne de l'énergie de polarisation du milieu environnant et λ_i représentant l'effort énergétique dû aux relaxations intramoléculaires associées au transfert de charges entre deux entités voisines.

Compte tenu de l'équation (3), et afin d'obtenir un taux élevé de transfert de trous k_{HT} , le paramètre de couplage électronique t doit être maximalisé, tandis que l'énergie de réorganisation λ ($\lambda = \lambda_s + \lambda_i$) doit être minimisée.

La comparaison des différents paramètres moléculaires intervenant dans l'équation (3), chacun d'eux pris individuellement, peut donner des indications précieuses à l'égard de k_{HT} (représentant la mobilité de trous) de ces molécules π -conjuguées « en étoile » (M1 à M5). En outre, dans le cas d'une famille de composés analogues en « étoile », une bonne corrélation a été obtenue entre les valeurs de λ et la mobilité des trous [18].

IV.2 Approche choisie

Dans la suite de ce paragraphe nous allons adopter une approche la plus fréquemment utilisée. Elle consiste à calculer dans un premier temps uniquement les paramètres (λ_i) et (λ_s) de nos molécules pour les comparer par rapport à leurs propriétés de transfert de charges. Le choix de cette approche repose sur les considérations suivantes :

- Dans le cas de transfert de « trous » entre deux molécules identiques $\Delta G^\circ = 0$.
- Dans le cadre du modèle de Marcus [17] sur le « continuum diélectrique », la valeur de λ_s est donnée approximativement par l'équation (4) :

$$\lambda_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left(\frac{1}{2R_D} + \frac{1}{2R_A} - \frac{1}{R_{DA}} \right) \quad (4)$$

Dans cette équation e est la charge électronique transférée ; ϵ_s est la constante diélectrique statique du milieu ; ϵ_{op} est la constante diélectrique optique ; R_A et R_D représentent respectivement les rayons efficaces des composés accepteurs et donneurs ; R_{DA} est la distance entre leurs centres. En faisant l'hypothèse que, dans une famille de composés analogues les constantes diélectriques ne sont pas très différentes et d'après

l'équation (3), λ_s devrait en principe diminuer dans le sens inverse de l'augmentation de la taille des molécules allant de **M1** à **M5**. En se basant uniquement sur ce paramètre, les valeurs de k_{HT} des composés **M4** et **M5** devraient donc être les plus élevées.

➤ Dans certains cas la variation de la valeur de t pourrait être moins importante que celle de λ . Ceci a été montré par l'équipe de Sakanoue [18] qui dans le cas d'une famille de composés similaires à base de TPA, a trouvé un accord satisfaisant entre les valeurs calculées de λ et celles de mobilités de charges expérimentales. Nous pouvons souligner que l'application de cette dernière hypothèse demande beaucoup de précautions car le concept de « famille de composés analogues » reste très subtil.

IV.3 Méthodes de calcul des paramètres λ_i et λ_s

Afin de réaliser les calculs pour déterminer les différentes valeurs de λ_i , plusieurs paramètres sont pris en compte tels que la géométrie du composé neutre (notée M) et celle du cation (notée M^+). Pour chaque géométrie, l'énergie à l'état neutre et celle à l'état cation sont calculées. Le principe de ces calculs est représenté dans le Schéma IV.1 :

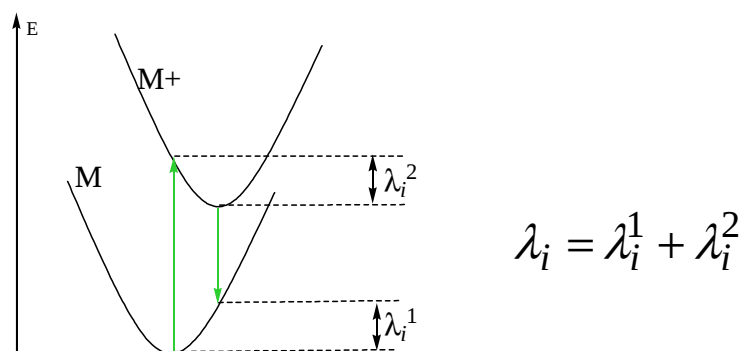


Schéma IV.1 : Représentation des énergies potentielles de l'espèce neutre (M) et cationique (M^+) et du principe utilisé pour les calculs de l'énergie de réorganisation λ_i .

En conséquence, cette valeur est calculée par l'équation (5) :

$$\lambda_i = \lambda_i^1 + \lambda_i^2 = \left\{ E_M^{\text{Géométrie } M^+} - E_M^{\text{Géométrie } M} \right\} + \left\{ E_{M^+}^{\text{Géométrie } M} - E_{M^+}^{\text{Géométrie } M^+} \right\} \quad (5)$$

Concernant les valeurs de k_{HT} (spécialement pour le transfert de trous), elles ont été calculées en utilisant l'équation de Marcus-Levich-Jortner (équation 6) [19] :

$$k_{HT} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right)t^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda_s kT}\right)^{1/2} \sum_{v'} \exp(-S) \frac{S^{v'}}{v'!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_s + v'\hbar\langle\omega_v\rangle)^2}{4\lambda_s kT}\right) \quad (6)$$

Le paramètre λ_s est calculé à l'aide de l'équation 4 où $\epsilon_s = 3$ and $\epsilon_{op} = 2,25$ sont fixés arbitrairement (ce sont des valeurs raisonnables pour ce type de molécules organiques) ; R_A et R_D sont calculés comme le rayon de la sphère ayant le même volume que celui de la molécule ; t est fixé arbitrairement à la valeur de 0,05eV pour toutes les molécules.

V Procédure générale de calcul théorique

Dans cette partie, la procédure générale des calculs théoriques va être décrite.

Programme de calcul : « Gaussian 03 » [20] a été le programme utilisé pour effectuer tous les calculs nécessaires concernant les molécules π -conjuguées à base de triphénylamine. Il a été introduit pour la première fois par John Pople en 1970 [13].

Fonctionnelles : B3LYP et M05-2X ont été les deux méthodes DFT employées pour les calculs concernant l'optimisation des géométries pour les molécules, le calcul de leurs niveaux énergétiques, le calcul de l'énergie de réorganisation interne λ_i ...

Bases d'orbitales atomiques : les bases 6-31G* ; 6-31+G* ont été utilisées pour les calculs. La base 6-31G* a été utilisée pour optimiser les géométries des molécules et calculer le paramètre λ_i . Ces géométries, combinées avec la base 6-31+G* (contenant des orbitales diffuses), ont ensuite été utilisées à leur tour pour calculer les énergies des orbitales HOMO et LUMO ainsi que les spectres UV-Vis des molécules **M1** à **M5**.

Molécules choisies : les molécules **M1-M5** ont surtout été modélisées afin d'avoir les énergies de leurs orbitales HOMO et LUMO ; leurs énergies de réorganisation interne λ_i ; leurs recouvrements orbitaux, leurs spectres UV-Visible...

Après avoir défini les paramètres nécessaires pour les calculs théoriques, la démarche générale employée dans ce travail est présentée dans le Schéma IV. 2 :

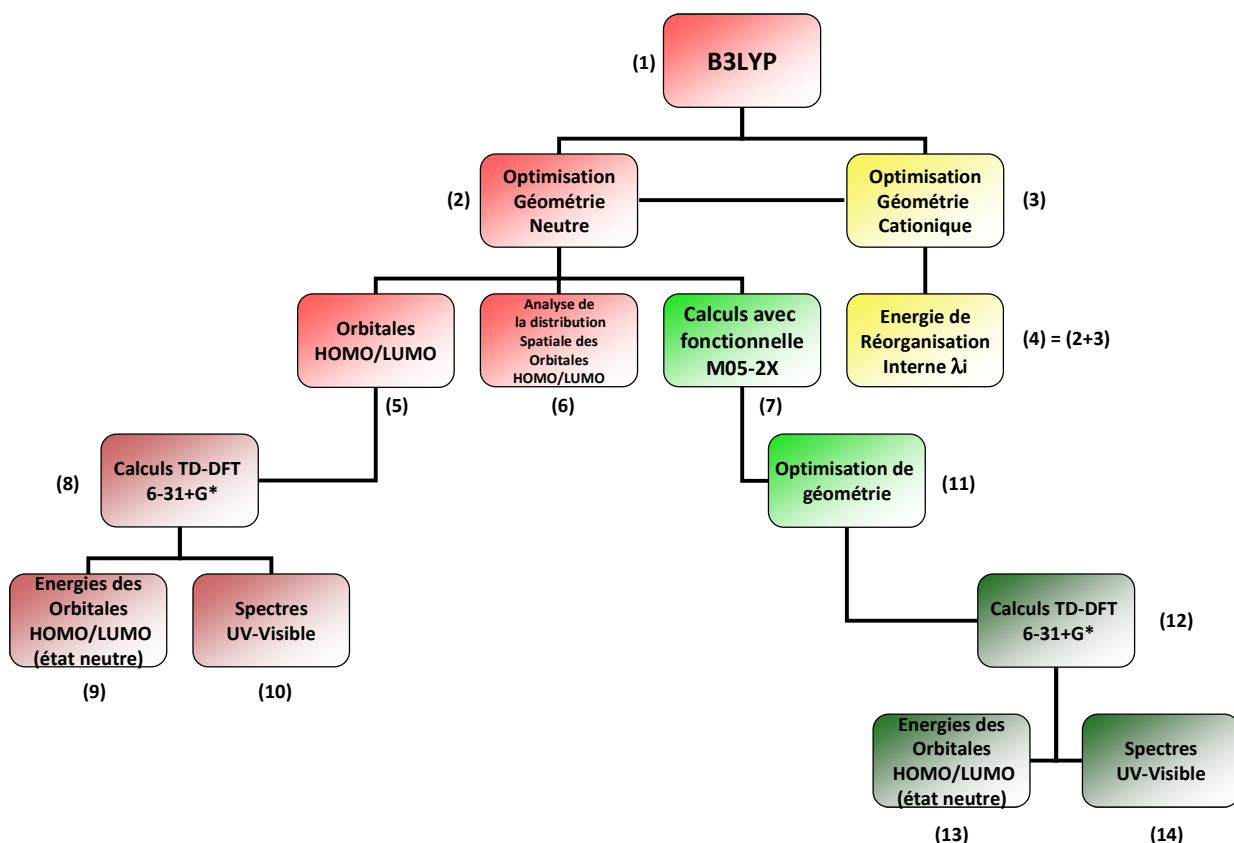


Schéma IV. 2 : Procédure générale pour les calculs des composés à base de TPA.

Au début, la fonctionnelle B3LYP est utilisée afin d'optimiser la géométrie des molécules souhaitées. L'optimisation concerne la géométrie des molécules neutres et cationiques (servant à calculer le paramètre λ_i). Afin de savoir si la géométrie optimisée est celle recherchée, il faut que l'énergie d'un composé donné atteigne un minimum global (Figure IV.3).

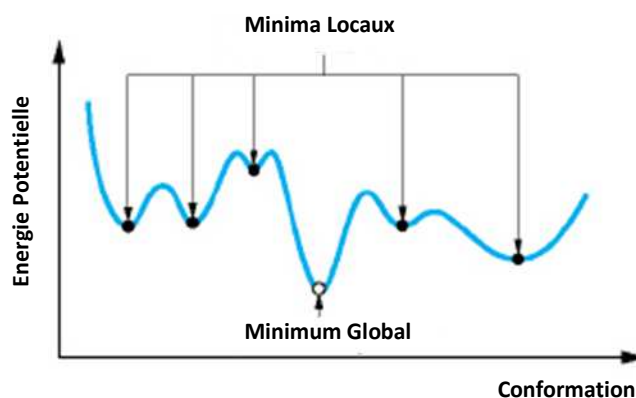


Figure IV.3 : Espace conformationnel vue en 2D avec des minima locaux et un minimum global.

Les molécules **M1** à **M5** appartiennent au groupe ponctuel de symétrie C_3 . C'est pourquoi une symétrie C_3 a été imposée lors des optimisations de géométrie des molécules à base de TPA. L'effet de relaxation de ces contraintes a également été testé mais aucun effet significatif n'a été observé. La géométrie optimisée servira ensuite pour les calculs ultérieurs en B3LYP avec des bases diffuses (6-31+G*) et en M05-2X avec différentes bases (6-31G* / 6-31+G*). Les calculs effectués concerneront la distribution orbitale des HOMO et LUMO pour les composés **M1** à **M5** ainsi que leurs spectres UV-Visible.

VI Résultats obtenus par B3LYP et M05-2X

Dans cette partie, nous allons détailler la géométrie optimisée des molécules **M1** à **M5** par les deux fonctionnelles B3LYP et M05-2X, la représentation schématique de leurs orbitales moléculaires, la valeur théorique des spectres d'absorption ($\lambda_{\max}$, E_g ...) ainsi que l'énergie de leurs orbitales (HOMO et LUMO). En outre, une comparaison des méthodes de calcul sera présentée par la suite afin de montrer l'influence du pourcentage de Hartree-Fock (HF) sur les différents paramètres calculés.

VI.1 Analyse de structures électroniques (HOMO/LUMO)

L'analyse de structures électroniques nécessite, avant tout, une optimisation totale de la géométrie des molécules utilisées. De ce fait, la géométrie des molécules π -conjuguées a été optimisée au niveau B3LYP/6-31G* mais aussi au niveau M05-2X/6-31G*. Les calculs sont effectués en phase gaz, c'est-à-dire, chaque molécule est considérée isolée et en absence de milieu environnant. Le groupement C_9H_{19} des composés **M1** à **M5** est substitué par un groupement CH_3 pour minimiser le temps de calculs et faciliter la modélisation des molécules.

Il est reconnu qu'un certain nombre de propriétés des molécules **M1** à **M5** ou autres motifs comme le thiophène ou le thiéno[3,2-*b*]thiophène peuvent être discutés en terme de niveaux d'énergie (HOMO et LUMO) et d'écart énergétique (E_g) entre elles. Ce dernier paramètre est fortement lié à l'extension du système π -conjugué dans l'espace.

VI.1.1 Géométries optimisées

Les géométries optimisées des cinq composés modèles (à l'état neutre ; CH₃ au lieu de C₉H₁₉) et les valeurs des angles dièdres entre deux motifs sont présentés dans la Figure IV.4:

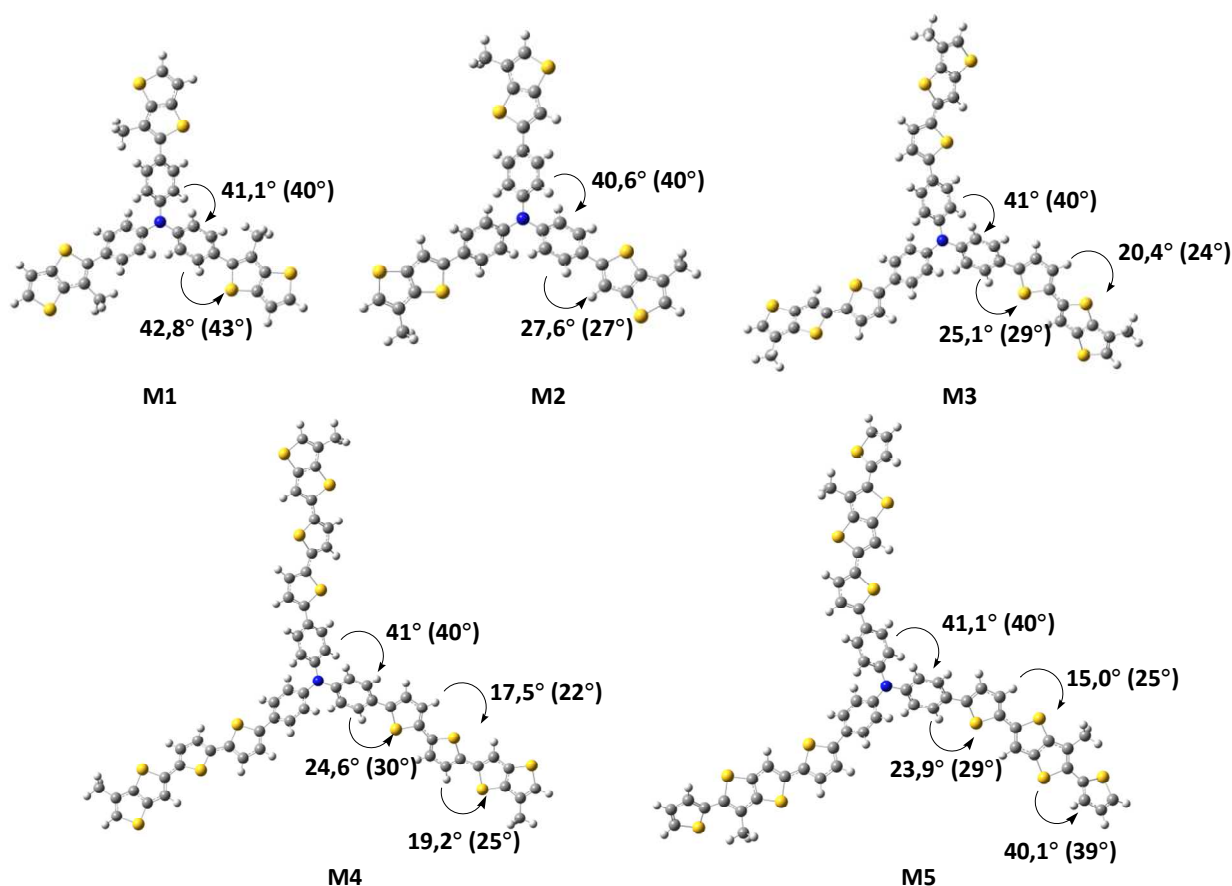


Figure IV.4 : Géométries optimisées par B3LYP (M05-2X)/6-31G* et les angles dièdres des composés M1 à M5 (à l'état neutre).

Comme généralement observées pour les dérivés de TPA, les trois liaisons NC sont coplanaires, ce qui implique un certain degré de conjugaison entre les « bras » (motifs Th-TTh...). L'encombrement stérique entre les cycles phényles (Ph) greffés sur l'atome central N génère la forme typique d'une hélice.

Dans la comparaison entre les composés **M1** à **M5**, le paramètre géométrique pertinent sera l'angle dièdre entre les cycles voisins. La variation de ce paramètre entre états neutre et cationique (pour **M1** à **M5**) a une influence importante sur l'efficacité de la

conjugaison π qui, à son tour, entraîne des modifications dans les longueurs de liaisons et d'un certain nombre de paramètres électroniques ($\lambda_{\max}$, E_g).

Les valeurs obtenues pour les angles dièdres (Figure IV.4) entre les différents cycles adjacents sont en bon accord avec des calculs effectués dans la littérature sur le même genre de système π -conjugué [21-22]. Il est important de signaler que l'angle dièdre Ph-Ph reste inchangé (40°-41°) pour toutes les molécules, donc la discussion interviendra sur les angles Ph-Th, Ph-TTh et Th-TTh.

L'influence du groupement CH_3 (imitant l'effet stérique du groupement C_9H_{19} utilisé expérimentalement) se révèle spécialement dans le cas de la molécule **M1** (CH_3 à l'intérieur du bras, proche du cycle Ph) et **M2** (CH_3 à l'extérieur du bras, éloigné du cycle Ph). La différence d'angle dièdre est d'environ 15° (pour B3LYP et M05-2X), ce qui permet ainsi de vérifier la gêne stérique due au groupement alkyl quand il se retrouve en position interne. Le même effet est observé en comparant les angles entre le Th et le TTh- CH_3 pour les composés **M4** et **M5** (respectivement de 19,2° et 40,1°). Par la suite cette différence va vraisemblablement affecter les propriétés électroniques et intermoléculaires lors de la formation des films.

En comparant les angles dièdres obtenus par les deux méthodes employées, nous constatons également une différence pour les composés **M3** à **M5** : les valeurs obtenues entre les groupements sont systématiquement plus grands dans le cadre de la M05-2X. La différence entre les angles dièdres obtenus par B3LYP et M05-2X varie d'environ 4° à 10° et elle est en partie due au pourcentage de Hartree-Fock (qui est différent dans les deux fonctionnelles).

VI.1.2 Valeurs des orbitales HOMO et LUMO

Les résultats des niveaux énergétiques des orbitales HOMO et LUMO des molécules **M1** et **M5** sont présentés dans la Figure IV.5 :

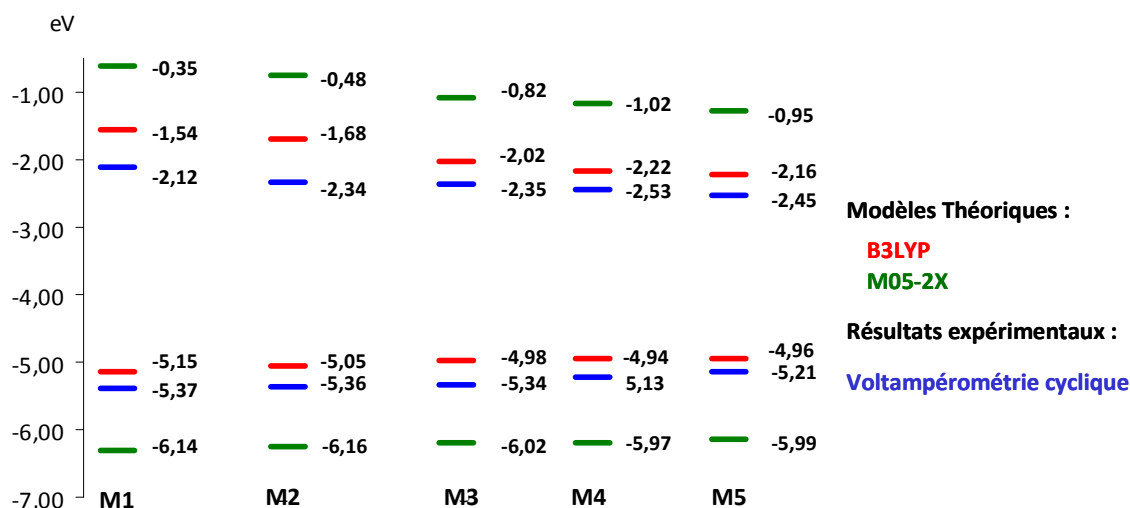


Figure IV.5 : Niveaux énergétiques (eV) des orbitales HOMO et LUMO des molécules M1 et M5 (obtenus par voltampérométrie cyclique / B3LYP / M05-2X et calculés avec la base 6-31+G*).

Comme prévu, l'ajout des motifs Th / TTh (allant de **M1** à **M5**) augmente progressivement l'énergie de la HOMO des molécules tandis que celle de la LUMO diminue. En revanche, l'augmentation des énergies des orbitales de la HOMO est plus lente que la diminution des orbitales énergétiques de la LUMO. En plus, les énergies obtenues par la fonctionnelle M05-2X pour l'orbitale HOMO (LUMO) sont inférieures (supérieures) à celles réalisées par B3LYP. Cette différence de valeurs est non seulement due au pourcentage de Hartree-fock (HF) [plus élevé dans la M05-2X (56%)] mais aussi aux différences de géométrie des molécules fournies par les deux méthodes. En effet, les angles dièdres sont plus grands pour la M05-2X, ce qui réduit l'efficacité de la conjugaison π et augmente par conséquent le gap HOMO-LUMO.

En revanche, l'évolution des orbitales HOMO et LUMO est identique pour les deux méthodes hybrides. L'écart énergétique HOMO-LUMO diminue entre les composés **M1** à **M5**. Les valeurs obtenues par la M05-2X restent pourtant plus élevées que celles par B3LYP.

Afin de mieux comprendre la différence dans l'évolution de ces niveaux (HOMO et LUMO), la nature des orbitales frontières effectuées par B3LYP va constituer un outil essentiel. La Figure IV.6 représente ces orbitales pour les molécules **M1** à **M5** :

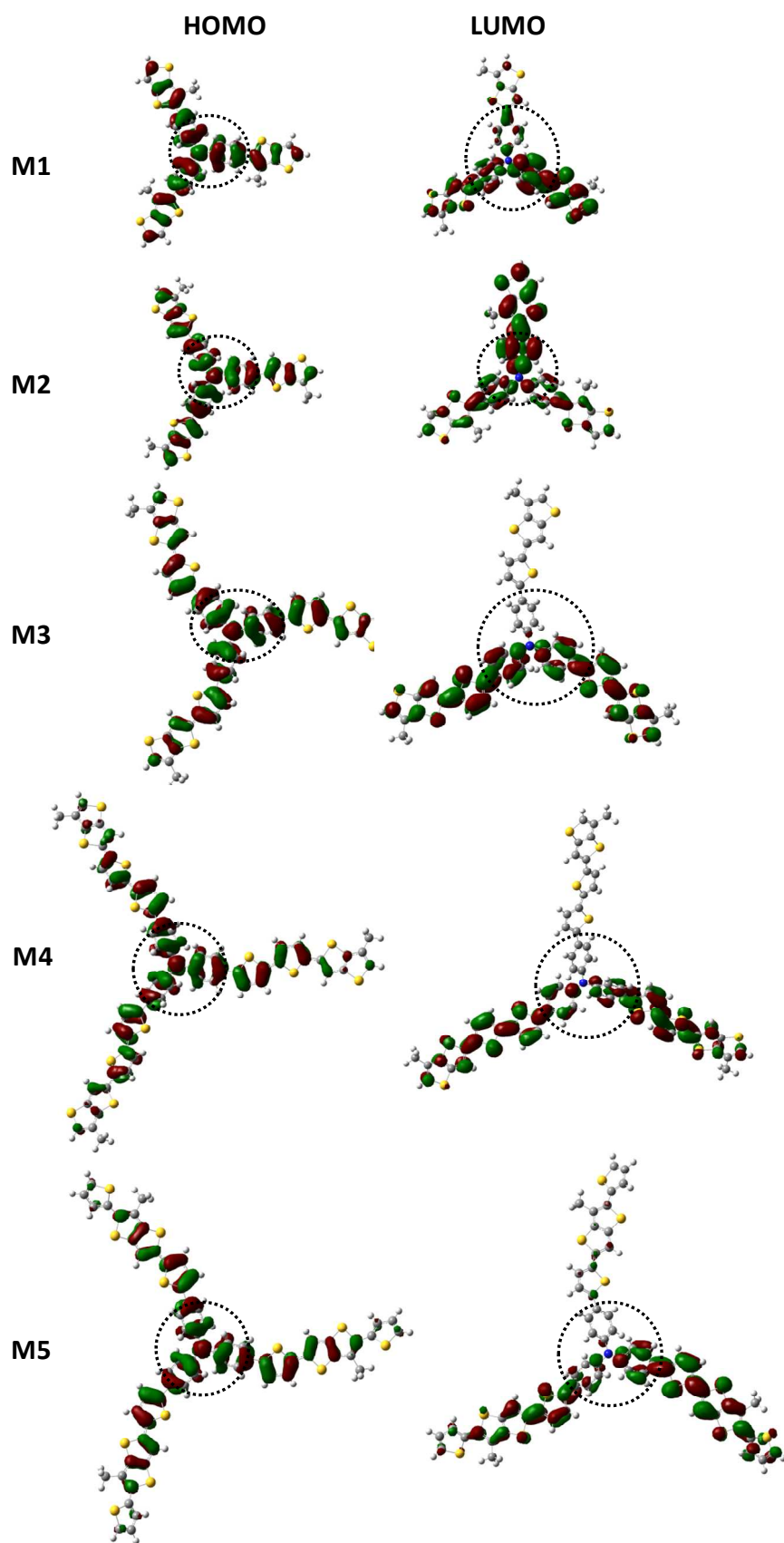


Figure IV.6: Représentation des orbitales HOMO/LUMO des composés M1 à M5 (B3LYP/6-31+G*). Les cercles délimitent le noyau triphénylamine.

Les orbitales HOMO sont principalement développées sur le noyau central (TPA) et les deux premiers cycles Th (TTh). En revanche, elles sont peu développées sur les derniers cycles des branches. Ce phénomène peut être expliqué en considérant l'interaction entre la HOMO de la TPA et celle des branches. Ainsi, pour le composé **M2**, celle de la TPA (toute seule) est plus élevée en énergie que celle du TTh-CH₃ (-5,42eV par rapport à -6,09eV, calculées avec B3LYP/6-31+G*). Le groupement TPA contribuera d'avantage à la HOMO totale de la molécule. Les orbitales LUMO sont, quant à elles, relativement étendues sur les branches (Th-TTh-CH₃). Cette extension peut être expliquée par une analyse similaire à celle des niveaux de la HOMO.

Donc, l'ajout des noyaux π -conjugués affecte plus l'énergie de la LUMO d'un composé à base de TPA. Nous remarquons aussi que le développement de la LUMO est principalement présent sur un bras de la molécule (**M1**) ou deux bras (**M2** à **M5**). Ceci est dû aux restrictions de symétrie observées dans le cas des molécules triangulaires ou généralement des composés contenant des éléments de symétrie passant par les atomes de la molécule en question (comme c'est le cas de nos molécules en forme « étoile »).

VI.1.3 Calculs de spectres UV-Visible

Les spectres UV-Visible sont obtenus par des calculs TD-B3LYP et TD-M05-2X en utilisant une base 6-31+G* et les géométries optimisées comme décrits dans la partie précédente. Pour chaque composé, la transition la plus intense (ayant la force d'oscillateur la plus importante) est celle de $S_0 \rightarrow S_1$ (S_0 est l'état fondamental de l'espèce neutre et S_1 désigne le premier état singulet excité). Pour tous les composés, les deux premiers états excités sont quasi-dégénérés, d'égale intensité (forces d'oscillateur similaires). Ils sont principalement liés aux transitions HOMO $\rightarrow$ LUMO et HOMO $\rightarrow$ LUMO+1, les deux orbitales moléculaires LUMO et LUMO+1 étant dégénérées pour chaque molécule. Les valeurs de la longueur d'onde maximale ($\lambda_{\max}$ en nm), de l'énergie de transition $S_0 \rightarrow S_1$ ($E_{S_0 \rightarrow S_1}$ en eV) ainsi que les valeurs de la force de l'oscillateur (f) sont données dans le Tableau IV.1.

Phase gaz	TD-B3LYP/6-31+G*			TD-M05-2X/6-31+G*		
	^a $E_{S_0-S_1}$	^b f	f/f_1	$E_{S_0-S_1}$	f	f/f_1
M1	3,15	0,836	1	3,78	1,117	1
M2	2,96	0,903	1,08	3,63	1,225	1,10
M3	2,60	1,255	1,50	3,37	1,839	1,65
M4	2,39	1,725	2,06	3,20	2,641	2,36
M5	2,45	1,633	1,95	3,28	1,985	1,78

Tableau IV.1 : ^a Energie de transition (eV) $S_0 \rightarrow S_1$ avec TD-B3LYP/6-31+G*. ^b Force de l'oscillateur avec TD-B3LYP (absolue et relative).

Les énergies de transition diminuent en moyenne de 0,20eV avec l'ajout des noyaux thiophènes (**M1** à **M5**). Un grand écart est constaté entre les deux fonctionnelles : les valeurs théoriques sont plus élevées pour la M05-2X, ce qui est cohérent avec les résultats théoriques décrivant l'évolution du gap HOMO-LUMO.

Afin de mieux comprendre ces comportements, les spectres UV-Visible calculés uniquement à l'aide de la B3LYP (même évolution pour la M05-2X) seront présents. Ceux des composés **M2** et **M5** sont donnés dans la Figure IV.7. Pour des raisons de similitude, les spectres des autres molécules (**M1** ; **M3** ; **M4**) sont ajoutés en annexe.

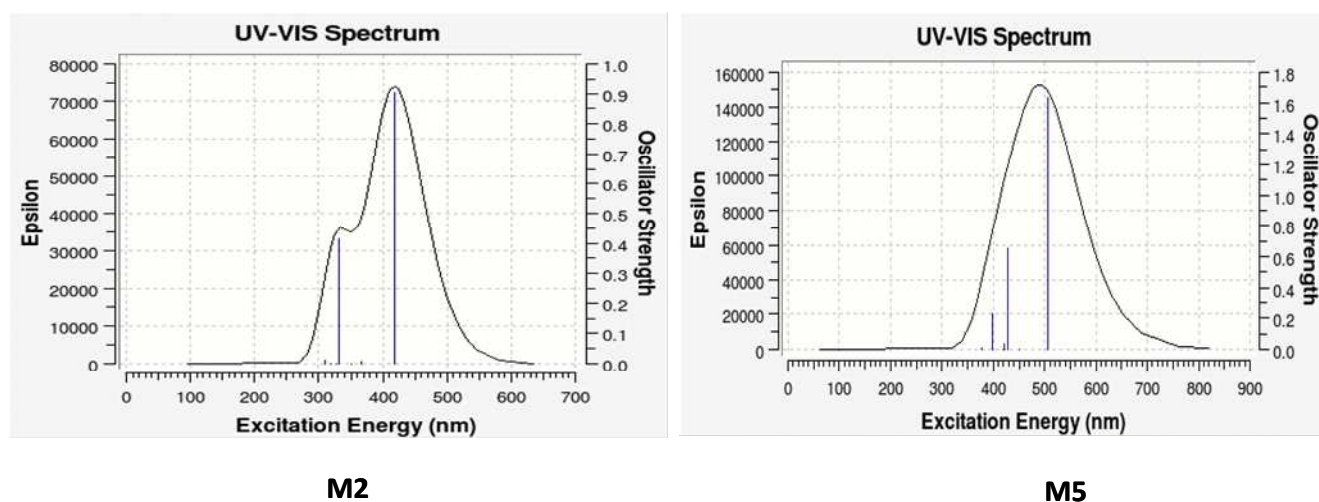


Figure IV.7 : Spectres UV-Visible des composés M2 et M5 calculés par TDB3LYP/6-31+G*. Les bandes d'absorption sont obtenues en considérant une demi-largeur de 0,333 eV à demi-hauteur des pics.

Il peut être observé que les valeurs de $\lambda_{\max}$ des molécules **M1** à **M5** (respectivement 410 ; 420 ; 478, 500 ; 490 nm ; valeurs déduites de la figure IV.7 et de l'annexe) résultent de la prépondérance des transitions électroniques $S_0 \rightarrow S_1$. La bande d'absorption de **M2** présente un épaulement à 335 nm dû à une excitation du noyau TPA. Dans le cas de la molécule **M5**, cette transition existe mais elle est moins visible suite au décalage vers les plus grandes énergies (420 nm).

VII Comparaison Théorie/Expérience

La modélisation moléculaire est non seulement un outil de simulation indispensable pour définir certaines propriétés des molécules mais représente aussi une approche intéressante pour l'amélioration des structures moléculaires. Afin d'évaluer l'efficacité de nos modèles moléculaires théoriques et la fiabilité des résultats pour les propriétés spectroscopiques et énergétiques des composés synthétisés, nous avons comparé ces valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales optiques (UV-Visible) et électroniques (voltampérométrie cyclique).

VII.1 Comparaison des valeurs HOMO/LUMO

Les résultats de la comparaison des niveaux d'énergie HOMO/LUMO entre les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique et la théorie sont assemblés dans le Tableau IV.2 :

Molécules	B3LYP/6-31+G*			M05-2X/6-31+G*			Voltampérométrie cyclique (Film)		
	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{H-L}}$ (eV)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g ec (eV)
M1	-5,15	-1,54	3,60	-6,14	-0,35	5,79	-5,38	-2,12	3,26
M2	-5,05	-1,68	3,37	-6,16	-0,48	5,68	-5,36	-2,34	3,02
M3	-4,98	-2,02	2,96	-6,02	-0,82	5,20	-5,34	-2,35	2,99
M4	-4,94	-2,22	2,72	-5,97	-1,02	4,95	-5,13	-2,53	2,60
M5	-4,96	-2,16	2,80	-5,99	-0,95	5,04	-5,21	-2,45	2,76

Tableau IV.2 : Energie HOMO et LUMO et E_g (eV) des composés M1 à M5 obtenus par Théorie/Expérience.

Les tendances d'évolution des valeurs théoriques et électrochimiques sont similaires : les énergies des HOMO (LUMO) augmentent (diminuent) lors du passage des molécules **M1** à **M5**. Néanmoins, les valeurs théoriques obtenues à l'aide de la B3LYP montrent un meilleur accord avec l'électrochimie. La différence entre théorie et voltampérométrie cyclique en valeur absolue est un effet bien connu du fait de l'absence du milieu environnant (donc d'interactions) dans les calculs théoriques en phase gaz.

De même, les gaps théoriques entre la HOMO et la LUMO (ΔE_{H-L}) obtenus à partir des résultats théoriques et expérimentaux présentent un assez bon accord (Figure IV.8).

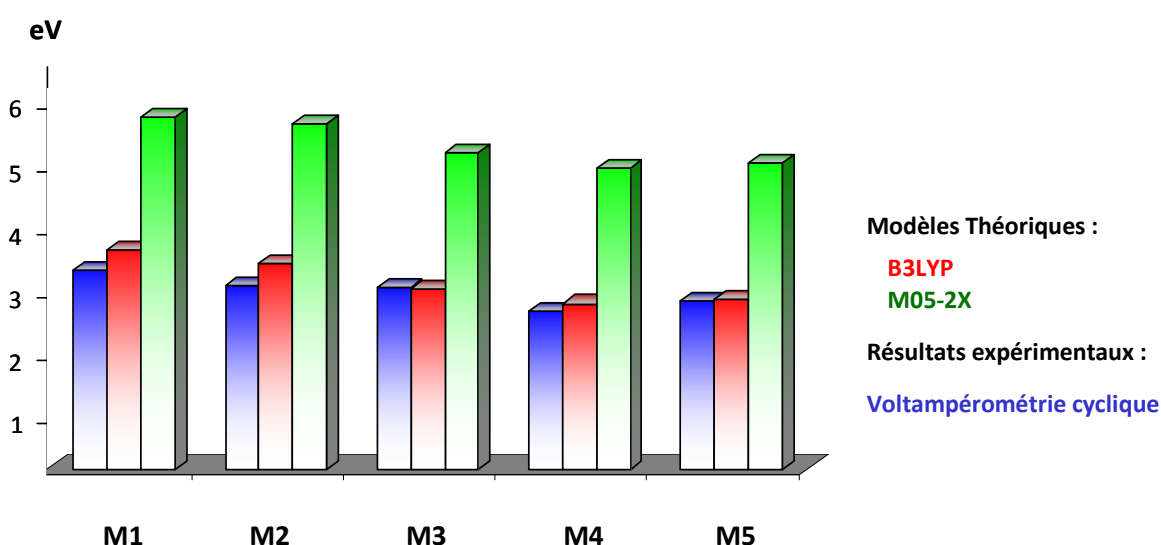


Figure IV.8 : Evolution Théorie / Voltampérométrie cyclique des gaps pour les composés M1 à M5.

Les tendances montrent que la fonctionnelle B3LYP est plus en accord avec l'expérience. Nous pouvons donc en déduire qu'il y ait bien une stabilisation des niveaux de la HOMO des composés **M1** à **M5** tandis que ceux de la LUMO continuent à baisser. L'ajout des cycles conjugués sur les branches affectent donc plus les niveaux énergétiques de la LUMO.

VII.2 Comparaison des caractéristiques optiques ($\lambda_{\max}$, gap optique...)

Les valeurs expérimentales de l'énergie d'absorption des molécules **M1** à **M5** (en solution (10^{-5} M dans CHCl_3) et en film), leurs coefficients d'extinction molaire ϵ et les valeurs

théoriques correspondantes (obtenues par la méthode B3LYP, étant la plus proche des valeurs expérimentales) sont présentés dans le Tableau IV.3 :

	TD-B3LYP/6-31+G*			UV-Visible			
	(phase gaz/Théorie)			(CHCl ₃ /Expérience)			
	^a E _{S₀-S₁}	^b f	f/f ₁	E _g (10 ⁻⁵ M)	E _g (Film)	^c ε (M ⁻¹ ,cm ⁻¹)	ε / ε ₁
M1	3,15	0,836	1	3,50	3,41	63000	1
M2	2,96	0,903	1,08	3,21	3,13	77000	1,22
M3	2,60	1,255	1,50	3,13	2,92	106000	1,68
M4	2,39	1,725	2,06	2,94	2,79	128000	2,03
M5	2,45	1,633	1,95	2,90	2,83	131000	2,08

Tableau IV.3 : ^a Energie de transition S₀→S₁ (eV) avec TD-B3LYP/6-31+G*. ^b Valeurs absolues et relatives de force d'oscillateur calculées avec TD-B3LYP. ^c Coefficient d'extinction molaire ε (expérience) dans le chloroforme (1,0 x 10⁻⁵M).

Globalement, les valeurs expérimentales du gap optique (E_g) des molécules **M1** à **M5** et les valeurs théoriques (E_{S₀→S₁}) correspondantes sont en bon accord et suivent relativement les mêmes tendances.

Cependant, il existe une légère différence pour les composés **M4** et **M5** : les résultats théoriques/UV-Visible (film) s'accordent pour donner la même évolution du gap. ΔE_{H-L} du composé **M4** (eV) inférieure à ΔE_{H-L} du composé **M5** (eV) alors que les valeurs d'UV-Visible en solution suggèrent le contraire. Ce résultat peut être lié aux rotations des liaisons entre cycles tout le long des branches.

Dans le cas du composé **M4** (TTh-C₉H₁₉ est en bout de chaîne sur la branche), toutes les rotations possibles entre les cycles adjacents peuvent intervenir en solution. Cette rotation devrait être réduite pour le composé **M5** (TTh-C₉H₁₉ est entre deux noyaux Th) car le positionnement de la chaîne nonyle empêche les rotations entre motifs cycliques. Le composé **M5** peut donc donner une meilleure conjugaison que **M4**. En revanche, à l'état solide (film), les phénomènes de rotation sont moins prononcés à cause de l'empilement du système π-conjugué. En outre, les calculs théoriques ne tiennent pas compte de ces rotations. Ceci pourrait être à l'origine de l'accord entre les mesures expérimentales en film et celles théoriques.

Concernant la comparaison des forces d'oscillateur (f) avec les coefficients d'extinction molaire (ϵ), les résultats présentent aussi la même tendance exceptée pour les composés **M4** et **M5**. Cette différence est probablement liée aux raisons expliquées précédemment étant donné que le calcul de ϵ découle des mesures en solution.

VIII Comparaison de quelques propriétés de transfert de trous

VIII.1 Calculs théoriques

En se basant sur les équations décrites dans le paragraphe IV, les valeurs de l'énergie de réorganisation interne λ_i , de l'énergie de relaxation du milieu environnant λ_s , et les constantes de vitesse de transferts de charges k_{HT} ont été calculés pour les composés **M1** à **M5**. Ces valeurs sont représentées dans le Tableau IV.4 :

Molécules	λ_i (eV)	λ_s ($e_s=3$) (eV) ^a	k_{HT} (10^{11} s^{-1}) ^a
M1	0,219	0,279	5,9
M2	0,188	0,279	8,1
M3	0,172	0,253	12,8
M4	0,150	0,235	19,6
M5	0,173	0,235	15,6

Tableau IV.4 : Différentes valeurs λ_s ; λ_i et k_{HT} pour les molécules π -conjuguées **M1** à **M5** avec B3LYP/6-31G* ; ^a (Extraites de la publication Metri, N.; Goubard, F.; Chevrot, C.; Sini, G. *J. Phys. Chem. C* « soumis »)

Energie de réorganisation interne (λ_i) :

Les valeurs de λ_i pour les composés **M1** à **M5** varient entre 0,219eV et 0,150eV. Dans le cadre d'un modèle mono-électronique, cette tendance générale suggère que l'énergie de la relaxation intramoléculaire doit être plus petite pour les systèmes possédant une large délocalisation de l'orbitale HOMO. Cependant, malgré le nombre croissant de cycles aromatiques, les valeurs correspondant à **M1-M5** sont plus importantes que la valeur de la TPA de l'ordre de 0,11 eV [21] et dont le système π est moins étendu dans l'espace. Une explication possible pourrait être la suivante : l'ajout des motifs thiophènes et/ou

thiénothiophènes contribue d'une part à l'extension du système π dans l'espace mais d'autre part introduit des angles dièdres (Figure IV.9) entre noyaux aromatiques adjacents, à leur tour très sensibles à la variation du nombre d'électrons dans le système π -conjugué.

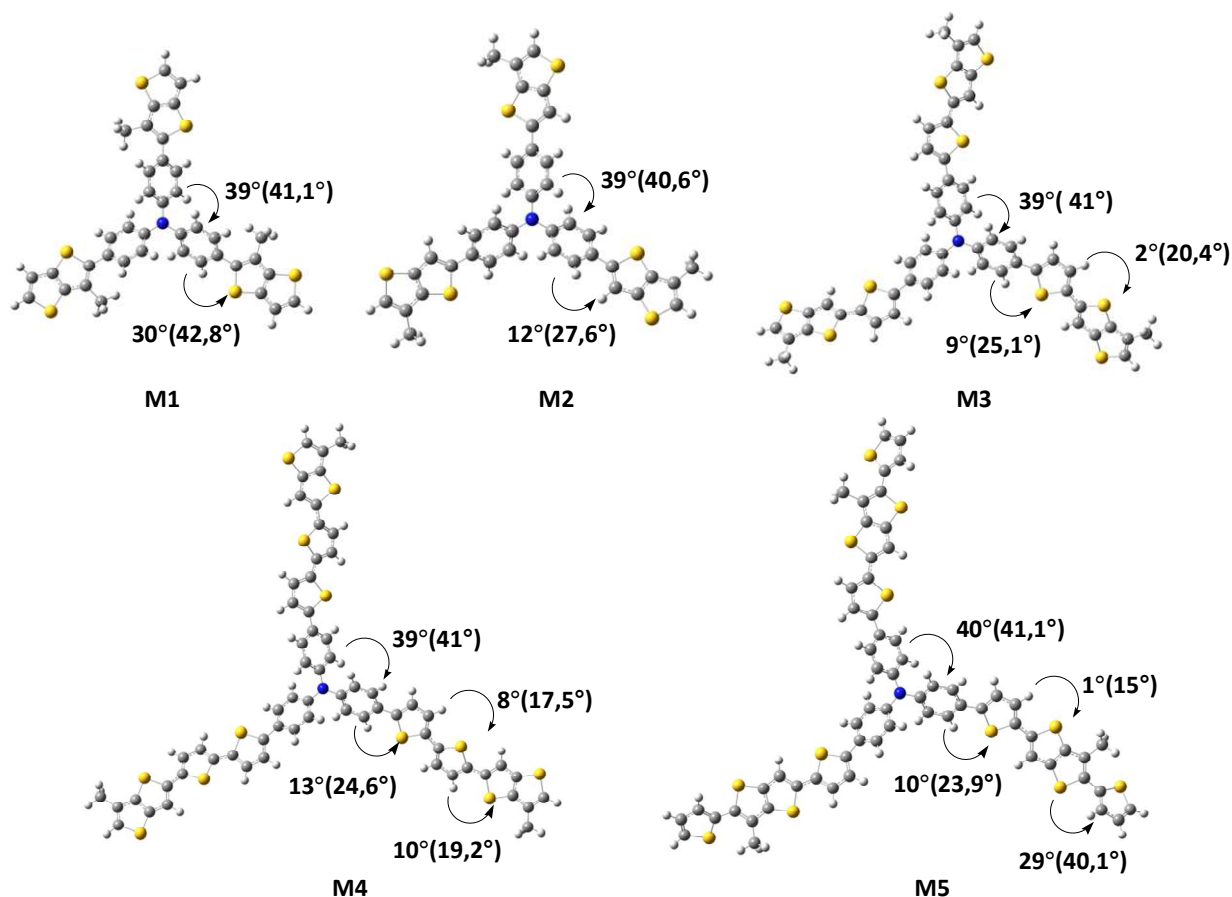


Figure IV.9 : Géométries optimisées au niveau B3LYP/6-31G* et les angles dièdres entre cycles voisins des composés **M1** à **M5** à l'état cationique (à l'état neutre).

Il est important de signaler que, comparé aux molécules neutres, les angles dièdres pour les états cationiques de ces molécules sont réduits de 10° à 15°, sauf pour les angles dièdres Ph-Ph (qui sont réduits uniquement de 1° à 2°). L'efficacité de la conjugaison π entre les cycles sera par conséquent affectée, ce qui provoque des changements des longueurs de liaisons et induit à une augmentation de la valeur de λ_i . L'importance de cet effet d'angle dièdre est observée en comparant, par exemple, les composés **M1** et **M2**, ayant des angles dièdres Ph-TTh respectivement de 42,8° et 27,6°. En se basant sur l'analyse précédente, la valeur du paramètre λ_i de **M1** devrait être plus grande que celle de **M2**, ce qui est effectivement le cas (0,219eV et 0,188eV respectivement).

Energie de relaxation du milieu environnant (λ_s).

Ces valeurs sont calculées selon le modèle de Marcus présenté dans les paragraphes IV.2 et IV.3. Les mêmes valeurs ont été obtenues pour les composés **M1** et **M2** d'une part et pour **M4** et **M5** d'autre part. Ceci est dû au fait que dans la formule (4), uniquement les dimensions des molécules interviennent, ce qui a été considéré identique pour chacun des couples de composés mentionnés ci-dessus.

Nous rappelons enfin que pour avoir une meilleure mobilité, les valeurs de λ_i et λ_s doivent être les plus faibles possibles. Dans le Tableau IV.4, on peut remarquer que les valeurs de ces deux paramètres diminuent entre **M1** à **M5**, ce qui par biais de l'équation (6) suggère de meilleures propriétés de transport pour les composés **M4** et **M5**.

Quant au paramètre **t** (couplage électronique), pour les raisons expliquées dans le paragraphe IV.2, une valeur fixe de 0,05eV a été considérée pour tous les composés. L'influence des caractéristiques moléculaires sur ce paramètre et sur les propriétés de transport de trous de nos molécules sera discutée uniquement qualitativement un peu plus loin.

Constantes de vitesse de transfert de trous (k_{HT}).

Les valeurs de λ_i et λ_s présentées dans le Tableau IV.4 et la valeur fixe de **t** (0,05eV) ont été introduites dans l'équation (6) pour déduire les valeurs de k_{HT} . On peut remarquer que : (i) l'ordre de grandeur des valeurs de k_{HT} est assez élevé ($\sim 10^{11}$ - 10^{12} s⁻¹) ce qui, au niveau moléculaire, permet de prévoir pour ces composés de bonnes propriétés de transport de trous ; (ii) les valeurs de k_{HT} sont presque triplées en allant du composé **M1** ($5,9 \cdot 10^{11}$ s⁻¹) vers le **M5** ($1,6 \cdot 10^{11}$ s⁻¹), ce qui n'est pas une variation très importante, certes, mais donne une idée de l'impact du paramètre λ_i (et λ_s) des composés **M1** à **M5** sur k_{HT} . Sur la base de ces valeurs on pourrait s'attendre à ce que la mobilité de trous dans les composés **M1** à **M5** se différencie au maximum par un ordre de grandeur.

En conclusion, nous avons obtenu les valeurs de λ_i et λ_s pour les cinq composés. Ces dernières nous ont permis d'estimer les valeurs de k_{HT} en fixant quelques paramètres (ϵ_s ; ϵ_{op} ; **t**). Les valeurs obtenues pour **M4** et **M5** ($1,6$ et $1,9 \cdot 10^{11}$ s⁻¹ respectivement) suggèrent

que les propriétés de transfert de trous de ces composés soient les plus prometteuses parmi les cinq molécules.

Bien évidemment, ces conclusions restent valables dans le cadre fixé par les hypothèses et les approximations discutées précédemment. Une discussion plus complète sera présentée dans le paragraphe suivant.

VIII.2 Comparaison avec les valeurs expérimentales de mobilité de trous

Le Tableau IV.5 indique les valeurs obtenues pour les composés **M1** à **M5** théoriquement (λ_i , k_{HT}) et expérimentalement (utilisant un régime de courant limité par la charge d'espace (SCLC)) :

Molécules	λ_i (eV)	k_{HT} (10^{11} s^{-1})	Mobilité de trous expérimentale (μ) ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
M1	0,219	5,9	10^{-4}
M2	0,188	8,1	10^{-3}
M3	0,172	12,8	10^{-3}
M4	0,150	19,6	–
M5	0,173	15,6	10^{-1} à 1

Tableau IV.5 : Comparaison des valeurs de mobilité de trous pour M1 à M5 entre la théorie (λ_i , k_{HT}) et l'expérience (SCLC)

Quelques observations encourageantes peuvent être faites sur ces valeurs numériques :

- (i) Les valeurs présentent la même tendance globale entre la théorie et l'expérience. Pour le composés **M1** la valeur de k_{HT} est la plus faible (λ_i la plus élevée), ce qui est cohérent avec la valeur de mobilité de trous mesurée. De même, pour **M5**, k_{HT} est la plus élevée (λ_i la plus faible), ce qui est en bon accord avec la valeur de mobilité expérimentale.

- (ii) Les mobilités expérimentales sont les mêmes pour les composés **M2** et **M3**, ce qui semble relativement bien décrit par les mêmes valeurs de k_{HT} pour ces composés ($8,1$ et $12,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ respectivement).

Du point de vue qualitatif, un bon accord est donc constaté entre les résultats théoriques et expérimentaux. En revanche, l'analyse de l'aspect quantitatif permet de voir un peu plus clairement sur le rôle des autres paramètres ignorées jusqu'ici.

Il est évident que, l'approche consistant à considérer uniquement les valeurs de λ_i , atteint dans ici ses limites. Cependant, il faut préciser que ceci ne « dé-valide » pas cette approche car son seul but, aussi bien dans la littérature que dans notre travail, a été de donner uniquement une indication qualitative de l'influence de λ_i sur les propriétés de transport dans une famille de composés analogues. Il semblerait que dans notre cas cette approche soit justifiée.

Il est tout de même très intéressant de revenir sur l'aspect quantitatif. Le désaccord entre les valeurs théoriques et expérimentales pourrait être lié à différents facteurs, moléculaires et ou morphologiques... Nous nous limiterons ici uniquement au couplage électronique t où il a été fixé à $0,05 \text{ eV}$. Or, précédemment dans ce chapitre nous avons mis en évidence que :

- (i) L'extension spatiale de la HOMO dans les composés **M4** et **M5** est plus élevée comparée aux autres composés, conduisant à des possibilités accrues d'établir des couplages électroniques efficaces entre molécules voisines
- (ii) Le positionnement de la chaîne alkyle dans les composés **M4** et **M5** permet un recouvrement plus facile entre les parties centrales des orbitales HOMO (plus développées sur noyau TPA). Ceci n'est pas le cas du composé **M1**, (où la chaîne alkyle est trop près du noyau TPA) très probablement faisant obstacle à une bonne approche entre les parties centrales de deux molécules voisines. En conséquence, un grand écart pourrait être envisagé entre les valeurs de couplage électronique t des composés **M1** à **M5** ce qui pourrait expliquer les différences observées entre les mobilités expérimentales.

Il est finalement important de souligner que les trois paramètres (λ_i , λ_s et t) suggèrent que la mobilité de trous pour les deux dernières molécules (**M4** et **M5**) devrait être meilleure par rapport aux autres composés.

IX Conclusion

La modélisation moléculaire est un outil indispensable de dessins structuraux et un atout pour la configuration et la conception de nouvelles molécules chimiques à moindre coût et sans pertes de produits. Elle nous a permis d'avoir accès non seulement à des paramètres « courants », tels que les énergies des orbitales HOMO et LUMO, mais également de voir plus en « profondeur » dans ces molécules et de mettre en évidence des caractéristiques moléculaires difficilement accessibles par d'autres approches : l'analyse de la distribution spatiale des orbitales frontières (HOMO et LUMO) et le calcul de leurs énergie de réorganisation interne en sont quelques exemples. L'aide apportée à la compréhension des résultats expérimentaux et le pouvoir prédictif et directif se révèle être très efficace.

Afin de calculer les différentes propriétés (énergétiques et optiques) de nos molécules **M1** à **M5**, deux fonctionnelles hybrides ont été utilisées : B3LYP et M05-2X. Les bases employées sont les suivantes : 6-31G* et 6-31+G*. Les tendances obtenues par ces deux fonctionnelles (avec un avantage pour la B3LYP) sont en bon accord avec l'expérience.

L'analyse de l'extension spatiale des orbitales HOMO de ces composés montre qu'elles sont principalement développées sur le noyau central (TPA) et les deux premiers cycles thiophène et thiénothiophène. En revanche, ces orbitales sont peu développées sur les derniers cycles des branches. Les orbitales LUMO sont, quant à elles, plutôt étendues sur les branches (Th-TTh-CH₃) avec peu de contribution venant du noyau central (TPA).

En comparant les résultats théoriques et expérimentaux (UV-Visible et voltampérométrie cyclique), nous avons remarqué que les paramètres étudiés suivent la même tendance. Les mesures électrochimiques et la modélisation moléculaire montrent que les énergies des orbitales HOMO (LUMO) augmentent (diminuent) en allant de **M1** vers **M5**.

Les valeurs de la HOMO varient entre -4,92eV et -4,70eV alors que les valeurs de la LUMO varient entre -1,16eV et -1,95eV (B3LYP), ce qui est en bon accord qualitatif avec les mesures en voltampérométrie cyclique. Les niveaux énergétiques de la HOMO présentent

également une certaine stabilité alors que ceux de la LUMO diminuent d'une manière significative. Les deux effets ont été expliqués à l'aide de l'analyse de l'extension spatiale des orbitales HOMO de ces composés.

Les mesures d'absorption et les calculs de spectres UV-Vis par la modélisation moléculaire indiquent un gap (ΔE_{H-L}) qui diminue de 3,15eV à 2,39eV (résultats B3LYP) lors de l'ajout des motifs Th et TTh, ce qui conduit à un décalage des bandes d'absorption vers le rouge. L'influence de la transition vers le premier état excité a été trouvée avec un effet dominant sur les valeurs de λ_{max} .

Enfin, dans le cadre fixé par les approximations et les limitations expliquées dans ce chapitre, quelques conclusions sur les propriétés de transport de trous (k_{HT}) peuvent être tirées. La comparaison des valeurs de l'énergie de réorganisation λ_i et des constantes de vitesse de transfert de trous entre ces composés suggère ainsi de meilleures propriétés de transfert de trous pour les composés **M4** et **M5**. La comparaison entre k_{HT} et la mobilité expérimentale montre par la suite que la considération du seul paramètre λ_i donne, dans notre cas, une idée générale du sens de variation des propriétés de transport dans cette famille de composés. L'approche consistant à considérer uniquement les valeurs de λ_i pour donner une idée qualitative sur les propriétés de transport de charges semble donc justifiée dans notre cas.

D'autre part, notre étude montre que la considération des deux paramètres (λ_i et t) à la fois, donne une description plus claire de ces propriétés de transport de charges. Il en est conclu que la variation des mobilités expérimentales entre **M1** et **M5** pourrait être liée (en partie) aux grandes différences de leur capacité d'établir des contacts faciles (recouvrements orbitaux efficaces) entre les parties centrales avec les molécules voisines. D'une part, l'extension spatiale accrue de la HOMO du **M5** (comparé au **M1**) et, d'autre part le placement de la chaîne alkyle loin du noyau central (TPA) du **M5** seraient les facteurs prépondérants à l'origine de cet effet.

Références bibliographiques

-
- [1] Schrödinger, E. *Phys. Rev.* **1926**, 28, 1049.
 - [2] Hohenberg, P. ; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
 - [3] Kohn, W.; Sham, J. L. *Phys. Rev. A*, **1965**, 140, 1133.
 - [4] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
 - [5] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
 - [6] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
 - [7] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Physical Review B* **1988**, 37, 785.
 - [8] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
 - [9] Zhao, Y.; González-García, N.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 2012.
 - [10] Zhao, Y.; Schultz, N.E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 364.
 - [11] (a) Runge, Erich; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997. (b) Casida, M. E.; Jamorski, C.; Bohr, F.; Guan, J.; Salahub, D. R. *Washington, D.C.: ACS Press.* **1996**, 145.
 - [12] (a) Gross, E. K. U.; Kohn, W. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2850. (b) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 997. (c) Gross, E. K. U.; W. K. *Adv. Quant. Chem.* **1990**, 21, 255. (d) Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454.
 - [13] Hehre, W.J.; Lathan, W.A.; Ditchfield, R.; Newton, M.D.; Pople, J. A. *Gaussian 70*, **1970** (Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237).
 - [14] Bassler, H. *Phys. Status Solidi. B* **1993**, 175, 15.
 - [15] Coropceanu, V.; Cornil, J.; Da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas J. L. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926.
 - [16] Olivier, Y.; Lemaire, V.; Brédas, J. L.; Cornil J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 6356.
 - [17] (a) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966., (b) Levich, V. G. *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **1966**, 4, 249 (c) Marcus, R. A.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265. (d) Marcus, R. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 599.
 - [18] Sakanoue, K.; Motoda, M.; Sugimoto, M.; Sakaki, S. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5551.
 - [19] (a) Marcus, R. A. *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 966. (b) Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 4860.
 - [20] Gaussian 03, Révision E.01, Frisch, M.J.
 - [21] Malagoli, M. ; Brédas, J. L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 13.
 - [22] Leriche, P. ; Frère, P. ; Cravino, A.; Alévêque, O. ; Roncali, J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8332.

Chapitre V :

Réalisation et caractérisation des dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés à base de molécules π -conjuguées

CHAPITRE V : REALISATION ET CARACTERISATION DES DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES HYBRIDES SENSIBILISES A BASE DE MOLECULES π-CONJUGUEES	168
I INTRODUCTION	168
II REALISATION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE TiO_2 SENSIBILISE	169
II.1 CONCEPTION GENERALE DES CELLULES	169
II.2 GRAVURE CHIMIQUE DU SUBSTRAT D'OXYDE D'ETAIN DOPE FLUOR ($\text{SnO}_2 : \text{F}$)	170
II.3 DEPOT DE LA COUCHE DE DIOXYDE DE TITANE DENSE PAR SPRAY PYROLYSE	171
II.4 DEPOT DE LA COUCHE DE DIOXYDE DE TITANE POREUX PAR SPIN-COATING	172
II.5 TRAITEMENT AU TETRACHLORURE DE TITANE	173
II.6 DEPOT DU COLORANT PHOTOSENSIBILISATEUR	173
II.7 INCORPORATION DES MATERIAUX TRANSPORTEURS DE TROUS	174
II.8 DEPOT DE LA CATHODE (OR)	176
III CARACTERISATIONS DES DISPOSITIFS PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE MOLECULES π-CONJUGUEES...	176
III.1 CARACTERISATIONS DES CELLULES REALISEES AVEC LES MOLECULES TPA/TH/TTH- C_9H_{19}	177
III.2 EFFET DU TEMPS D'AGITATION POUR LE COMPOSE M5	178
III.3 EFFET DU RECUIT POUR LE COMPOSE M5	184
IV ETUDES DU REMPLISSAGE DES PORES DE TiO_2	186
IV.1 SITUATION DE L'ETUDE DE REMPLISSAGE EN PROFONDEUR DES PORES DE TiO_2	187
IV.2 SITUATION DE L'ETUDE DU TAUX DE REMPLISSAGE DES PORES DE TiO_2	188
IV.3 METHODE DE CALCUL DU TAUX DE REMPLISSAGE	188
IV.4 TAUX DE REMPLISSAGE POUR LES COMPOSES TPA/TH/TTH- C_9H_{19}	191
V CONCLUSION	194
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195

Chapitre V : Réalisation et caractérisation des dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés à base de molécules π -conjuguées

I Introduction

Ce chapitre est consacré à la réalisation de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés « tout solide » (ssDSSC).

La couche active est composée de dioxyde de titane (TiO_2) comme matériau transporteur d'électrons, d'un colorant organique absorbant de la lumière et d'un matériau organique transporteur de trous. La mise en œuvre de l'oxyde de titane est optimisée et maîtrisée par le département MINACOM (Micro et Nanotechnologies pour composants Optoélectroniques et Microondes-Université de Limoges). Le colorant choisi est un composé organique à base d'indoline : acide {2-((E)-5-((1,2,3,3a,4,8b-hexahydro-4-(4-(2,2-diphényl-vinyl)phényl)cyclopenta[*b*]indol-7-yl)méthylène)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl)} acétique nommé D102. Les matériaux conducteurs de trous sont composés des molécules synthétisées **M1** à **M5** à base de triphénylamine (décrites précédemment), ainsi que le 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-diméthoxyphénylamine)-9,9'-spirobifluorène (nommé aussi spiro-OMeTAD) comme référence. A notre connaissance, les travaux les plus aboutis sur des cellules hybrides TiO_2 /colorant/spiro-OMeTAD ont donné un rendement de conversion énergétique de 6,08% [1].

Dans une première partie, la conception d'une cellule photovoltaïque hybride sensibilisée « tout solide » (ssDSSC) est décrite avec précision. La seconde partie traite les résultats préliminaires obtenus avec les cellules photovoltaïques hybrides utilisant les molécules π -conjuguées synthétisées.

La dernière partie de ce chapitre consiste en la détermination du taux de remplissage pouvant être atteint avec les molécules synthétisées. Cette étude est réalisée par des caractérisations thermiques utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) effectuée sous air.

II Réalisation des cellules photovoltaïques à base de TiO_2 sensibilisé

II.1 Conception générale des cellules

Le principe de fonctionnement de ces dispositifs a été précédemment décrit dans le chapitre I. La conception des dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés (ssDSSC) à base de dioxyde de titane (TiO_2) comporte plusieurs étapes détaillées ci-dessous :

- Gravure chimique du substrat d'oxyde d'étain dopé fluor ($\text{SnO}_2 : \text{F}$) déposée sur une plaque de verre.
- Dépôt d'une couche dense de dioxyde de titane (TiO_2 dense).
- Dépôt d'une couche poreuse de dioxyde de titane (TiO_2 poreux).
- Traitement au tétrachlorure de titane (TiCl_4).
- Dépôt et adsorption du colorant photosensibilisateur.
- Incorporation des matériaux transporteurs de trous dans les pores de dioxyde de titane.
- Dépôt de la cathode (or).

Le schéma d'un dispositif photovoltaïque hybride est représenté ci-dessous (Schéma V.1) :

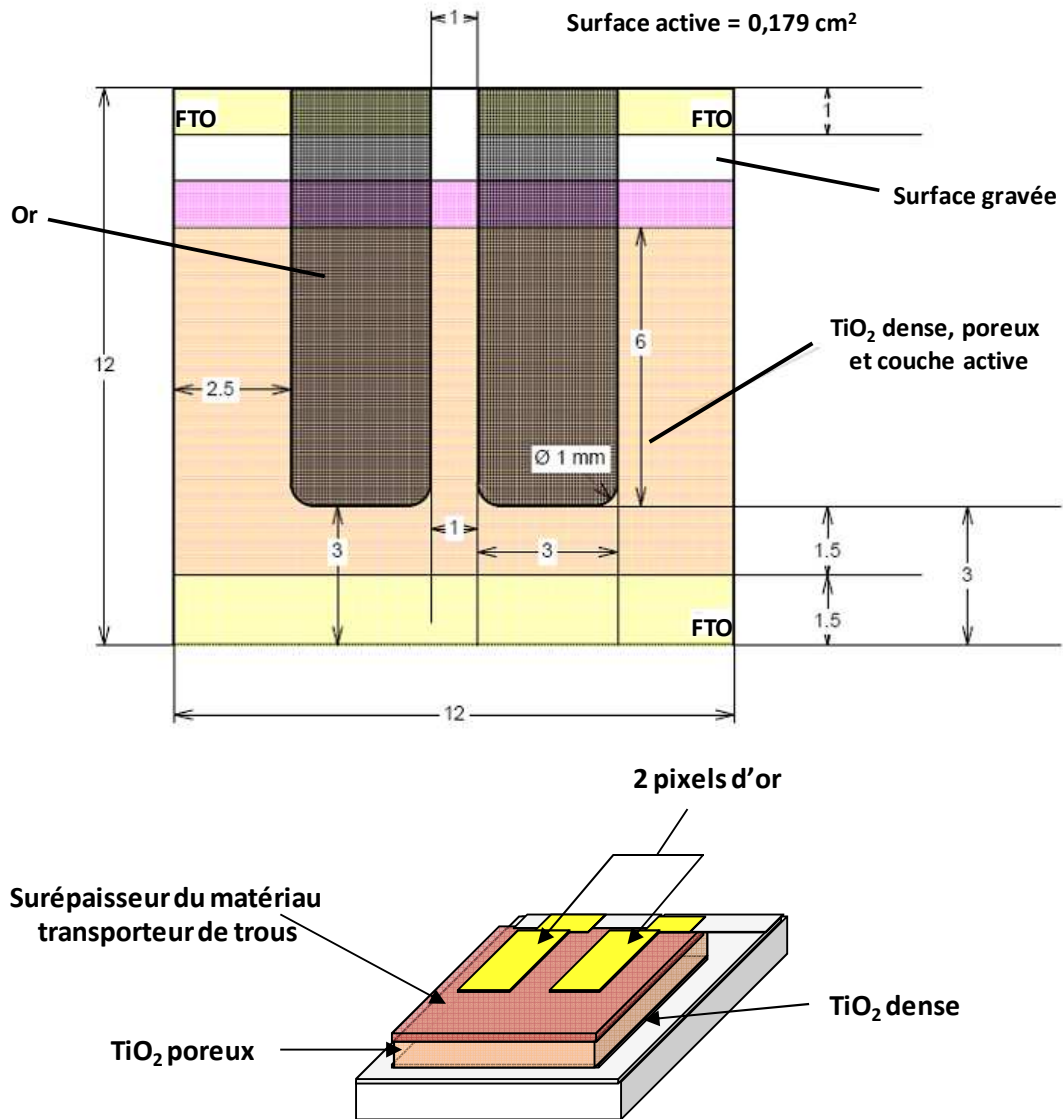


Schéma V.1 : Concept d'une cellule photovoltaïque hybride sensibilisée « tout solide » (ssDSSC).

Le dispositif ssDSSC est composé d'un verre substrat conducteur FTO où une partie en forme de « T » a été gravée pour éviter un contact direct de la couche FTO et de l'électrode d'or. La surface active illuminée est de 0,179 cm². Deux pixels d'or distants de 1 mm sont déposés sur la cellule pour pouvoir effectuer deux mesures (une par pixel).

II.2 Gravure chimique du substrat d'oxyde d'étain dopé fluor (SnO₂ : F)

Le substrat conducteur à base d'oxyde d'étain dopé fluor (SnO₂ : F), appelée FTO ou TCO (Transparent Conductive Oxide) est fourni par solaronix. Cette électrode transparente (jouant le rôle d'anode dans les ssDSSCs) est constituée d'une plaque de verre sur laquelle a été déposée une couche d'oxyde d'étain dopé fluor de 340 nm d'épaisseur.

Les plaques sont nettoyées (acétone, solution Hellmanex® 10%, éthanol) afin d'éliminer toutes particules de coupe ainsi que les poussières. Le mode opératoire est détaillé dans la partie expérimentale. Après nettoyage, la gravure est réalisée chimiquement en faisant réagir de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique (HCl, 37%) sur la couche mince de SnO₂. La poudre de zinc agit comme un catalyseur permettant l'attaque chimique de l'oxyde d'étain [2-3]. La gravure chimique permet de séparer les deux pixels de mesure et d'éviter les courts-circuits entre les deux électrodes.

II.3 Dépôt de la couche de dioxyde de titane dense par spray pyrolyse

La couche de dioxyde de titane dense est préparée par hydrolyse-condensation (sol-gel). Cette méthode permet d'obtenir un réseau tridimensionnel amorphe à basse température. La synthèse du sol utilise un composé principal (isopropoxyde de titane). Le mode opératoire est décrit dans la partie expérimentale. Cette synthèse comporte deux étapes présentées dans la Figure V.1 :

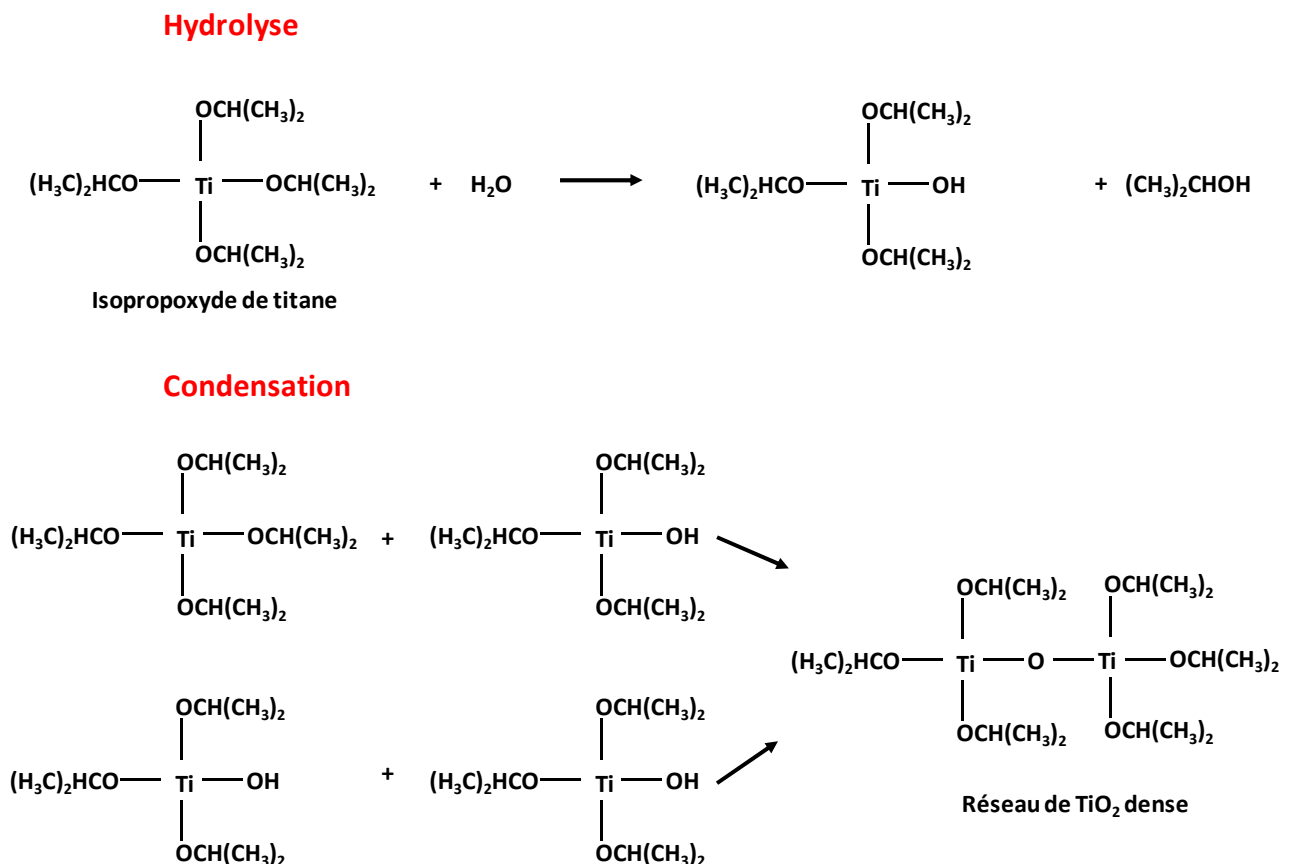


Figure V.1 : Etapes d'hydrolyse et de condensation de l'isopropoxyde de titane.

La première étape est une réaction d'hydrolyse au cours de laquelle se déroule une substitution d'un radical isopropoxyde par un radical hydroxyle libérant de l'isopropanol [4]. La deuxième étape est une réaction de condensation [5] qui débute avec la formation des ponts « oxo » entre les atomes de titane permettant, à terme, l'obtention d'un réseau Ti-O-Ti.

Après la synthèse, le substrat de verre conducteur est donc recouvert d'une couche dense de TiO_2 , permettant d'éviter par la suite un contact direct entre la couche de $(\text{SnO}_2 : \text{F})$ et celle du matériau conducteur de trous qui conduirait à la présence de courts-circuits dans le dispositif. Le film compact et lisse d'environ 150 à 200 nm est déposé par spray pyrolyse sur le verre conducteur selon la procédure décrite par l'équipe de Kavan [6].

II.4 Dépôt de la couche de dioxyde de titane poreux par spin-coating

La couche de dioxyde de titane poreux est utilisée comme semi-conducteur de type « n » dans la cellule. La couche est déposée à la tournette ou spin-coating (Figure V.2) en utilisant une solution de TiO_2 DyeSol diluée dans de l'éthanol absolu.

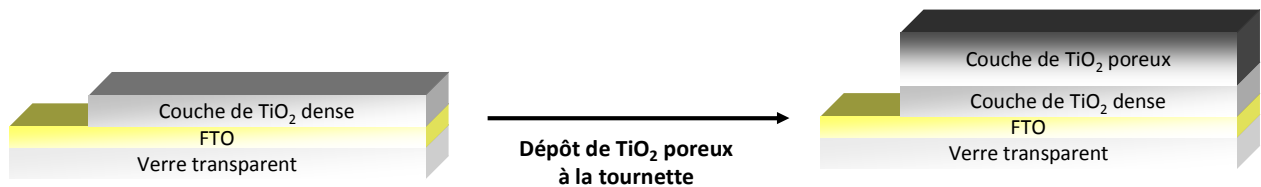


Figure V.2 : Schéma du dépôt de la couche active de dioxyde de titane par spin-coating.

L'épaisseur choisie pour cette couche est de $2\mu\text{m}$. En effet, plusieurs études [7-8] ont démontré que l'épaisseur optimale de la couche de dioxyde de titane est comprise entre $2\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$ en utilisant le spiro-OMeTAD comme matériau conducteur de trou.

Après le dépôt, la cellule est chauffée à différentes températures selon la courbe représentée dans la Figure V.3 :

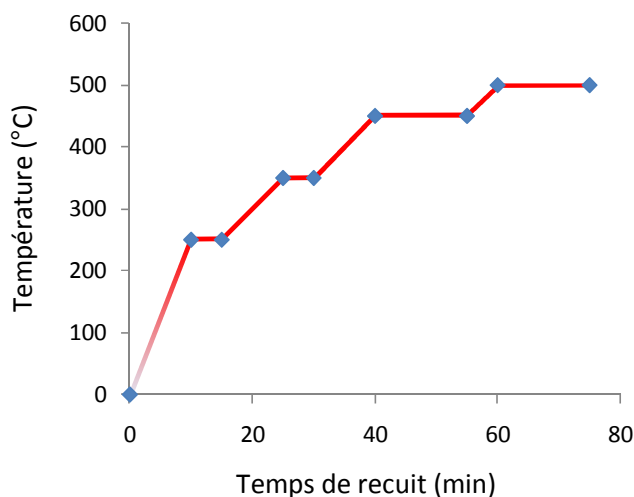


Figure V.3 : Recuit à différentes températures du TiO_2 poreux.

Le programme thermique est constitué de différentes rampes de températures et de paliers. Ces derniers (rampes et paliers) sont réalisés sous des conditions atmosphériques normales de manière à séparer la combustion des composés. Cette méthode permet d'éviter la combustion rapide des composés organiques présents dans la pate (intervenant entre 250°C et 350°C). Tandis que les autres températures (450°C et 500°C) permettent la percolation des couches de dioxyde de titane.

II.5 Traitement au tétrachlorure de titane

Un traitement aqueux de la couche poreuse est ensuite réalisé avec une solution de tétrachlorure de titane (TiCl_4) (0,02mmol/L) pendant 6h à température ambiante. Il a été montré que ce traitement diminue la bande de conduction de TiO_2 favorisant l'injection des électrons. Par conséquent, le courant généré par la cellule a tendance à augmenter [9]. Ce traitement permet également de déposer une fine couche ultra-pure de dioxyde de titane (1nm d'épaisseur) sur la couche nanoporeuse (qui pourrait contenir des impuretés ou des résidus de carbone en surface) [10].

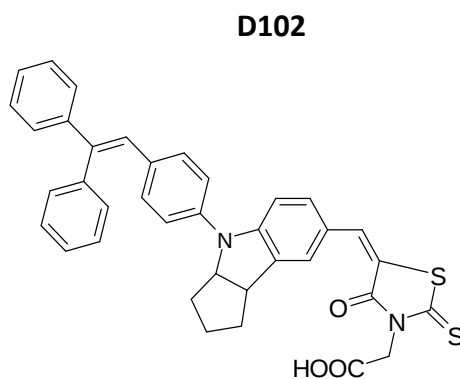
II.6 Dépôt du colorant photosensibilisateur

La photo-excitation du colorant par l'absorption de la lumière est le processus qui initie le phénomène photoélectrique. Donc il joue le rôle d'un élément photo-actif pour les

ssDSSCs. Il doit cependant remplir certaines conditions pour être utilisé dans ce type de cellules :

- Le colorant doit couvrir une large partie du spectre solaire notamment de 400 à 800 nm mais aussi dans le proche Infrarouge (NIR). En outre, le coefficient d'extinction molaire du colorant doit être le plus élevé possible pour assurer à la monocouche chimisorbée une absorption maximale.
- Afin d'assurer une meilleure injection des électrons, le niveau énergétique de la LUMO du colorant doit être supérieur à celui de dioxyde de titane. Le colorant doit aussi être lié à la surface du TiO_2 par chimisorption comme précédemment décrit dans le Chapitre I, Figure I.12. Généralement, des groupements carboxylates ou phosphates sont utilisés pour faciliter cette liaison [8].
- Le colorant doit également posséder une grande stabilité dans le temps.

Sur la base de ces exigences, notre choix s'est porté sur un colorant organique de la famille des indolines : le colorant nommé D102. La Figure V.4 indique la structure chimique de ce colorant :



Acide 2-((E)-5-((1,2,3,3a,4,8b-hexahydro-4-(4-(2,2-diphenylvinyl)phényl)cyclopenta[b]indol-7-yl)méthylène)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-3-yl) acétique

Figure V.4 : Structure chimique du colorant organique à base d'indoline D102.

II.7 Incorporation des matériaux transporteurs de trous

Le verre moléculaire le plus utilisé dans les ssDSSCs appartient à la famille des spirobifluorène (spiro-OMeTAD). L'utilisation de ce matériau a été optimisée au cours de ces

dernières années, les rendements obtenus avec le spiro-OMeTAD sont actuellement de l'ordre de 6% [1]. Cette molécule va servir de référence pour les dispositifs photovoltaïques caractérisés. Les molécules π -conjuguées **M1** à **M5** que nous avons synthétisées et utilisées dans ce type de dispositif sont rappelées dans la Figure V.5 :

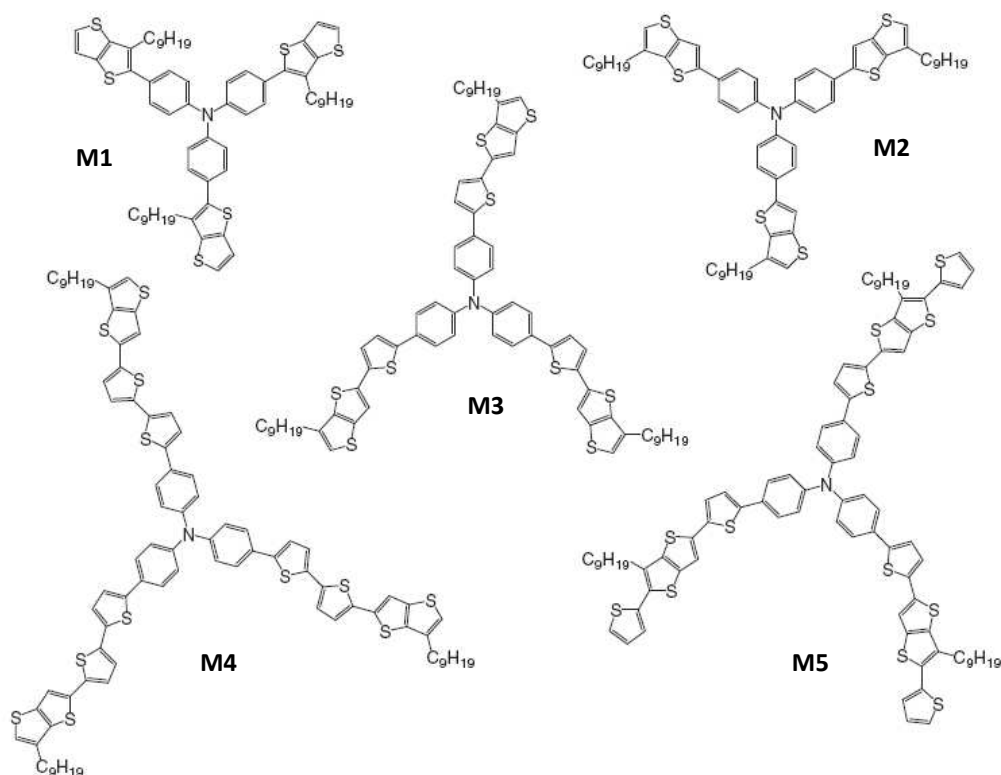


Figure V.5 : Structure chimique des molécules synthétisées M1 à M5 à base de triphénylamine.

Le spin-coating est la technique utilisée pour le dépôt de ces molécules dès lors qu'elles sont suffisamment solubles. La solution déposée contient le matériau conducteur de trous mélangé avec des additifs comme la tert-butylpyridine (TBP) [11] et le lithium trifluorométhane sulfonimide $[\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}]$ ou LiTFSI. Ces additifs visent à améliorer la conductivité de la couche conductrice et à augmenter la tension en circuit ouvert de la cellule.

En outre, une surépaisseur du film des matériaux déposés est systématiquement observée dans les dispositifs photovoltaïques. Elle est variable dans nos dispositifs entre 100 et 400 nm. Elle ne doit pas être trop fine (inférieure à 100 nm) pour éviter le court-circuit entre la couche de dioxyde de titane et la cathode, ni trop épaisse (supérieure à 400 nm) car cela empêcherait le transport des charges aux électrodes.

II.8 Dépôt de la cathode (or)

Une couche d'or est utilisée comme l'électrode collectrice de trous (cathode) pour les ssDSSCs. Ce choix résulte du fait que son travail de sortie est supérieur aux niveaux énergétiques (HOMO) des molécules synthétisées **M1** à **M5** permettant ainsi une collecte efficace des trous.

La couche de métal, de 50 nm d'épaisseur, est déposée par évaporation sous vide. La géométrie de cette électrode est définie à l'aide de masques métalliques. La Figure V.6 montre un schéma de la cellule finalisée :

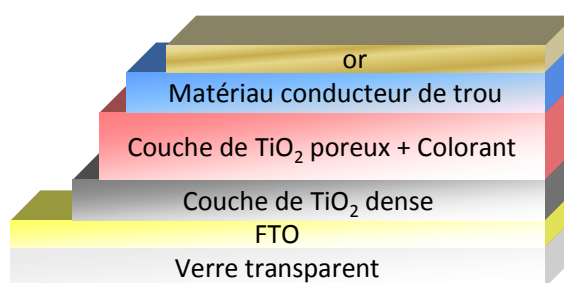


Figure V.6 : Construction d'une cellule photovoltaïque hybride sensibilisée.

III Caractérisations des dispositifs photovoltaïques à base de molécules π -conjuguées

Les dispositifs photovoltaïques sont généralement caractérisés par la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée $[J(V)]$ sous éclaircissement et dans l'obscurité. La surface active de la cellule est de $0,179 \text{ cm}^2$. La famille des molécules (**M1** à **M5**) à base de TPA/Th/TTh- C_9H_{19} a été testée. Toutes les mesures sont effectuées sous AM1,5 à 100 mW.cm^{-2} à l'aide d'une source de mesure (Keithley 2400) pilotée par un ordinateur et un simulateur solaire (Atlas Solarconstant 575PV). La calibration de cet appareil est faite par une photodiode de silicium.

L'élaboration des dispositifs est identique à la procédure générale de conception utilisée par le département MINACOM (Limoges). Les paramètres étudiés sont les suivants : le temps d'agitation de la solution de verres moléculaires, la concentration des solutions employées, les épaisseurs des couches actives... Ces paramètres ont nécessité une durée

d'optimisation de deux à six mois chacun en utilisant le spiro-OMeTAD. Nous avons utilisé les conditions optimales mises au point pour le spiro-OMeTAD dans le cas de nos molécules.

Il est important de préciser que les paramètres utilisés ne sont peut être pas les plus adaptés aux composés **M1** à **M5**. Mais, le but de ces caractérisations ne fait pas l'objet d'une optimisation de cellules mais d'un travail exploratoire afin de connaître le potentiel des ces molécules à base de triphénylamine dans les ssDSSCs.

III.1 Caractérisations des cellules réalisées avec les molécules TPA/Th/TTh-C₉H₁₉

Une première série de tests a consisté en l'introduction des molécules **M1** à **M5** dans les dispositifs afin d'étudier leurs rendements. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un temps d'agitation de deux jours en présence d'additifs (TBP et une solution de LiTFSI dans l'acétonitrile). Le spiro-OMeTAD est toujours pris comme référence.

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau V.1 :

Propriétés/Molécules	Spiro-OMeTAD	M1	M2	M3	M4	M5
V_{oc} (V)	0,75	0,20	0,20	0,23	0,84	0,91
FF	0,39	0,29	0,31	0,27	0,25	0,19
J_{cc} (mA.cm⁻²)	6,42	0,102	0,16	0,010	0,129	0,359
η (%)	1,92	0,006	0,01	0,006	0,027	0,063

Tableau V.1 : Caractérisations d'une série de cellules à base des composés M1 à M5 (2 jours d'agitation).

où V_{oc} (V) est la tension en circuit ouvert ; FF est le facteur de forme des courbes ; J_{cc} (mA.cm⁻²) est la densité de courant du court-circuit et η (%) représente le rendement de conversion énergétique.

Le rendement obtenu avec le spiro-OMeTAD est plus faible que celui obtenu généralement au laboratoire de Limoges (5%). De toute façon, l'efficacité des cellules à base

de dérivés de TPA est beaucoup plus faible que celle à base de spiro-OMeTAD. Les valeurs de V_{OC} varient entre 0,2 et 0,91 V en allant du composé **M1** au **M5**.

Les trois premières molécules (**M1** à **M3**) possèdent une très faible V_{OC} liée en partie à la présence de défaut dans les couches ou au mauvais remplissage des pores de TiO_2 . Tandis que pour les produits **M4** et **M5**, les valeurs de V_{OC} sont meilleures (respectivement de 0,84 et 0,91 V). Cette amélioration indique probablement un meilleur taux d'insertion de ces molécules dans les pores de TiO_2 (par rapport aux **M1** à **M3**).

Le facteur de forme est plus faible (entre 19 et 31%) que celui obtenu avec le spiro-OMeTAD (39%). La densité de courant de court-circuit (J_{cc}) reste également faible : le composé **M5** atteint un courant du court-circuit de $0,359 \text{ mA.cm}^{-2}$ mais cette valeur reste beaucoup plus petite que celle obtenue avec le spiro-OMeTAD ($6,42 \text{ mA.cm}^{-2}$).

Concernant les rendements de conversion, les composés **M2-M4-M5** (rendement de l'ordre de $10^{-2}\%$) donnent de meilleur rendement que les molécules **M1** et **M3** (de l'ordre de $10^{-3}\%$). Néanmoins, ces valeurs restent très faibles par rapport aux systèmes actuels (avec des verres moléculaires comme matériaux conducteurs de trous) décrits dans la littérature [1,12]. Ces résultats plutôt décevants peuvent résulter de plusieurs inconvénients : un remplissage limité des pores de dioxyde de titane, une faible mobilité des charges et la présence d'un effet écran modéré (chevauchement des spectres d'absorption en UV-Visible) avec le colorant D102, notamment pour les composés **M4** et **M5** à l'état solide (Cf. Chapitre III).

Ayant présenté les meilleurs résultats, le verre moléculaire **M5** sera le seul à être étudié pour la suite des caractérisations. Afin d'améliorer ces essais préliminaires, certains paramètres comme le temps d'agitation et l'effet du recuit ont été exploités.

III.2 Effet du temps d'agitation pour le composé M5

Le premier paramètre que nous avons examiné, est le temps d'agitation t' de la solution contenant les produits synthétisés et les additifs. Contrairement à la série précédente (où le temps « t' » est de deux jours), le temps d'agitation a été fixé à sept jours. Ce paramètre a d'abord été optimisé dans le cas du spiro-OMeTAD conduisant à des rendements meilleurs de l'ordre de 4,7% qu'après une agitation de deux jours.

Les courbes $J(V)$ obtenues pour le composé **M5** avec un temps d'agitation de deux ou sept jours sont représentées ci-dessous (Figure V.7) :

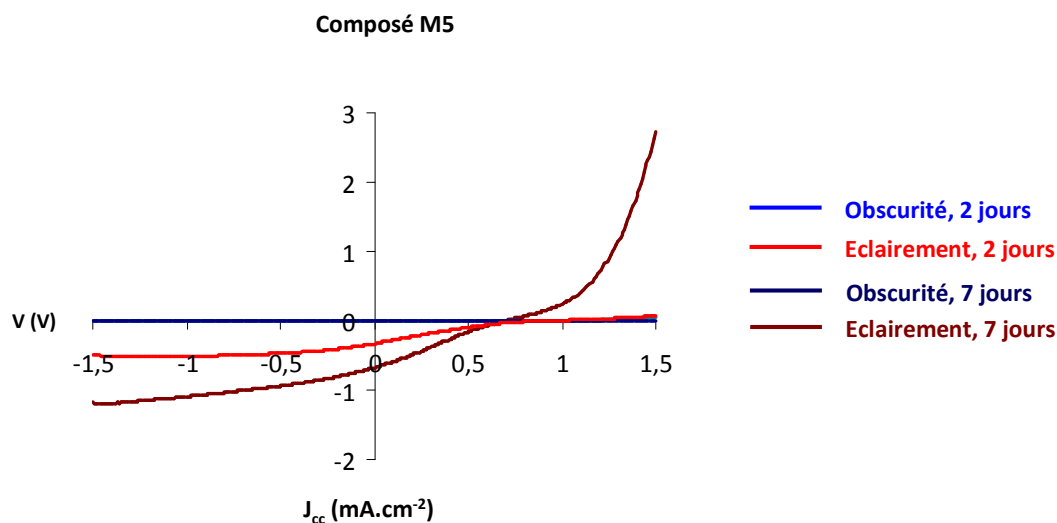


Figure V.7 : Courbes $J(V)$ caractéristiques du composé **M5** sous deux et sept jours d'agitation.

L'augmentation du temps d'agitation à sept jours montre nettement l'existence d'un effet redresseur sous éclairement. Cet effet est absent de la courbe du composé **M5** après deux jours d'agitation. Une amélioration est donc observée pour le courant de court-circuit I_{cc} et le facteur de forme par rapport à celle obtenue après deux jours d'agitation. En revanche, les courbes représentatives du composé **M5** (deux et sept jours) dans l'obscurité ne présente aucun effet redresseur jusqu'à 1,5V.

Le Tableau V.2 montre les résultats obtenus pour le composé **M5** par comparaison au spiro-OMeTAD :

Propriétés/Molécules	Spiro-OMeTAD (2j)	Spiro-OMeTAD (7j)	M5 (2j)	M5 (7j)
V_{oc} (V)	0,75	0,81	0,91	0,70
FF	0,39	0,65	0,19	0,24
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	6,42	8,93	0,36	0,68
η (%)	1,92	4,7	0,063	0,12

Tableau V.2 : Caractéristiques des cellules en changeant le temps d'agitation (deux et sept jours) avec Spiro-OMeTAD et M5.

En accroissant le temps d'agitation, les résultats font apparaître une amélioration significative des paramètres photovoltaïques. Pour le spiro-OMeTAD, l'augmentation du facteur de forme et de la densité de courant conduit à un rendement de 4,7% (vs 1,92% après deux jours d'agitation).

Pour le composé **M5**, une amélioration des différents paramètres est également observée : J_{cc} (0,359 vs 0,68 mA.cm⁻²) et η (0,063% vs 0,12%). Une légère augmentation du facteur de forme (5%) et une diminution de la tension de circuit ouvert (V_{oc}) de 0,21V sont en revanche observées. Vraisemblablement, les faibles valeurs du facteur de forme sont liées aux problèmes d'interface et de défauts entre les différentes couches du dispositif photovoltaïque hybride. En revanche, le fait de laisser le produit plus longtemps au contact des additifs surtout la tert-Butylpyridine [13] a amélioré le courant généré par la cellule.

Pour expliquer l'amélioration des performances des cellules en fonction du temps d'agitation t' , nous avons étudié l'effet de l'oxydation sur les composés synthétisés. Pour cela, deux solutions ont été réalisées : la première est placée sous air et la deuxième sous argon tout en agitant pendant sept jours. La concentration des solutions utilisées (sans l'ajout des additifs) est identique dans les deux cas (0,16M). Ensuite, des mesures d'absorption en UV-Visible ont été effectuées pour connaître le déplacement des longueurs d'onde maximale d'absorption. Les résultats obtenus ont montré le même déplacement pour les deux solutions. Les courbes sont identiques et superposables prouvant une absence de l'effet d'oxydation. L'oxygène n'affecte donc pas la solution utilisée. Cette amélioration dépend essentiellement des additifs aux contacts des verres moléculaires.

Malgré cette amélioration, le rendement photovoltaïque reste relativement faible. Pour optimiser les résultats obtenus, nous nous sommes intéressés à deux autres effets : l'effet écran de la molécule **M5** par rapport au colorant utilisé D102 et l'effet de contre-diode.

➤ *Présence d'un effet écran avec le colorant organique D102 :*

L'effet écran consiste en un chevauchement des courbes d'absorption d'un composé donné avec le colorant utilisé.

Le composé **M5** (à l'état solide) présente un léger effet de chevauchement avec le colorant (Cf. chapitre III). Pour le confirmer à nouveau dans les conditions réelles d'une cellule photovoltaïque, des mesures d'absorption ont été effectuées après le dépôt du verre moléculaire dans le dispositif. La Figure V.8 montre les spectres d'absorption du composé **M5** et du spiro-OMeTAD avec le colorant D102 :

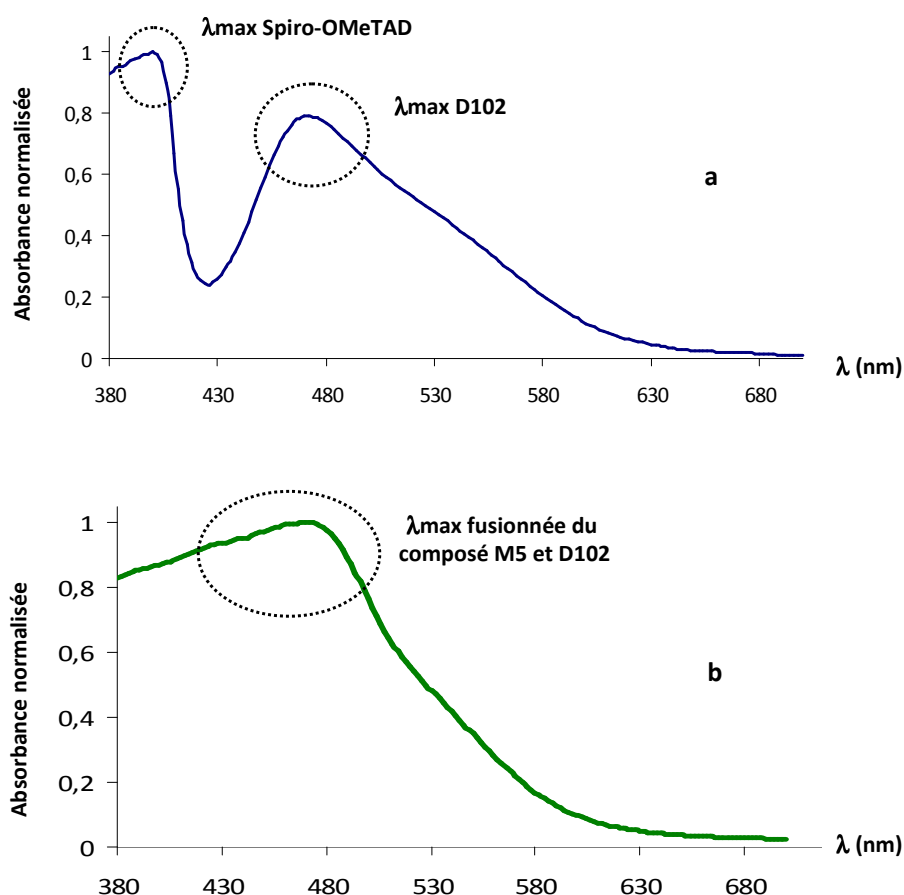


Figure V.8 : Courbes d'absorption des cellules avec spiro-OMeTAD/D102 et composé M5/D102.

Le spectre 8a représente la courbe d'absorption du spiro-OMeTAD avec le colorant D102 : elle possède deux pics d'absorption distincts. La longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}) est de 389 nm à l'état solide. Celle du D102 est de 474 nm. Ainsi, le spiro-OMeTAD ne présente pas d'effet écran avec le colorant photosensibilisateur D102.

Le spectre 8b représente la courbe d'absorption du composé **M5** avec le colorant D102 : contrairement à la courbe 8a, elle possède un seul pic d'absorption assez large. La longueur d'onde maximale (λ_{max}) implique les deux composés : le composé **M5** ayant une

$\lambda_{\max}$ à l'état solide de 438 nm et le D102 de 474 nm. Ce qui entraîne un chevauchement des pics d'absorption et par conséquent la présence d'un effet écran modéré.

➤ *L'effet de contre-diode :*

L'effet de la contre diode représente un redressement inversé, dans une zone bien précise, de la courbe sous illumination d'un matériau transporteur de trous. Cet effet a été rarement étudié dans la littérature et peut être dû à un piégeage de charges dans le système utilisé. Néanmoins, sa manifestation a tendance à diminuer le FF , la V_{OC} ainsi que le rendement de conversion énergétique η .

En 2004, l'équipe de Nelson a obtenu cet effet en utilisant des cellules de type TiO_2 /polymères [14]. Ils ont également démontré que cet effet devient plus important avec l'augmentation de l'intensité lumineuse envoyée sur la cellule (par exemple cet effet est plus marqué sous une longueur d'onde de 470 nm que sous 440 nm). Ce qui permet d'éliminer la cause du piégeage de charges dans le système. Ils ont ensuite montré que cet effet peut être lié à la barrière énergétique présente entre la HOMO du matériau conducteur de trous et le travail de sortie (Au ou Al) (grande différence d'environ 0,5eV entre les énergies des HOMO). Cette barrière empêche l'injection des trous à la surface matériau-métal.

Afin de mieux illustrer ce paramètre, les courbes $J(V)$ caractéristiques du spiro-OMeTAD et de **M5** sont données pour un temps d'agitation équivalent à sept jours. Elles sont représentées dans la Figure V.9 :

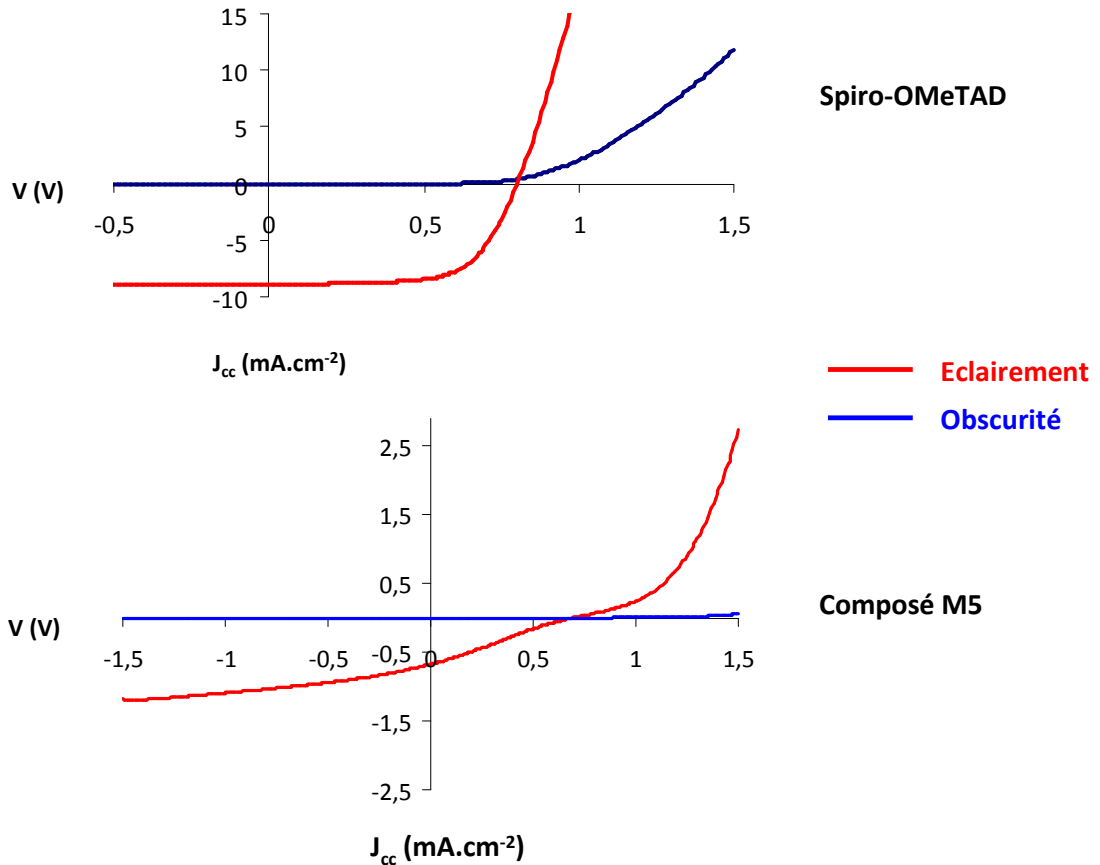


Figure V.9 : Courbes J(V) caractéristiques du spiro-OMeTAD et du composé M5.

La courbe du composé **M5** ne présente aucun effet redresseur jusqu'à 1,5V dans l'obscurité contrairement au spiro-OMeTAD. En revanche, la courbe sous éclairnement du **M5** montre un décrochement vers 0,4 V dû probablement à un effet de contre-diode. Cet effet est un des paramètres à l'origine du faible rendement de conversion de la cellule.

Nous avons montré précédemment que la barrière énergétique entre la HOMO du composé **M5** et celle de l'or est équivalente à 0,10eV permettant une injection favorable des charges du composé **M5** vers la cathode. De ce fait, nous pouvons supposer dans un premier temps, que les faibles caractéristiques J(V) observées ne sont pas liées à une importante barrière énergétique entre les deux matériaux.

D'autres hypothèses ont donc été envisagées : un défaut structural de la molécule et/ou une mauvaise insertion dans les pores de TiO₂. Ce qui nous a amené, d'une part, à étudier l'effet du recuit et, d'autre part, à déterminer le taux de remplissage.

III.3 Effet du recuit pour le composé M5

Afin de déterminer l'effet du recuit sur les propriétés de la cellule, un test de cellules a été réalisé en utilisant les mêmes conditions que pour le spiro-OMeTAD c'est-à-dire après sept jours d'agitation de solution (composés et additifs). Les courbes caractéristiques du composé **M5** sans et avec recuit à 60°C pendant 15 minutes sont représentées ci-dessous (Figure V.10) :

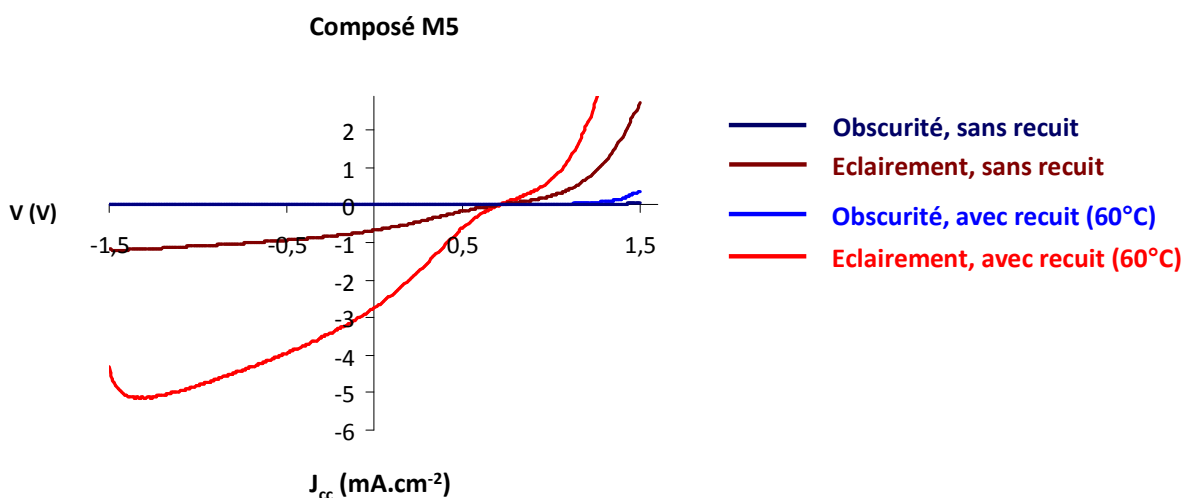


Figure V.10 : Courbes J(V) caractéristiques du composé M5 sans et avec recuit (60°C, 15 minutes).

D'après l'allure des courbes caractéristiques du composé **M5**, nous remarquons surtout une amélioration du courant de court-circuit I_{cc} .

Les résultats comparatifs sont indiqués dans le Tableau V.3 :

Propriétés/Molécules	Spiro-OMeTAD	M5 (Non-recuit)	M5 (Recuit)
V_{oc} (V)	0,81	0,70	0,71
FF	0,65	0,24	0,24
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	8,93	0,68	2,73
η (%)	4,7	0,12	0,5

Tableau V.3 : Caractéristiques des cellules avec le Spiro-OMeTAD et le composé M5 avec effet du recuit.

Le recuit a effectivement amélioré les propriétés de la cellule surtout la densité de courant [de $0,68 \text{ mA.cm}^{-2}$ (avant recuit) à $2,73 \text{ mA.cm}^{-2}$ (après recuit)] induisant ainsi une augmentation du rendement de conversion énergétique jusqu'à 0,5%. Le facteur de forme et la V_{oc} sont peu affectés par les conditions du recuit utilisées. Le rendement de 0,5% reste un résultat préliminaire encourageant pour une optimisation future. Il est utile de signaler qu'un recuit de 15 minutes à 60°C n'apporte aucune amélioration dans le cas du spiro-OMeTAD.

Nous avons également réalisé quelques essais pour étudier l'influence du temps (15 et 30 minutes) et de la température (60°C , 70°C , 80°C) du recuit. Tous les tests effectués ont donné des rendements relativement faibles (0,01 % à 0,2%). Des problèmes de contact semblent à l'origine de ces résultats peu concluants. D'ailleurs, des essais avec le spiro-OMeTAD n'ont pas donné à ce moment des résultats concluants (rendement de 1%).

Afin de déterminer la durabilité de fonctionnement de la cellule, une caractérisation de la cellule (ayant conduit à $\eta = 0,5\%$) a été réalisée après une conservation à l'air ambiant pendant un an. La Figure V.11 montre le résultat obtenu avant et après vieillissement d'une année :

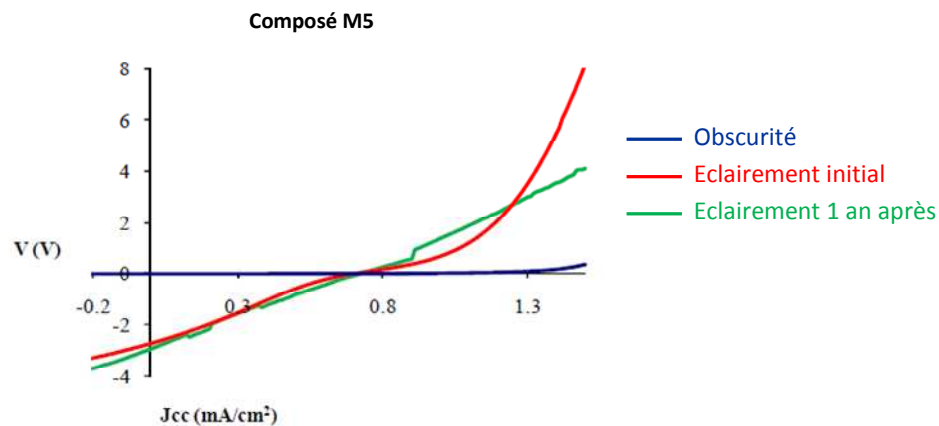


Figure V.11 : Courbes caractéristiques du composé M5 avant et après vieillissement pendant un an.

Il est intéressant de noter la disparition de l'effet de contre-diode après un an de vieillissement. Les valeurs des caractéristiques sont présentées dans le Tableau V.4 :

Propriétés/Molécules	M5 (initial)	M5 (1 an après)
V_{oc} (V)	0,71	0,72
FF	0,24	0,24
J_{cc} (mA.cm ⁻²)	2,73	2,91
η (%)	0,5	0,5

Tableau V.4 : Caractéristiques de vieillissement des cellules avec le composé M5.

Malgré l'allure de la courbe (après un an) et le faible rendement de la cellule utilisant cette molécule **M5**, nous pouvons constater que cette cellule photovoltaïque a conservé la même efficacité un an plus tard sous air ambiant. Ce résultat prometteur montre que le verre moléculaire **M5** n'est pas altéré au cours du temps.

IV Etudes du remplissage des pores de TiO₂

Le remplissage des pores de dioxyde de titane par les matériaux transporteurs de trous représente un paramètre très important pour le bon fonctionnement des cellules photovoltaïques. En effet, un remplissage complet des pores est essentiel pour espérer atteindre une bonne efficacité d'un dispositif photovoltaïque. En revanche, un faible taux de remplissage des pores de dioxyde de titane entraîne une augmentation de la résistance série du dispositif photovoltaïque et par conséquent la diminution de la densité de courant J_{cc} entraînant une diminution de la conversion énergétique.

Le remplissage des pores est caractérisé par deux paramètres : la profondeur de remplissage et le taux de remplissage des pores. Ce dernier paramètre correspond à la proportion en volume de pores remplis par rapport au volume total des pores dans TiO₂. Cette caractérisation se fera grâce à différentes méthodes d'analyse plus ou moins efficaces décrites par plusieurs auteurs.

Avant d'évoquer la caractérisation du réseau d'oxyde de titane rempli, la procédure de remplissage des pores va être décrite. Généralement, le remplissage des pores de TiO₂ est effectué par spin coating qui permet un bon contrôle de l'épaisseur du dépôt et conduit à des couches minces. Comme présenté dans la Figure V.12, la première étape du remplissage est le dépôt d'une solution du matériau transporteur de trous (HTM) sur le

substrat maintenu par aspiration. La mise en rotation de l'échantillon permet d'étaler le produit de manière homogène sur toute la surface du substrat (a). Cette dernière phase s'accompagne de l'évaporation du solvant et de l'éjection de l'excédent de solution dans l'enceinte de l'appareil (b). Le matériau est infiltré par centrifugation. A la fin, un dépôt homogène est obtenu correspondant à la couche mince désirée avec une certaine surépaisseur (c).

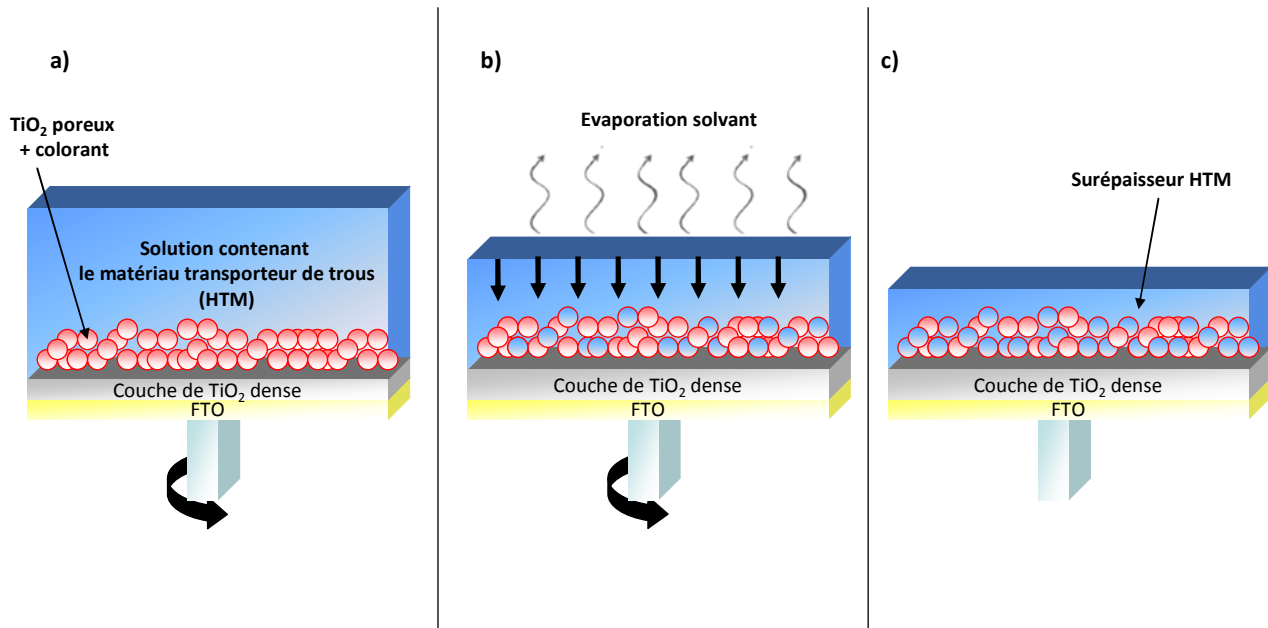


Figure V.12 : Remplissage du matériau transporteur de trous par spin-coating.

IV.1 Situation de l'étude de remplissage en profondeur des pores de TiO_2

Différentes méthodes de caractérisation ont été testées en fonction de la précision des données qu'elles peuvent fournir :

- La Microscopie Electronique à Balayage : Cette technique, déjà utilisée pour caractériser le remplissage par un polymère, montre une résolution relativement faible [15].
- La spectroscopie par électrons Auger : Cette technique, bien que possédant la résolution spatiale adéquate pour l'analyse d'une section de film, n'est pas appropriée pour l'analyse du matériau formé après remplissage [16].

- La spectroscopie de photoélectrons XPS : cette méthode a déjà fait ses preuves dans la caractérisation de composés organiques infiltrés dans une matrice inorganique [17].

IV.2 Situation de l'étude du taux de remplissage des pores de TiO₂

Le taux de remplissage correspond à la fraction en volume de pores remplis par la molécule.

L'équipe de Snaith [18] s'est intéressée à la caractérisation du taux de remplissage des pores en procédant à une microscopie par balayage d'un réseau TiO₂ / spiro-OMeTAD. Ils ont montré que le taux de remplissage diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de dioxyde de titane. Donc, un compromis entre cette épaisseur et le taux de remplissage des pores de TiO₂ est à trouver pour une meilleure efficacité de la cellule photovoltaïque.

La spectroscopie d'absorption UV-vis a été utilisée par McGehee [19] pour quantifier le volume de pores remplis par le spiro-OMeTAD. Cette caractérisation montre un remplissage d'environ 60% du volume total des pores pour une épaisseur de film inférieure à 3 µm. En effet, plus le film est épais, plus le volume rempli diminue. Ce paramètre est très important dans la mesure où si suffisamment de pores ne sont pas remplis, cela implique une grande proportion de recombinaison des charges, réduisant ainsi l'efficacité d'un dispositif photovoltaïque.

IV.3 Méthode de calcul du taux de remplissage

Pour calculer le taux de remplissage la démarche suivie est inspirée d'une méthode développée au sein de notre laboratoire [20]. Elle est basée sur l'analyse thermogravimétrique du matériau hybride.

Le taux de remplissage est défini comme le volume des matériaux π -conjugués insérés dans les pores de TiO₂ divisé par le volume total des pores de TiO₂.

$$\% \text{ Remplissage} = \frac{V_{\text{molécules}}}{V_{\text{pores de TiO}_2}} \times 100 = \frac{m_{\text{molécules}} / d_{\text{molécules}}}{\Phi \times V_{\text{Dyesol}}} \times 100 \quad (1)$$

où $V_{\text{molécules}}$ présente le volume occupé par les molécules à l'intérieur des pores ; Φ représente la porosité des particules de dioxyde de titane et est égale à 50 % (Dyesol®) ; m (g) et d sont respectivement la masse et la densité de la molécule ; V_{Dyesol} est le volume de dioxyde de titane dans le système utilisé.

La valeur de V_{Dyesol} est définie comme le rapport de la masse de TiO_2 sur sa densité ($d_{\text{TiO}_2} = 4$) multiplié par sa porosité ($\Phi = 0,5$).

$$V_{\text{Dyesol}} = \frac{m_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{TiO}_2} \times (1 - \Phi)}$$

En remplaçant la valeur de V_{Dyesol} dans l'équation (1), nous pouvons déduire une nouvelle équation :

$$\% \text{ Remplissage} = \frac{m_{\text{molécules}} / d_{\text{molécules}}}{\Phi \times \frac{m_{\text{TiO}_2}}{d_{\text{TiO}_2} \times (1 - \Phi)}} \times 100 \quad (2)$$

Afin de simplifier l'équation (2), nous avons défini un facteur X comme étant le pourcentage massique de la molécule incorporée à l'intérieur des pores de dioxyde de titane. Il est déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG) :

$$\text{Soit } X = \frac{m_{\text{molécules}}}{m_{\text{TiO}_2} + m_{\text{molécules}}} \times 100 \quad (3)$$

En combinant (2) et (3), l'équation permettant de calculer le taux de remplissage peut être définie (4) :

$$\% \text{ Remplissage} = \frac{X / d_{\text{molécules}}}{\Phi \times \frac{(100 - X)}{d_{\text{TiO}_2} \times (1 - \Phi)}} \times 100 \quad (4)$$

Néanmoins, la valeur de X ne peut être directement obtenue par ATG, du fait de la présence d'une surépaisseur de molécules π -conjuguées, non insérées dans les pores (Figure V.12.c). Cette surépaisseur participe ainsi à la perte de masse mesurée mais doit être soustraite pour le calcul de X . Elle est déterminée à l'aide d'un profilomètre.

La Figure V.13 montre une courbe typique de dégradation de composés par ATG représentant les différents paramètres à prendre en compte lors d'une étude d'insertion. Après une rampe de température en ATG, un pourcentage Y correspondant à la dégradation de la matière organique, est obtenu. Le plateau observé après dégradation correspond au pourcentage massique de dioxyde de titane restant. La valeur Y est égale à la somme des dégradations respectives (i) du colorant (A), (ii) du matériau π -conjugué inséré dans les pores de TiO_2 (X) et (iii) à la surépaisseur de molécules π -conjuguées non insérées dans les pores (B).

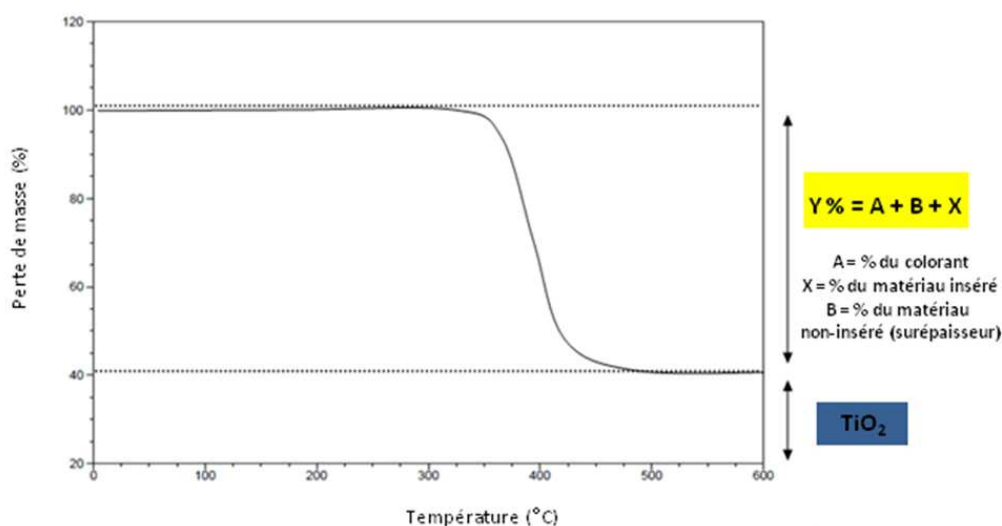


Figure V.13 : Courbe typique ATG lors d'une étude d'insertion d'un matériau conducteur de trous dans les pores de dioxyde de titane.

L'équation (5) s'écrit donc de la manière suivante :

$$Y\% = A + B + X \quad (5)$$

La démarche générale pour la détermination de X est la suivante :

- Le pourcentage A correspondant à la dégradation du colorant peut être obtenu par une analyse ATG d'une cellule TiO_2 + colorant sans molécule π -conjuguée déposée.
- Le pourcentage massique B de la surépaisseur par rapport à toute la cellule est ensuite calculé. Dans un premier temps, le pourcentage massique de la surépaisseur par rapport au dioxyde de titane seul, B' , peut être calculé par l'équation suivante :

$$\underbrace{\% m_{\text{surépaisseur molécule}}}_{B'} = \frac{\text{surépaisseur}_{\text{molécule}} \times d_{\text{molécules}}}{\text{épaisseur}_{\text{TiO}_2} \times d_{\text{TiO}_2} (1 - \Phi)} \times 100 \quad (6)$$

- Le dioxyde de titane représentant $100-Y$ de la cellule, la valeur B , correspondant au pourcentage massique de la surépaisseur par rapport à toute la cellule est ensuite déduite :

$$B = \frac{B' \times 100}{100 - Y} \quad (7)$$

- La valeur de X , correspondant au pourcentage des molécules π -conjuguées insérées dans les pores, peut ainsi être déterminée :

$$X = Y - A - B \quad (8)$$

IV.4 Taux de remplissage pour les composés TPA/Th/TTh- C_9H_{19}

Après avoir détaillé le protocole du calcul de remplissage (équation 4 et 8), les mesures par ATG vont être analysées pour obtenir le pourcentage de masse exacte des molécules insérées (X). La démarche principale est effectuée sur des cellules de grandes surfaces (3,5 cm x 2,5 cm) pour disposer d'une masse suffisante (1-3 mg) pour l'ATG.

La conception des cellules est identique à celle des cellules photovoltaïques hybrides (1cm^2) sans dépôt d'or. Les solutions des molécules sont préparées dans le chlorobenzène en présence d'additifs (LiTFSI et tert-butylpyridine). Ensuite, la couche active composée de matières organiques (colorant et molécule) est enlevée avant d'effectuer la mesure ATG sous air (pour reproduire les conditions réelles d'une cellule photovoltaïque). A partir des différentes équations (1 à 8), nous avons ensuite calculé le taux de remplissage des molécules dans les pores de dioxyde de titane.

L'étude est effectuée sur les composés suivants : **D102** seul (pour connaître le pourcentage de perte de masse correspondant au colorant seul et pouvoir calculer par la suite le taux d'insertion des molécules) ; **spiro-OMeTAD** et **M5**.

La Figure V.14 montre le pourcentage de perte de masse de ces composés en fonction de la température :

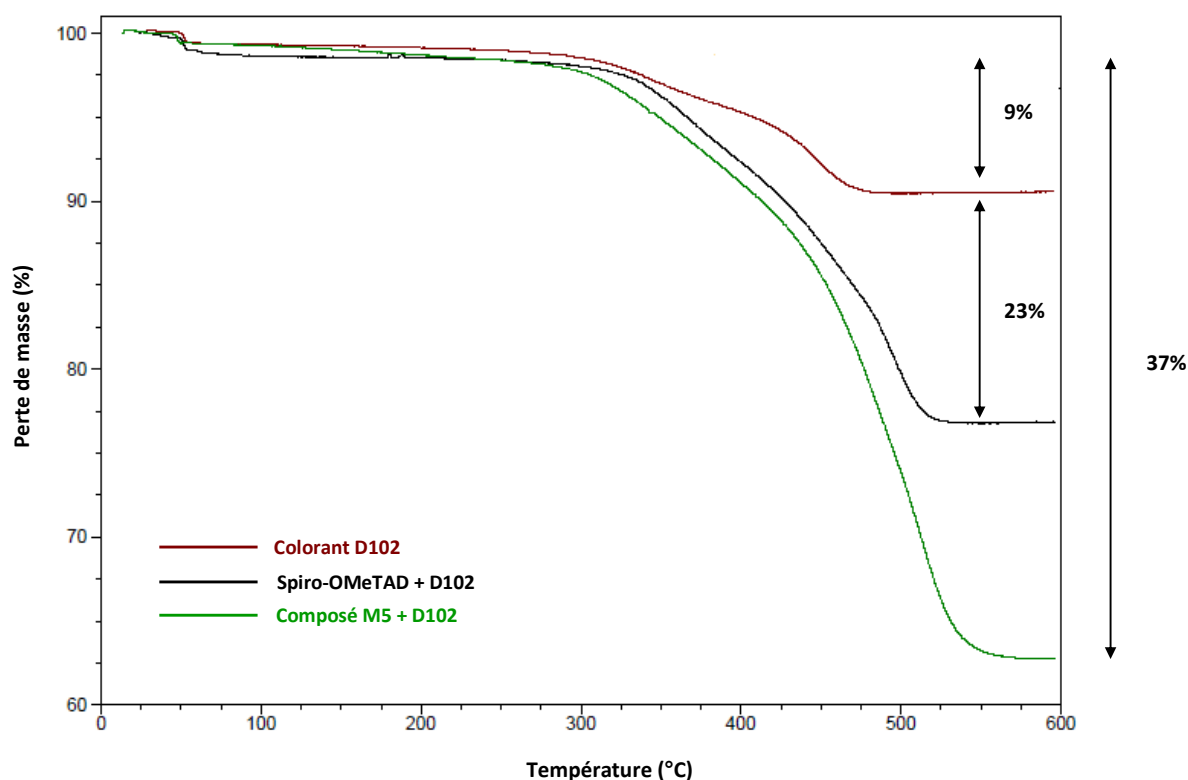


Figure V.14 : Courbes thermiques de dégradation pour les produits D102 ; Spiro-OMeTAD et M5.

L'ATG du colorant D102 seul montre une perte de masse d'environ 9% (facteur A décrit précédemment). Cette valeur est déduite au taux de décomposition des composés (pour n'avoir que la perte de masse spécifique). L'ATG de référence (spiro-OMeTAD avec le

colorant D102) présente une perte de masse de 23%. En revanche, la courbe du composé **M5** présente la meilleure dégradation de matières organiques (environ 37% de perte de masse).

Pour calculer le taux de remplissage correspondant aux molécules caractérisées, il faut utiliser l'équation 4 décrite précédemment en déduisant la surépaisseur de la couche de chaque composé utilisé sur la cellule. Quelques paramètres sont à définir avant d'effectuer les calculs du taux de remplissage : la densité du spiro-OMeTAD est de 1,83 ; celle du TiO₂ est de 4 et la porosité du TiO₂ est de 0,5. Concernant la densité de la molécule **M5**, n'ayant pas pu la déterminer (faute de disposer d'une quantité suffisante de produit), nous l'avons fixée dans un intervalle de valeurs compris entre 1,5 et 1,9 pour une meilleure comparaison.

Les données obtenues pour le colorant D102, le spiro-OMeTAD et le verre moléculaire **M5** sont montrées dans le Tableau V.5 :

Propriétés/Molécules	D102	Spiro-OMeTAD	Composé M5 (d = 1,5)	Composé M5 (d = 1,9)
X = % perte de masse ATG (colorant et composés)	9	23	37	37
X = % perte de masse ATG (composés)	--	14	28	28
Surépaisseur de la couche (nm)	--	110	380	380
Taux de remplissage (%)	--	36	83	62

Tableau V.5 : Pourcentage de perte de masse X obtenu par ATG pour le colorant D102, le spiro-OMeTAD et le composé M5.

Avec une surépaisseur déterminée de 110 nm pour le spiro-OMeTAD, le taux de remplissage est de 36%. Cette valeur est inférieure à celle trouvée dans la littérature (60%) [19].

L'ATG de la molécule **M5** (comportant la dégradation du colorant D102) représente une perte de masse X de 37%. En suivant la même démarche que pour le spiro-OMeTAD, le taux de remplissage correspondant est compris entre 62% et 83% (respectivement pour les

densités de 1,5 et 1,9) avec une surépaisseur de 380nm. **M5** semble correspondre à un meilleur taux de remplissage (dans l'intervalle de densité) que celui du spiro-OMeTAD.

V Conclusion

Dans ce chapitre, la conception d'une cellule photovoltaïque hybride et les différents paramètres qui ont une influence sur ses caractéristiques sont présentés. Sur la base des résultats préliminaires, nous avons fait porter nos efforts sur l'utilisation du composé **M5** qui présentait les caractéristiques les plus encourageantes en étudiant l'influence de plusieurs paramètres :

- Effet de l'agitation : Il a amélioré le rendement en passant de 0,063% (après deux jours d'agitation) à 0,16% (après sept jours d'agitation). Néanmoins, cette dernière valeur reste faible et semble résultée de l'effet de contre-diode révélée par la cellule et de l'effet d'écran modéré avec le colorant organique D102.
- Effet du recuit : Un recuit (chauffage de la cellule avant le dépôt de l'or) est effectué 15 minutes à 60°C. Il a permis d'augmenter le rendement η jusqu'à 0,5% (vs 0,16% pour le non-recuit) ainsi que la densité de courant de la cellule J_{cc} (2,73 vs 0,68 mA.cm⁻²). Ce test est un essai exploratoire mais prometteur pour une future optimisation.

Une caractérisation du vieillissement de la cellule (qui a donné le meilleur rendement de 0,5%) a montré que le dispositif constitué avec le composé **M5** est resté stable dans le temps. Ce matériau conducteur de trou peut être représenté comme un candidat intéressant pour les ssDSSCs.

Finalement, pour approfondir notre recherche sur le verre moléculaire **M5**, une étude de remplissage de ce composé dans les pores de dioxyde de titane a été effectuée. Le taux de remplissage de **M5** apparaît plus élevé (entre 62 et 83 %) que celui du spiro-OMeTAD (37%).

Compte tenu de ces éléments, on peut attendre une amélioration significative des caractéristiques de fonctionnement de ces cellules en optimisant les conditions du recuit.

Références bibliographiques

-
- [1] Cai, N. ; Moon, S. J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1452.
 - [2] Smith, A. *Thin Solid Films* **2000**, 376, 47.
 - [3] Szanyi, J. *Applied surface Science* **2002**, *185*, 161.
 - [4] Kim, K. D.; Kim, H. T. *Colloids Surf., A* **2002**, *207*, 263.
 - [5] Oskam, G.; Nellore, A.; Penn, R. L.; Searson, P.C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1734.
 - [6] Kavan, L.; Gratzel, M. *Electrochimica Acta*, **1995**. *40*, 643.
 - [7] Bach, U.; *thèse EPFL*, **2000**.
 - [8] Krüger, J.; *thèse EPFL*, **2003**.
 - [9] O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14001.
 - [10] Sommeling, P. M.; O'Regan, B. C.; Haswell, R. R.; Smit, H. J. P.; Bakker, N. J.; Smits, J. J. T.; Kroon, J. M.; van Roosmalen, J. A. M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19191.
 - [11] Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Willis, R. L.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 538.
 - [12] Howie, W. H.; Harris, J. E.; Jennings, J. R.; Peter, L. M. *Sol. Energy Mater. and Sol. Cells* **2007**, *91*, 424.
 - [13] Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13144.
 - [14] Ravirajan, P.; Haque, S. A.; Poplavskyy, D.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J. *Thin Solid Films* **2004**, 451-452, 624.
 - [15] Han, H.W.; Bach, U.; Cheng, Y.B.; Caruso, R.A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 213510.

- [16] Blackstock, J. J.; Donley, C. L.; Strickle, W. F.; Ohlberg, D. A. A.; Yang, J. J.; Stewart, D. R.; Williams, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4041.
- [17] Coakley, K. M.; Liu, Y.; McGehee, M. D.; Frindell, K. L.; Stucky, G. D. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 301.
- [18] Snaith, H. J.; Humphry-Baker, R.; Chen, P.; Cesar, I.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nanotechnology* **2008**, 19, 424003.
- [19] Ding, I. K.; Trétreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M.D. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 2431.
- [20] Dehaudt, J.; Beouch, L.; Peralta, S.; Plesse, C.; Aubert, P. H.; Chevrot, C.; Goubard, F. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 1876.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le développement des dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés « tout solide » (ssDSSC), utilisant des verres moléculaires comme conducteurs de trous (nommés HTM), reste encore très limité du fait du rendement de conversion modeste (6%). Il est donc nécessaire de trouver des alternatives permettant soit d'améliorer les caractéristiques des cellules déjà décrites dans la littérature, soit d'élaborer de nouveaux matériaux transporteurs de trous susceptibles d'accroître le rendement photovoltaïque. C'est ce second aspect que nous avons développé dans cette thèse.

Pour répondre à cet objectif, le projet de recherche s'est décomposé en quatre parties : la synthèse de nouvelles molécules π -conjuguées (matériau transporteur de trous), la caractérisation de ces molécules, l'étude théorique en utilisant la modélisation moléculaire et l'intégration de ces molécules dans un dispositif photovoltaïque hybride. Cette dernière partie a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec MINACOM-Xlim à l'université de Limoges.

Pour élaborer des matériaux transporteurs de trous dans les dispositifs ssDSSCs, nous avons utilisé une structure chimique à base d'un cœur triphénylamine porteur de branches constituées de motifs thiophènes et thiéno[3,2-*b*]thiophènes. Deux séries de molécules π -conjuguées ont été synthétisées : la première sans chaîne alkyle et la seconde avec une chaîne nonyle fixée sur le motif thiénothiophène pour augmenter la solubilité en milieu organique.

La première série de molécules synthétisées est constituée de deux composés π -conjugués non-alkylés : la tris(4-(thiéno[3,2-*b*]thiophén-2-yl)phényl)amine **1** (nommée TPA-TTh) et la tris(4-(5-(thiéno[3,2-*b*]thiophén-2-yl) thiophén-2-yl)phényl)amine **2** (nommée TPA-Th-TTh). Ces deux molécules se différencient par la conjugaison du système π (ajout d'un motif thiophène à la molécule **1**).

Les composés **1** et **2** ont été synthétisés par un couplage de Stille avec des rendements globaux de 18% à 21% (pour huit et dix étapes respectivement). Néanmoins, ils présentent une faible solubilité dans les solvants organiques usuels tels que le

dichlorométhane, le chloroforme, le chlorobenzène.... Ce défaut de solubilité est lié à la rigidité du système conjugué favorisant le π -stacking.

Pour augmenter la solubilité des molécules et faciliter leur utilisation dans les cellules photovoltaïques hybrides, nous avons fixé une chaîne nonyle sur le thiéno[3,2-*b*]thiophène. Ainsi, une deuxième série de cinq molécules à base de triphénylamine a été synthétisée. Elle est constituée de la tris(4-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-2-yl)phényl)amine **M1**, la tris(4-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)phényl)amine **M2**, la tris(4-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine **M3**, la tris(4-(5-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine **M4** et la tris(4-(5-(3-nonyl-2-(thiophène-2-yl)thiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine **M5**.

La molécule **M1** a été synthétisée par un couplage de Suzuki avec 12% de rendement global pour sept étapes. Les autres molécules ont été obtenues par un couplage de Stille avec des rendements globaux respectivement de 37% (**M2**), 19% (**M3**), 11% (**M4**) et 17% (**M5**) pour six à dix étapes. L'étude des propriétés physico-chimiques des dérivés **M1** à **M5** a ensuite été effectuée.

Pour les composés alkylés **M1** à **M5**, la stabilité thermique est accrue par rapport à **1** et **2** car leur température de décomposition sous air est supérieure à 340°C. La température de transition vitreuse (T_g) est comprise entre -3°C et 57°C pour les composés **M1** à **M5**. Les molécules **M4** et **M5** présentent des T_g supérieures à la température ambiante (52°C et 57°C respectivement) ce qui correspond à des propriétés d'un verre moléculaire.

Les courbes d'absorption UV-Visible effectuées en solution dans le chloroforme et en dépôt solide (film) présentent des maxima d'absorption caractérisés par un déplacement bathochrome de **M1** à **M5** conformément à l'accroissement de la longueur de conjugaison des groupements π -conjugués. Les coefficients d'extinction molaire évoluent de 63000 à 131000 L.mol⁻¹.cm⁻¹ respectivement de **M1** à **M5**. En film, le composé **M4** possède un maximum d'absorption sensiblement plus élevé que celui de **M5**, ce qui est lié à un meilleur recouvrement orbitalaire favorisé par l'ordre de l'enchaînement des deux noyaux thiophènes (vs enchaînement thiophène-thiénothiophène pour le **M5**). Il est intéressant de noter que la courbe d'absorption du colorant **D102** ne présente pas de recouvrement avec celles des composés **M1** à **M3** (absence d'effet écran). Par contre, un effet écran modéré existe pour les molécules **M4** et **M5**.

Le gap optique E_g^{opt} en film diminue également de **M1** à **M5** (respectivement de 2,87eV à 2,41eV). Il est toujours inférieur au E_g^{opt} en solution (respectivement de 2,99eV à 2,53eV) traduisant ainsi une meilleure organisation des motifs à l'état solide ce qui devrait favoriser le transport des charges.

Les caractérisations par voltampérométrie cyclique ont permis d'accéder au gap électrochimique compris allant de 3,26eV à 2,60eV dans l'ordre **M1-M2-M3-M5-M4**. Elles ont aussi démontré que les niveaux énergétiques, surtout ceux de la HOMO (compris entre -5,38eV et -5,13eV respectivement dans l'ordre **M1-M2-M3-M5-M4**), semblent bien adaptés pour une utilisation photovoltaïque. Ceux de la LUMO varient entre -2,12eV et -2,53 eV (toujours dans le même ordre que précédemment).

Les mesures de mobilité de trous ont également été effectuées en utilisant la méthode du régime limité par la charge d'espace (SCLC). Si ces valeurs sont pour **M1**, **M2** et **M3** supérieures (de 10^{-5} à $5.10^{-3} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$) à celle du spiro-OMeTAD considéré comme le composé de référence ($1.10^{-4} \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$), nous avons obtenu entre 0,1 et $1 \text{ cm}^2.V^{-1}.s^{-1}$ pour **M5**. Cette valeur particulièrement élevée fait de **M5** un composé prometteur pour une application photovoltaïque. Aucune mesure n'a pu être effectuée pour **M4** car nous n'avons pas pu éviter les nombreuses craquelures présentes dans le film de ce composé.

L'approche théorique par la modélisation moléculaire a également été réalisée. Elle a permis dans un premier temps de visualiser l'agencement des molécules dans l'espace. Dans un second temps, elle a donné une idée des niveaux énergétiques théoriques des molécules, leurs gaps optiques théoriques ainsi que leurs valeurs de mobilité de charges. Deux méthodes théoriques hybrides ont été utilisées : la B3LYP et la M05-2X. Ces deux méthodes conduisent à des tendances identiques montrant une augmentation (diminution) du niveau de la HOMO (LUMO) en allant de **M1** à **M5**. La fonctionnelle B3LYP a donné la meilleure corrélation avec les mesures expérimentales (données optiques ou issues de la voltampérométrie cyclique).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés théoriques de transport de trous pour les composés **M1** à **M5**. Nous avons obtenu les valeurs de λ_i et λ_s pour les cinq composés. Ces dernières nous ont permis d'estimer les valeurs de k_{HT} en fixant quelques paramètres (ϵ_s ; ϵ_{op} ; t). Les valeurs de k_{HT} ($1,6$ et $1,9.10^{11} \text{ s}^{-1}$) obtenues respectivement pour

M4 et **M5** et λ_i (0,150 et 0,173eV) suggèrent que les propriétés de transfert de trous de ces deux composés semblent les plus prometteuses.

Si les tests préliminaires réalisés avec les composés **M1** à **M4** n'ont pas conduit à de bonnes performances en cellule photovoltaïque (FTO/TiO₂/HTM/Au) ceux effectués avec la molécule **M5** ont donné des résultats encourageants. Ainsi, après un recuit de la cellule (60°C, 15 minutes) avant le dépôt de la cathode (or) un rendement de 0,5% a été obtenu. Ce rendement reste inchangé après conservation de la cellule initiale à l'air. Ces résultats sont d'autant plus encourageants que l'optimisation du traitement reste à effectuer.

La mesure du taux de remplissage (réalisée par analyse thermogravimétrique) de la molécule **M5** dans les pores de dioxyde de titane conduit à des valeurs comprises entre 62 à 83% alors que celui du spiro-OMeTAD dans les mêmes conditions est seulement de 37% (dans la littérature le taux de remplissage du spiro-OMeTAD varie de 55 à 65%).

L'utilisation du composé **M5** dans les cellules photovoltaïques offre donc des perspectives intéressantes. L'amélioration des caractéristiques photovoltaïques nécessite en priorité l'optimisation des cellules utilisant le **M5** en faisant varier les paramètres comme la concentration de la solution du **M5**, le recuit, le dopage des verres, l'épaisseur de la couche de dioxyde de titane poreux. Des tests de vieillissement en conditions extrêmes (taux d'humidité, à 80°C, sous illumination) permettraient de déterminer l'efficacité de ce verre moléculaire en fonction du temps.

La synthèse d'autres molécules a également été entreprise en remplaçant la chaîne nonyle (C₉H₁₉) par un groupement hexyle (C₆H₁₃). Toutefois, nous n'avons pas pu aller jusqu'à son intégration dans les cellules hybrides. Nous avons vérifié que la T_g était augmentée ce qui est susceptible d'accroître le taux de remplissage dans TiO₂ ainsi que les caractéristiques des cellules photovoltaïques.

La synthèse de colorants organiques fixés sur une triphénylamine pourrait également se révéler intéressante. Une autre approche consisterait à ajouter des groupements électrodonneurs comme le groupement méthoxy (OMe) à la place de la chaîne nonyle de la molécule **M5**.

Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE	204
I INSTRUMENTATIONS.....	204
I.1 TECHNIQUES CHROMATOGRAPHIQUES.....	204
I.2 TECHNIQUES SPECTROSCOPIQUES	204
I.3 TECHNIQUES THERMIQUES	205
I.4 AUTRES TECHNIQUES	206
II REACTIFS.....	207
III SYNTHÈSE DES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS À BASE DE TPA/TH/TTH(C₉H₁₉)	209
IV SYNTHÈSE DES MOLECULES FINALES (1) ET (2) SANS CHAÎNE ALKYLE.....	224
V SYNTHÈSE DES MOLECULES FINALES (M1-M5) AVEC CHAÎNE ALKYLE (C₉H₁₉).....	226
VI SYNTHÈSES DES DIFFÉRENTS COMPOSANTS D'UN DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE.....	234
VII CONCEPTION D'UN DISPOSITIF PHOTOVOLTAÏQUE HYBRIDE SENSIBILISÉ.....	235
VIII PRÉPARATION DES CELLULES POUR L'ÉTUDE DU REMPLISSAGE	237
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	239
ANNEXE : SPECTRE D'ABSORPTION THÉORIQUE POUR M1, M3, M4	241

Partie expérimentale

I Instrumentations

Cette partie est consacrée aux différentes techniques expérimentales utilisées.

I.1 Techniques chromatographiques

➤ **Chromatographie sur couche mince (CCM) :**

Les analyses CCM sont effectuées sur un support en aluminium recouvert de gel de silice 60 F254 Merck. La détection se fait sous UV (254 nm, 365 nm).

➤ **Chromatographie sur colonne :**

Les colonnes chromatographiques sont réalisées sur gel de silice 60Å (40-63 µm) Merck.

I.2 Techniques spectroscopiques

➤ **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C sont enregistrés sur un spectromètre Brücker DPX-250 FT-NMR. Les spectres RMN ^1H sont calibrés à 7,29 ppm avec le chloroforme deutéré CDCl_3 ; 2,50 ppm avec le diméthylsulfoxyde deutéré DMSO- d_6 (250MHz). Les spectres RMN ^{13}C sont calibrés à 77,7 ppm avec le chloroforme (63MHz) et à 39,5 ppm avec le DMSO- d_6 .

➤ **Spectroscopie d'absorption UV-Visible :**

La spectroscopie d'absorption est utilisée pour caractériser la densité optique des molécules synthétisées. Les spectres d'absorption en solution (CHCl_3) et en dépôt solide (film) sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO (V-570) UV-Vis-NIR.

➤ **Spectroscopie FTIR :**

Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectromètre ATR Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR.

➤ **Spectroscopie de Masse Haute Résolution (HRMS) :**

Les échantillons sont passés à l'aide d'un spectromètre de masse Brücker MicrO-ToF-Q II (ESI) composé de deux quadrupôles et d'un analyseur orthogonal à temps de vol et équipé de sources électrospray et APCI. Les solvants utilisés sont du CH_2Cl_2 pur ou $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{COCH}_3$ avec différentes proportions. La tension d'accélération des ions est de 4-5 kV.

La détermination des masses précises est réalisée par calibration du TOF en utilisant les ions des clusters du formate de sodium (pour des $m/z < 1500$) ou les ions du tuning-mix (pour des $m/z < 3000$) comme référence externe et par l'application d'une lockmass sur un ion connu (phtalate ou autre) comme référence interne si nécessaire. La précision obtenue est inférieure à 3 ppm. La masse de l'électron est prise en considération. Les spectres MS/MS sont obtenus à l'aide du second analyseur à temps de vol (TOF) en prenant l'argon comme gaz de collision.

I.3 Techniques Thermiques

➤ **Analyse Thermogravimétrique (ATG) :**

L'analyse thermogravimétrique est réalisée sous flux d'argon à une vitesse de balayage de $20^\circ\text{C} / \text{min}$ jusqu'à 600°C avec un TA Instrument TGA Q50. Les températures de dégradation ont été mesurées à 5% de perte de poids. La figure suivante représente une courbe caractéristique d'une ATG pour un composé donné :

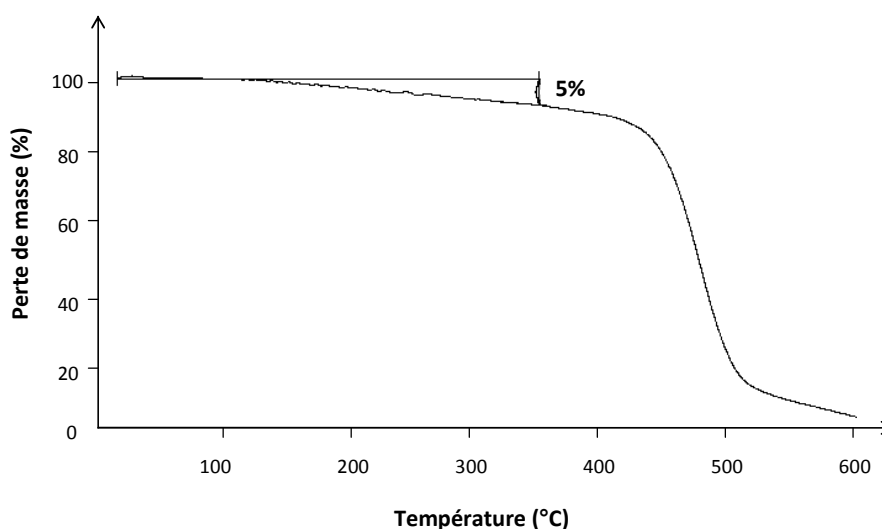


Figure : Spectres d'analyse thermogravimétrique (ATG) d'un composé donné.

La stabilité thermique d'un échantillon peut donc être caractérisée par la température à laquelle cet échantillon perd 5% de sa masse initiale.

➤ **Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :**

Les mesures effectuées pour les molécules synthétisées sont réalisées en utilisant un calorimètre TA Instrument Q100, calibré avec de l'indium avec une rampe de 20°C / min sous argon. Toutes les mesures de la T_g sont prises au 2^{ème} passage.

I.4 Autres techniques

➤ **Analyse élémentaire :**

Microanalyseur Flash EA1112 C, H, N, S / O Thermo Electron permettant l'analyse centésimale des 4 éléments : carbone, hydrogène, azote et soufre sur des quantités inférieures au milligramme.

➤ **Point de fusion :**

Les points de fusion des solides synthétisés sont mesurés à l'aide d'un Büchi B-545. Les composés solides qui ne présentent pas un point de fusion (ni de phénomènes de cristallisations) sont amorphes.

➤ **Voltampérométrie cyclique :**

L'ensemble des analyses électrochimiques est réalisé en boîte à gants avec un appareil EG&G Potentiostat/Galvanostat modèle 273A de chez Princeton Applied Research piloté par un logiciel de contrôle et de mesure EG&G.

Les mesures sont réalisées dans une cellule électrochimique comportant trois électrodes : une électrode de travail (électrode tournante à carbone vitreux), une contre électrode de platine et une électrode de référence (fil d'argent). L'électrolyte est une solution de tétrabutylammonium perchlorate (Bu_4ClNO_4) à 0,1 M dans l'acétonitrile. Les composés sont déposés en solution dans le THF anhydre sur l'électrode de travail puis le solvant est évaporé jusqu'à la formation de film.

➤ **Dépôt à la tournette :**

Le dépôt des couches électroactives telles que le dioxyde de titane poreux et les matériaux transporteurs de trous est facile à mettre en œuvre grâce à la tournette (technique du spin-coating avec un modèle P6700 de SCS). Cette méthode sert à déposer un produit souhaité par centrifugation : une goutte de solution contenant le produit est déposée au centre du substrat maintenu par aspiration. La mise en rotation de l'échantillon permet d'étaler le produit de manière homogène sur toute la surface du substrat. Cette dernière phase s'accompagne de l'évaporation du solvant et de l'éjection de l'excédent de solution dans l'enceinte de l'appareil.

➤ **Profilomètre :**

Cet appareil sert à mesurer l'épaisseur des couches déposées sur une cellule photovoltaïque. Les épaisseurs sont mesurées avec un profilomètre de type Dektak IIA.

➤ **Caractéristiques photovoltaïques :**

Les mesures J(V) sont effectuées à l'air. La cellule est reliée à un appareil Keithley 2400 pilotée par un ordinateur et un simulateur solaire (Atlas Solarconstant 575PV) sous illumination AM1,5 (100 mW/cm^2).

II Réactifs

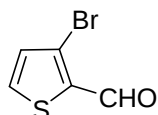
Les réactifs proviennent de chez Aldrich et Fischer scientifique avec un degré de purification variable entre 96% et 99%. Les solvants proviennent de chez Fischer scientifique et VWR. Ils sont de qualité analytique ou HPLC. Le THF et le toluène sont distillés sur un mélange de sodium métallique et de benzophénone sous argon juste avant utilisation. Le DMF et le CH_2Cl_2 sont distillés sur CaCl_2 avant utilisation.

Modes opératoires :

**Synthèse des molécules π -conjuguées à base de
TPA/Th/TTh(C₉H₁₉)**

III Synthèse des intermédiaires réactionnels à base de TPA/Th/TTh(C₉H₁₉)

3-Bromothiophène-2-carbaldéhyde (**4**) d'après [1]



Formule Chimique : C₅H₃BrOS
Masse Molaire : 191,05 g.mol⁻¹

A une solution de 3-bromothiophène **3** (5 g ; 30,67 mmol ; 1 équiv.) dans 70 mL de THF à 0°C et sous argon, est ajouté goutte à goutte le diisopropylamidure de lithium (LDA) (2 M ; 15,33 mL ; 30,67 mmol ; 1 équiv.) puis le milieu réactionnel est agité 30 minutes à 0°C (solution jaunâtre). La *N*-formylpipéridine (3,80 mL ; 30,67 mmol ; 1 équiv.) est ensuite ajoutée. Le mélange est laissé sous agitation 4h à 0°C puis traité avec 50 mL d'une solution du chlorure d'ammonium (NH₄Cl) à 20% et extrait avec 40 mL d'Et₂O. La phase aqueuse est extraite avec de l'Et₂O (3 x 40 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (3 x 30 mL), séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec comme éluant : éther de pétrole (EP) (100%) puis un mélange de EP/AcOEt (80/20) pour donner, après évaporation du solvant, un liquide jaune-orangé (m = 4,70 g ; Rdt = 80%).

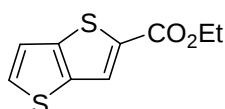
R_f = 0,84 [EP/AcOEt (80/20)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7,12 (d ; J = 5,0 Hz ; 1H) ; 7,69 (d ; J = 5,0 Hz ; 1H) ; 9,92 (s ; 1H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 120,7 ; 132,4 ; 138,2 ; 138,7 ; 183,5.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 2852 ; 1727 ; 1496 ; 1415 ; 1371 ; 1342 ; 1209 ; 1159 ; 1086 ; 886 ; 731 ; 685.

Ethyl-thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-carboxylate (**5**) d'après [1]



Formule Chimique : C₉H₈O₂S₂
Masse Molaire : 212,29 g.mol⁻¹

A une solution de thioglycolate d'éthyle ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$; 2,20 mL; 20,5 mmol; 1 équiv.) dans 40 mL de DMF, est ajouté du K_2CO_3 (3,70 g; 26,87 mmol; 1,34 équiv.) à température ambiante. Le mélange est agité 20 minutes puis le 3-bromothiophène-2-carbaldéhyde **4** (3,83 g; 20,05 mmol; 1 équiv.) est ajouté goutte à goutte. Le mélange est agité 72h à température ambiante (solution orange). Le milieu réactionnel est ensuite lavé avec 20 mL d'eau puis extrait avec de l'AcOEt (3 x 30 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (3 x 40 mL) afin d'éliminer le maximum de DMF, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (EP/AcOEt : 90/10) pour donner, après évaporation du solvant, un liquide jaune ($m = 3,44\text{g}$; Rdt = 81%).

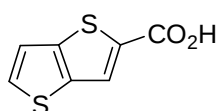
$R_f = 0,75$ [EP/AcOEt (90/10)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,35 (t; $J = 7,0$ Hz; 3H); 4,37 (q; $J = 7,0$ Hz; 2H); 7,16 (d; $J = 5,0$ Hz; 1H); 7,30 (d; $J = 5,0$ Hz; 1H); 7,78 (s; 1H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,2; 59,1; 121,5; 122,7; 125,6; 128,1; 133,6; 134,4; 161,1.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3091,07; 1745; 1505; 1366; 1329; 1278; 1236; 1160; 1093; 752.

Acide thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-carboxylique (**6**) d'après [1]



Formule Chimique : $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$
Masse Molaire : $184,24 \text{ g.mol}^{-1}$

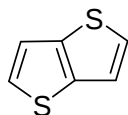
A une solution d'éthyl-thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-carboxylate **5** (1,23 g; 5,80 mmol; 1 équiv.) dans 15 mL d'EtOH est ajoutée une solution de NaOH dans 5 mL d'EtOH (0,48 g; 12,05 mmol; 2,08 équiv.). Le mélange est porté à reflux pendant 15 minutes puis agité 2h à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec 30 mL d'eau et extrait avec du Et_2O (3 x 40 mL). Les phases aqueuses sont acidifiées à $\text{pH} = 1$ afin de précipiter le produit souhaité qui, une fois filtré sur Büchner, donnera un solide blanc ($m = 1,06 \text{ g}$; Rdt = 99%; Pf = 222°C).

RMN ^1H (250 MHz, DMSO) δ (ppm) : 7,21 (d; $J = 5,0$ Hz; 1H); 7,44 (d; $J = 5,0$ Hz; 1H); 7,96 (s; 1H).

RMN ^{13}C (63 MHz, DMSO) δ (ppm) : 121,1 ; 122,1 ; 126,9 ; 128,2 ; 133,8 ; 134,6 ; 163,1.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3350 ; 1659 ; 1503 ; 1405 ; 1351 ; 1324 ; 1300 ; 1190 ; 910 ; 713 ; 664.

Thiéno-[3,2-*b*]-thiophène (7) d'après [1]



Formule Chimique : $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$
Masse Molaire : $140,23 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution de l'acide thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-carboxylique **6** (1 g ; 5,43 mmol ; 1 équiv.) dans 10 mL de quinoléine est ajouté du cuivre en poudre (0,21 g ; 3,26 mmol ; 0,6 équiv.). Le mélange est chauffé 4h à 180°C (solution noire). Le milieu réactionnel est ensuite traité avec 20 mL d'eau et extrait avec 15 mL d'AcOEt. La phase aqueuse est extraite avec de l'AcOEt (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution d'HCl à 1N (2 x 20 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (EP 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un solide blanc **7** ($m = 0,55 \text{ g}$; Rdt = 72% ; Pf = 55°C).

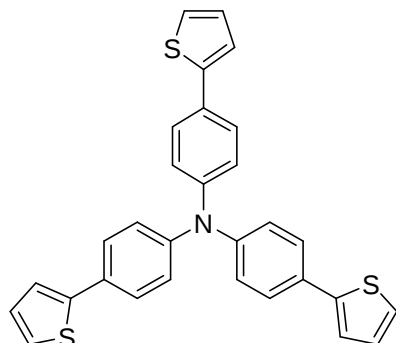
Rf = 0,65 [EP (100%)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7,20 (d ; $J = 5,0 \text{ Hz}$; 2H) ; 7,35 (d ; $J = 5,0 \text{ Hz}$; 2H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 120,6 ; 126,1 ; 143,7.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3099 ; 3085 ; 1442 ; 1349 ; 1190 ; 1099 ; 918 ; 880 ; 781 ; 673.

Tris(4-(thiophèn-2-yl)phényl)amine (10) d'après [2]



Formule Chimique : $\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NS}_3$
Masse Molaire : $491,70 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution de la tris(4-bromophényl)amine **8** (1 g ; 2,07 mmol) dans 100 mL de toluène, sont ajoutés du 2-(tributylstannyl)thiophène **9** (2,97 mL ; 9,34 mmol ; 4,5 équiv.) et

du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (48 mg, 2%). Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant une nuit. Après, la solution est traitée avec une solution saturée de NaCl (3 x 30 mL) et de l'eau (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit est obtenu par précipitation avec EP (50 mL) pour donner, après filtration sur fritté, un solide jaune ($m = 0,75 \text{ g}$; $\text{Rdt} = 73\%$; $\text{Pf} = 139^\circ\text{C}$).

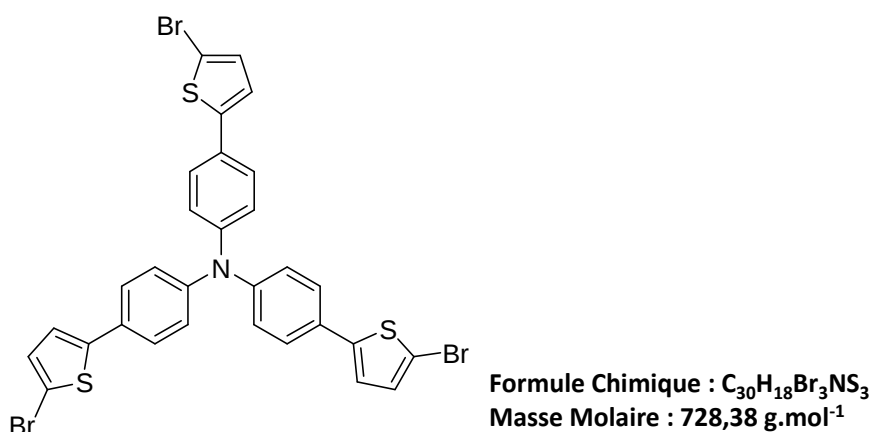
$\text{Rf} = 0,75$ [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (50 / 50)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7,08 (dd ; $J = 3,75$; 5 Hz ; 3H) ; 7,10 (d ; $J = 8$ Hz ; 6H) ; 7,20 (m ; 6H) ; 7,50 (d ; $J = 8$ Hz ; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 122,9 ; 124,7 ; 127,3 ; 128,5 ; 129,6 ; 144,5 ; 146,9.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3089 ; 2972 ; 2858 ; 1600 ; 1531 ; 1492 ; 1323 ; 1276 ; 817 ; 690.

Tris (4-(5-bromothiophèn-2-yl) phényl)amine (11) d'après [3]



A une solution de tris(4-(thiophèn-2-yl)phényl)amine **10** (1 g ; 2 mmol) dans 10 mL de DMF, est ajoutée NBS (1,1 g ; 6,1 mmol ; 3 équiv.) à 0°C . Le mélange est agité 30 minutes à cette température puis 2h à température ambiante. Le milieu réactionnel est hydrolysé avec de l'eau (35 mL) avant d'ajouter 40 mL de CH_2Cl_2 . Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution de KOH à 1M (40 mL), de l'eau (2 x 35 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice « Flash » (cyclohexane / CH_2Cl_2 50 / 50) pour donner un solide jaune ($m = 1,08 \text{ g}$; $\text{Rdt} = 73\%$; $\text{Pf} = 107^\circ\text{C}$).

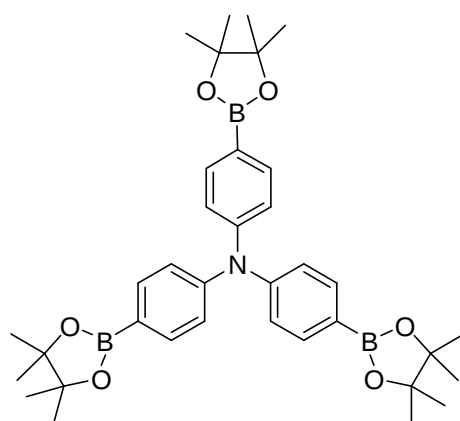
$\text{Rf} = 0,85$ [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (50 / 50)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6,98 (m ; 6H) ; 7,11 (d ; $J = 8,5$ Hz ; 6H) ; 7,10 (d ; $J = 3,9$ Hz ; 6H) ; 7,41 (d ; $J = 8,5$; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 111,2 ; 123,1 ; 124,7 ; 128,9 ; 129,1 ; 131,3 ; 145,8 ; 147,0.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3003 ; 1718 ; 1592 ; 1495 ; 1342,75 ; 1316 ; 1264 ; 975 ; 784 ; 657.

Tris{4-(4,4,5,5-tétraméthyl[1,3,2]dioxaborolane)phényl}amine (12) d'après [4]



Formule Chimique : $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{B}_3\text{NO}_6$
Masse Molaire : 623,20 g.mol $^{-1}$

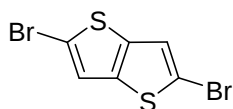
A une solution, sous argon, de la tris(4-bromophényl)amine **8** (1 g ; 2,07 mmol ; 1 équiv.) dans 40 ml de THF, est ajouté du *n*-BuLi (1,6 M ; 4,28 mL ; 6,85 mmol ; 3,3 équiv.) à -78°C . Le mélange est agité pendant 1h puis de la 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-[1,3,2]-dioxaborolane (2,54 mL ; 12,45 mmol, 6 équiv.) est ajoutée. La réaction est ensuite agitée à température ambiante pendant 12h (solution verte). Le solvant est évaporé puis la phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit précipite dans 15 mL d'éthanol avant de le laisser une nuit à -18°C pour donner, après filtration sur fritté, un solide blanc ($m = 0,71$ g ; Rdt = 55%, Pf = 334°C).

Rf = 0,55 [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (70 / 30)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,34 (s ; 36H) ; 7,07 (d ; $J = 8,5$ Hz ; 6H) ; 7,69 (d ; $J = 8,5$ Hz ; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 21,9 ; 83,7 ; 123,5 ; 135,9 ; 147,8.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2969 ; 1593 ; 1451 ; 1317 ; 1281 ; 1266 ; 1139 ; 1087 ; 857 ; 655.

2,5-Dibromothiéno-[3,2-*b*]-thiophène (14-Br)

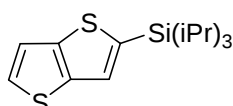
Formule Chimique : $C_6H_2Br_2S_2$
 Masse Molaire : 298,02 g.mol⁻¹

A une solution d'acide thiéno-[3,2-*b*]-thiophène **7** (1 g ; 7,13 mmol ; 1 équiv.) dans 40 mL d'un mélange AcOH glacial / $CHCl_3$ (1 : 2) est ajoutée de la NBS (2,54 g ; 14,26 mmol ; 2 équiv.). Le mélange est agité 6h à température ambiante (solution jaune). Le milieu réactionnel est hydrolysé avec de l'eau (30 mL) avant d'ajouter 40 mL de AcOEt. Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution de KOH à 1M (35 mL), de l'eau (2 x 30 mL), séchées sur $MgSO_4$, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (EP 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un liquide transparent **7** (m = 1,83 g ; Rdt = 86%).

Rf = 0,85 [EP (100%)].

RMN ¹H (250 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7,20 (s ; 2H).

RMN ¹³C (63 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 112,5 ; 123,1 ; 131,4.

Triisopropyl(thiéno-[3,2-*b*]-thièn-2-yl)silane (15) d'après [5]

Formule Chimique : $C_{15}H_{24}S_2Si$
 Masse Molaire : 296,57 g.mol⁻¹

A une solution de thiéno-[3,2-*b*]-thiophène **7** (0,30 g ; 2,14 mmol ; 1 équiv.) dans 25 mL de THF est ajouté *n*-BuLi (1,33 mL ; 2,14 mmol ; 1 équiv.) à 0°C. Du chlorotriisopropylsilane (0,47 g ; 0,53 mL ; 2,46 mmol ; 1,15 équiv.) est ensuite ajouté goutte à goutte avant de laisser le mélange sous agitation 3h avec un retour progressif à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec 50 mL d'hexane, lavé avec de l'eau (2 x 30 mL). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur $MgSO_4$, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice flash (cyclohexane 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un solide blanc (m = 0,62 g ; Rdt = 98% ; Pf = 34°C).

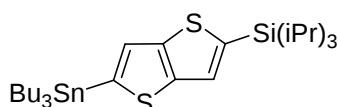
Rf = 0,75 [Cyclohexane (100%)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,14 (m ; 18H) ; 1,36 (s ; 3H) ; 7,26 (dd ; $J = 5,3$ Hz ; 0,5Hz ; 1H) ; 7,38 (d ; $J = 0,5$ Hz ; 1H) ; 7,40 (d ; $J = 5,0$ Hz ; 1H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11,8 ; 18,6 ; 119,1 ; 126,9 ; 127,9 ; 138,0 ; 141,2 ; 146,6.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3083 ; 2942 ; 2864 ; 1652 ; 1484 ; 1463 ; 1438 ; 1384 ; 1343 ; 1289 ; 1253 ; 1190 ; 1072 ; 919 ; 882 ; 763 ; 705 ; 638.

Triisopropyl(5-(tributylstannyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-yl) silane (16) d'après [5]



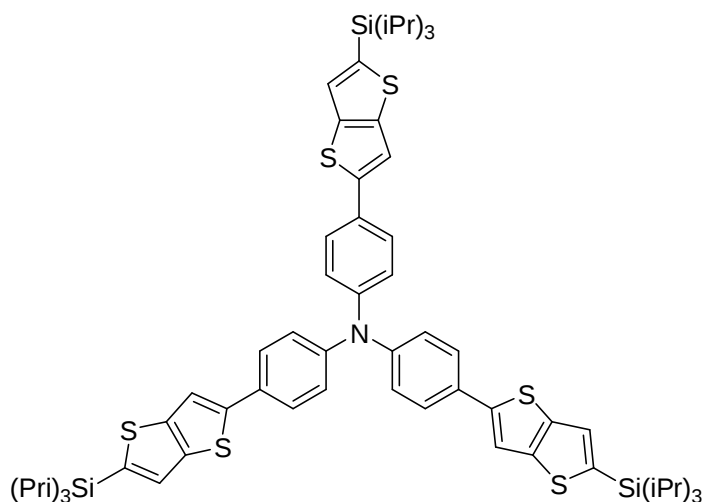
Formule Chimique : $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{SiSn}$

Masse Molaire : 585,61 g.mol⁻¹

A une solution de triisopropyl(thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-5-yl)silane **15** (0,30 g ; 1 mmol ; 1 équiv.) dans 10 mL de THF est ajouté *n*-BuLi (0,62 mL ; 1 mmol ; 1 équiv.) à 0°C avant de laisser de mélange sous agitation pendant 1h. Puis une solution de Bu_3SnCl (0,27 mL ; 1 mmol ; 1 équiv.) est ajoutée goutte à goutte avant de laisser le mélange sous agitation une nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec 50 mL d'hexane, lavé avec une solution saturée de NaCl (2 x 25 mL). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu (sans purification) est un liquide jaune qui est utilisé tel quel pour l'étape suivante.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,91 (t ; $J = 7,3$ Hz ; 9H) ; 1,16 (m ; 18H) ; 1,29 (m ; 6H) ; 1,38 (m ; 3H) ; 1,85 (m ; 12H) ; 7,24 (s ; 1H) ; 7,37 (s ; 1H).

Tris(4-(2-(triisopropylsilyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-5-yl)phényl)amine (1-Si(*i*Pr)₃)



Formule Chimique : $\text{C}_{63}\text{H}_{81}\text{NS}_6\text{Si}_3$

Masse Molaire : 1128,97 g.mol⁻¹

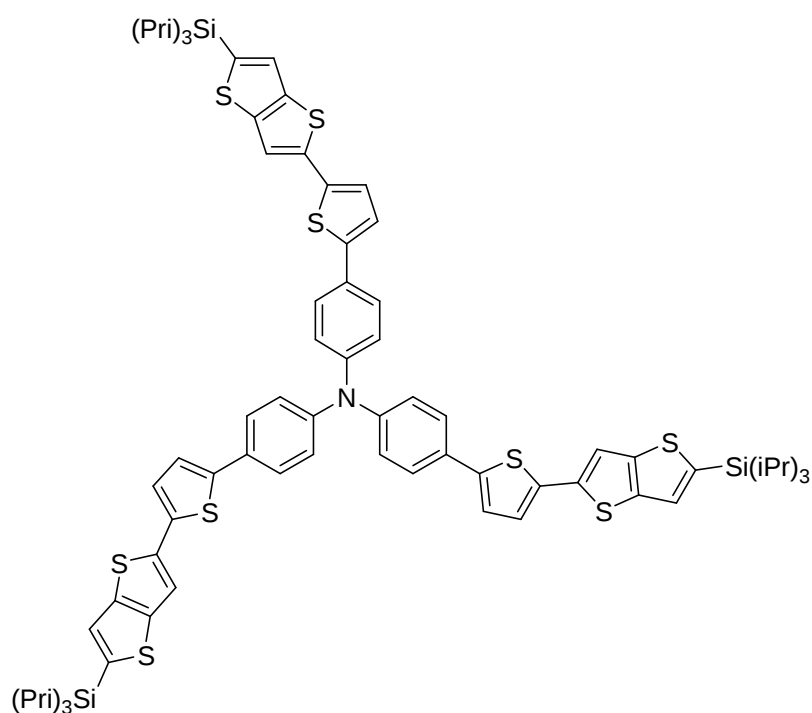
A une solution du composé **16** (4,5 équiv.) préparée préalablement sont ajoutées du tris(4-bromophényl)amine **8** (70 mg; 0,145 mmol ; 1 équiv.) et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (2 mg ; 2 mol%) dans 10 mL de toluène anhydre. Le mélange est agité une nuit à reflux. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec d'une solution saturée de NaCl (2 x 20 mL). La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Les phases organiques sont lavées avec de l'eau (2 x 20 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (cyclohexane 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un solide jaune ($m = 0,10 \text{ g}$; $\text{Rdt} = 61\%$).

$R_f = 0,25$ [Cyclohexane (100%)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,18 (m; 54H) ; 1,84 (m ; 9H) ; 7,18 (d ; $J = 8,5 \text{ Hz}$; 6H) ; 7,38 (s ; 6H) ; 7,55 (d ; $J = 8,5 \text{ Hz}$; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,6 ; 21,2 ; 120,2 ; 122,3 ; 123,4 ; 124,0 ; 127,2 ; 128,4 ; 128,9 ; 135,4 ; 138,6 ; 141,7.

Tris(4-(5-(2-(triisopropylsilyl)thiéo-[3,2-*b*]-thiophèn-5-yl)thiophèn-2-yl)phényl)amine (2-Si(*i*Pr)₃)



Formule Chimique : $\text{C}_{75}\text{H}_{87}\text{NS}_9\text{Si}_3$
Masse Molaire : $1375,34 \text{ g.mol}^{-1}$

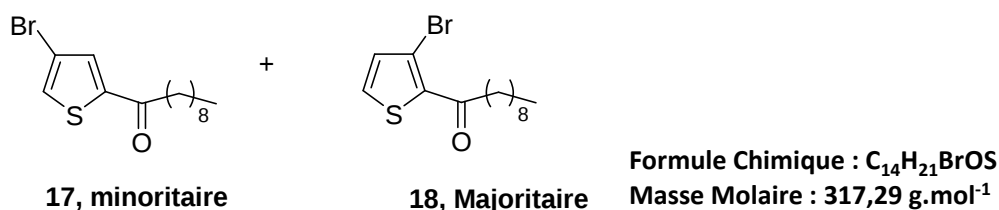
A une solution de 2-(tributylstannyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-5-yl)triisopropylsilane **16** (0,46 g ; 1 mmol ; 4,5 équiv.), préparée préalablement, est ajoutée de la tris(4-(5-bromothiophène-2-yl)phényl)amine **11** (0,16 g ; 0,22 mmol), du Pd(PPh₃)₂Cl₂ (6 mg) dans 20 mL de THF distillé. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 60h. Le solvant est évaporé, la solution est traitée avec du CHCl₃ (3 x 50 mL) et les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution d'HCl à 1N (2 x 25 mL), séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (cyclohexane / CH₂Cl₂ : 90 / 10) pour donner, après évaporation du solvant, un solide orange (m = 0,13 g ; Rdt = 41%).

Rf = 0,55 [Cyclohexane / CH₂Cl₂ (90 / 10)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 1,15 (m ; 54H) ; 1,86 (m ; 9H) ; 7,20 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H) ; 7,33 (s ; 12H) ; 7,55 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,6 ; 21,2 ; 120,2 ; 122,2 ; 123,4 ; 124,0 ; 127,2 ; 128,4 ; 128,9 ; 135,3 ; 136,9 ; 137,2 ; 138,1 ; 141,7.

1-(3-Bromothiophène-2-yl)-décan-1-one (mélange **17** et **18** (Majoritaire)) d'après [6]



A une solution de 3-bromothiophène **3** (1 g ; 6,15 mmol ; 1 équiv.) et de chlorure de decanoyle (1,27 mL ; 6,15 mmol ; 1 équiv.) dans 10 mL de CH₂Cl₂, sont ajoutées du chlorure d'aluminium (AlCl₃) (0,82 g ; 6,15 mmol ; 1 équiv.) en petites quantités. Le mélange est agité une nuit à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec 30 mL d'eau (préalablement refroidie dans un bain de glace avant de la verser très lentement) et extrait avec du CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (3 x 40 mL), séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec EP (100%) puis EP / CH₂Cl₂ : 70 / 30) pour donner, après évaporation du solvant, un mélange de deux isomères (liquide jaune) (m = 1,40 g ; Rdt = 72%) avec une proportion de 1/9 des composés **17/18**.

R_f = 0,41 [EP / CH₂Cl₂ (70 / 30)].

- Composé 17 (minoritaire)

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t ; J = 6,8 Hz ; 3H) ; 1,24 (m ; 12H) ; 1,70 (tt ; J = 7,1 ; 7,6 Hz ; 2H) ; 2,99 (t ; J = 7,6 Hz ; 2H) ; 7,53 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H) ; 7,72 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,2 ; 22,9 ; 23,6 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,9 ; 32,0 ; 111,2 ; 130,1 ; 132,7 ; 144,1 ; 193,0.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 3105 ; 2952 ; 2923 ; 2852 ; 1659 ; 1492 ; 1465 ; 1408 ; 1350 ; 1182 ; 871 ; 730.

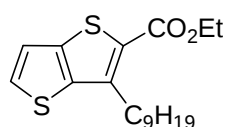
- Composé 18 (Majoritaire)

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t ; J = 6,8 Hz ; 3H) ; 1,24 (m ; 12H) ; 1,70 (tt ; J = 7,1-7,6 Hz ; 2H) ; 2,99 (t ; J = 7,6 Hz ; 2H) ; 7,12 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H) ; 7,53 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,2 ; 22,9 ; 23,6 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,9 ; 32,0 ; 116,6 ; 131,4 ; 136,9 ; 143,4 ; 193,0.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 3105 ; 2952 ; 2923 ; 2852 ; 1659 ; 1492 ; 1465 ; 1408 ; 1350 ; 1182 ; 871 ; 730.

Ethyle 3-nonylthiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-carboxylate (19) d'après [6]



Formule Chimique : C₁₈H₂₆O₂S₂
Masse Molaire : 338,53 g.mol⁻¹

A une solution de thioglycolate d'éthyl (HSCH₂CO₂Et ; 0,51 mL ; 4,67 mmol ; 1,5 équiv.) dans 10 mL de DMF, est ajouté du K₂CO₃ (0,82 g ; 5,91 mmol ; 1,9 équiv.) à température ambiante. La solution est agitée 20 minutes puis le mélange d'isomères **17** et **18** (1 g ; 3,11 mmol ; 1 équiv.) est ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel est agité 72h à température ambiante (solution marron). Il est ensuite traité : la phase aqueuse est extraite avec de l'AcOEt (3 x 20 mL) et les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice avec un éluant (EP / CH₂Cl₂ : 80 / 20) pour donner, après évaporation du solvant, une huile orange (m = 0,78 g ; Rdt = 73%).

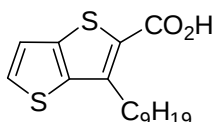
R_f = 0,75 [EP / CH₂Cl₂ (80 / 20)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t ; J = 6,8 Hz ; 3H) ; 1,25 (m ; 12H) ; 1,40 (t ; J = 7,5 Hz ; 3H) ; 1,74 (m ; 2H) ; 3,17 (t ; J = 7,6 Hz ; 2H) ; 4,36 (q ; J = 6,8 Hz ; 2H) ; 7,21 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H) ; 7,51 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,2 ; 22,5 ; 24,0 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,9 ; 31,7 ; 32,0 ; 61,2 ; 120,9 ; 126,0 ; 128,9 ; 131,4 ; 145,5 ; 149,4 ; 161,3.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 3084 ; 2954 ; 2924 ; 2853 ; 1705 ; 1514 ; 1432 ; 1366 ; 1283 ; 1250 ; 1103 ; 1023 ; 913 ; 795 ; 764 ; 723 ; 674.

Acide 3-nonylthiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2- carboxylique (20) d'après [6]



Formule Chimique : C₁₆H₂₂O₂S₂
Masse Molaire : 310,29 g.mol⁻¹

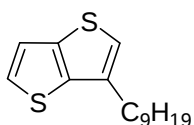
A une solution du composé **19** dans 15 mL d'EtOH est ajoutée une solution de NaOH (0,25 g ; 6,15 mmol ; 2,08 équiv.) dans 5 mL d'EtOH. Le mélange est porté à reflux pendant 4h (solution orange). Le solvant est ensuite évaporé puis le milieu réactionnel est traité avec 20 mL d'H₂O avant d'être extrait avec 20 mL d'Et₂O. Les phases aqueuses sont acidifiées à pH = 1 afin de précipiter le produit souhaité avant de le filtrer sur Büchner pour donner un solide marron (m = 0,81 g ; Rdt = 88% ; Pf = 115°C).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t ; J = 6,7 Hz ; 3H) ; 1,24 (m ; 12H) ; 1,70 (m ; 2H) ; 2,99 (t ; J = 7,5 Hz ; 2H) ; 7,12 (d ; J = 5,1 Hz ; 1H) ; 7,53 (d ; J = 5,1 Hz ; 1H) ; 13,1 (1H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,2 ; 22,5 ; 24,0 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,9 ; 31,7 ; 32,0 ; 120,9 ; 126,0 ; 128,9 ; 131,4 ; 145,5 ; 149,4 ; 163,0.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 3092 ; 2955 ; 2921 ; 2851 ; 2523 ; 1662 ; 1511 ; 1429 ; 1299 ; 1269 ; 1126 ; 911 ; 723.

3-Nonylthiéno-[3,2-*b*]-thiophène (21) d'après [6]



Formule Chimique : C₁₅H₂₂S₂
Masse Molaire : 266,47 g.mol⁻¹

A une solution d'acide 3-nonylthiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-carboxylique **20** (0,37 g ; 1,19 mmol ; 1 équiv.) dans 5 mL de quinoléine est ajouté du cuivre en poudre (0,21 g ; 3,31 mmol ; 2,77 équiv.). Le mélange est chauffé 4h à 170°C (solution noire). Le milieu réactionnel est ensuite traité avec de l'H₂O (3 x 30 mL) et extrait avec de l'AcOEt (3 x 40 mL). Puis, les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution d'HCl à 1N (2 x 20 mL), séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (EP 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un liquide jaune (m = 0,19 g ; Rdt = 60%).

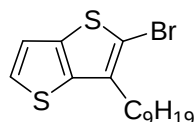
R_f = 0,81 [EP (100%)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t ; J = 6,7 Hz ; 3H) ; 1,24 (m ; 12H) ; 1,70 (m ; 2H) ; 2,99 (t ; J = 7,5 Hz ; 2H) ; 6,98 (s ; 1H) ; 7,12 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H) ; 7,53 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,2 ; 23,0 ; 28,6 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,9 ; 31,7 ; 32,1 ; 119,9 ; 121,5 ; 126,0 ; 126,5 ; 130,7 ; 138,3.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 3085 ; 2954 ; 2924 ; 2853 ; 1465 ; 1375 ; 1365 ; 1188 ; 1087 ; 905 ; 792.

2-Bromo-3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène (**22**) d'après [6]



Formule Chimique : C₁₅H₂₁BrS₂
Masse Molaire : 345,36 g.mol⁻¹

A une solution de 3-nonylthiéno-[3,2-*b*]-thiophène **21** (1 g ; 3,75 mmol ; 1 équiv.) dans 15 mL d'acide acétique glacial est ajouté du NBS (0,65 g ; 3,64 mmol ; 0,97 équiv.). Le mélange est chauffé 4h à 60°C (solution jaune). Le milieu réactionnel est ensuite traité avec 15 mL d'H₂O puis la phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 x 40 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution de NaHCO₃ (1N) (2 x 20 mL) puis une solution saturée de NaCl (2 x 15 mL). Elles sont séchées par la suite sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (cyclohexane 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un liquide jaune très clair (m = 0,77 g ; Rdt = 59%).

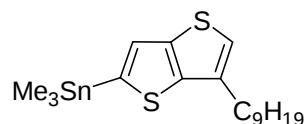
R_f = 0,82 [Cyclohexane (100%)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,89 (t ; J = 6,7 Hz ; 3H) ; 1,24 (m ; 12H) ; 1,70 (m ; 2H) ; 2,99 (t ; J = 7,5 Hz ; 2H) ; 7,12 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H) ; 7,43 (d ; J = 5,2 Hz ; 1H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,5 ; 20,4 ; 23,1 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,9 ; 31,5 ; 32,1 ; 110,7 ; 121,1 ; 123,5 ; 126,1 ; 131,8 ; 142,4.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2953 ; 2924 ; 2853 ; 1463 ; 1355 ; 1080 ; 903 ; 796 ; 710 ; 665.

Triméthyl(3-nonylthiéo-[3,2-*b*]-thiophène-5-yl)stannane (23) d'après [6]

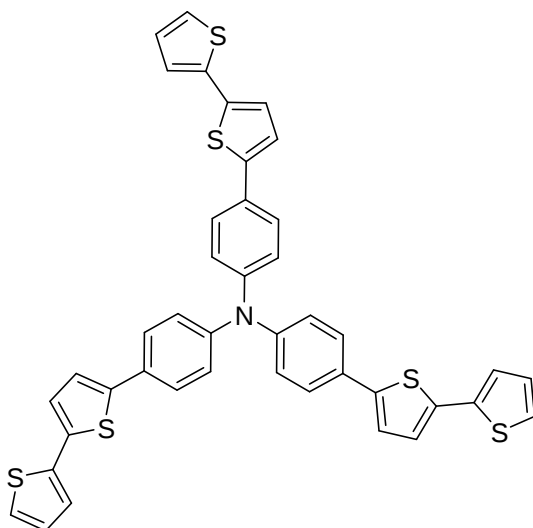


Formule Chimique : $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{Sn}$
Masse Molaire : $429,26 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution de 3-nonylthiéo[3,2-*b*]thiophène **21** (0,20 g ; 0,75 mmol ; 1 équiv.) dans 10 mL de THF est ajouté à 0°C du *n*-BuLi (1,6 M ; 0,53 mL, 0,82 mmol ; 1,1 équiv.) sous argon. Le milieu réactionnel est ensuite agité à cette température pendant 45 minutes et à température ambiante pendant 1h. Une solution de Me_3SnCl dans le THF (1 M ; 0,85 mL ; 0,82 mmol ; 1,1 équiv.) est ensuite introduite à 0°C à laquelle le mélange est laissé sous agitation pendant 45 minutes avant de passer à température ambiante pendant 2h. Ensuite, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit n'est pas purifié, il est engagé directement dans la réaction de couplage correspondante.

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,89 (m ; 12H) ; 1,24 (m ; 12H) ; 1,70 (m ; 2H) ; 2,99 (t ; J = 7,5 Hz ; 2H) ; 7,12 (s ; 1H) ; 7,43 (s ; 1H).

Tris (4-(5-(thiophène-2-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine (24) d'après [3]



Formule Chimique : $\text{C}_{42}\text{H}_{27}\text{NS}_6$
Masse Molaire : $738,07 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution de tris (4-(5-bromothiophèn-2-yl)phényl)amine **11** (0,30 g ; 0,41 mmol) dans 50 mL de toluène, sont ajoutés du 2-(tributylstannyl)thiophene **9** (0,59 mL ; 1,85 mmol ; 4,5 équiv.) et du Pd(PPh₃)₄ (9,50 mg, 2 mol%). Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant une nuit. Après, la solution est traitée avec une solution saturée de NaCl (3 x 30 mL) et de l'eau (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit est obtenu par précipitation dans EP pour donner, après filtration sur fritté, un solide jaune (m = 0,24 g ; Rdt = 79% ; Pf = 194°C).

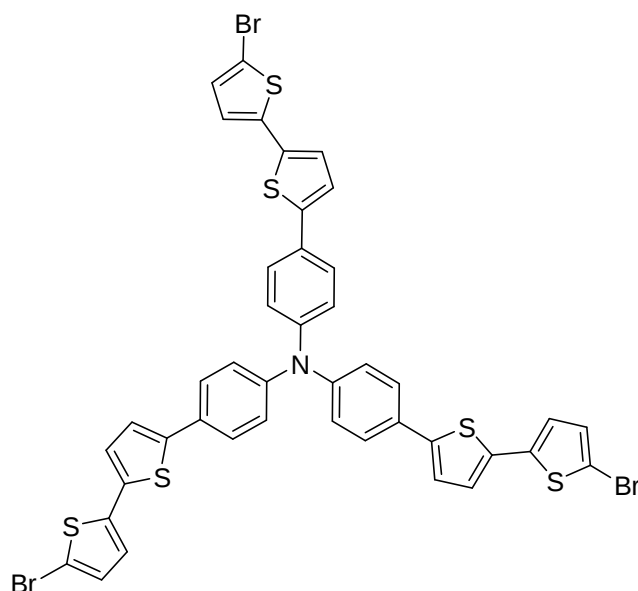
Rf = 0,71 [Cyclohexane / CH₂Cl₂ (80 / 20)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7,03 (dd ; J = 3,65 ; 5 Hz ; 3H) ; 7,15 (m ; 18H) ; 7,51 (d ; J = 8 Hz ; 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 122,9 ; 123,6 ; 124,7 ; 127,3 ; 127,7 ; 128,5 ; 130,1 ; 131,1 ; 131,2 ; 134,3 ; 144,5 ; 146,9.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 3010 ; 1725 ; 1592 ; 1560 ; 1532 ; 1475 ; 1444 ; 1342 ; 1314 ; 1264 ; 982 ; 786.

Tris(4-(5(5-bromothiophèn-2-yl)thiophèn-2-yl)phényl)amine (**25**) d'après [3]



Formule Chimique : C₄₂H₂₄Br₃NS₆
Masse Molaire : 974,75 g.mol⁻¹

A une solution contenant la molécule **11** (0,18 g ; 0,24 mmol) dans 15 mL de DMF, est ajoutée NBS (0,13 g ; 0,73 mmol ; 3 équiv.) à 0°C. Le mélange est agité 30 minutes à cette température puis 2h à température ambiante. Le milieu réactionnel est hydrolysé avec 25 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). Les phases

organiques sont rassemblées, lavées avec une solution de KOH 1M (30 mL), de l'eau (2 x 25 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice « Flash » (cyclohexane 100%) pour donner, après évaporation du solvant, un solide orange ($m = 0,16 \text{ g}$; $\text{Rdt} = 68\%$; $\text{Pf} = 159^\circ\text{C}$).

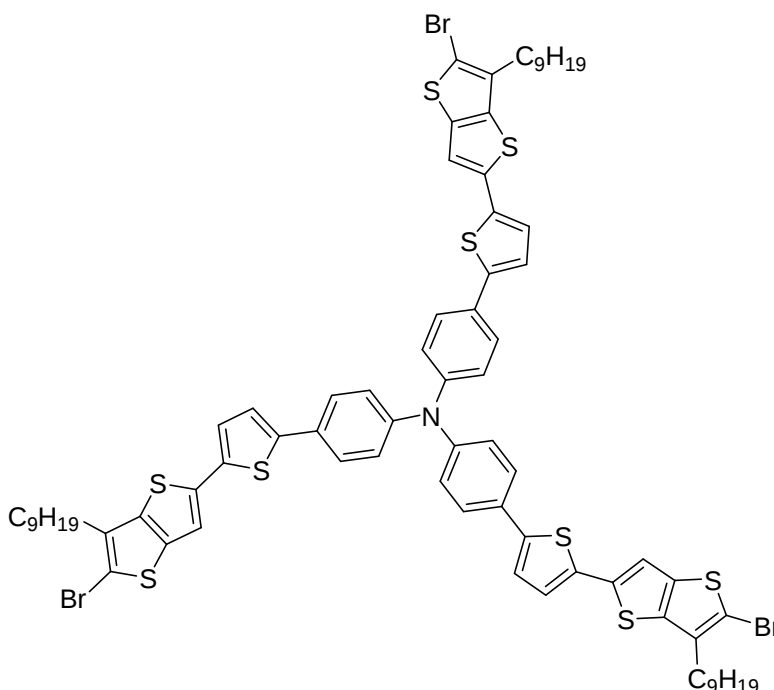
$\text{Rf} = 0,82$ [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (80 / 20)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6,93 (d ; $J = 4 \text{ Hz}$; 3H) ; 6,98 (d ; $J = 4 \text{ Hz}$; 3H) ; 7,15 (m ; 12H) ; 7,50 (d ; $J = 8,5 \text{ Hz}$; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 111,4 ; 123,6 ; 124,7 ; 127,6 ; 128,1 ; 129,3 ; 131,1 ; 132,9 ; 134,2 ; 136,3 ; 145,6 ; 147,2.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 3013 ; 1725 ; 1592 ; 1520 ; 1495 ; 1454 ; 1342 ; 1314 ; 1264 ; 975 ; 784 ; 657.

Tris(4-(5(2-bromo-3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine (26)
d'après [3]



Formule Chimique : $\text{C}_{75}\text{H}_{78}\text{Br}_3\text{NS}_9$
Masse Molaire : $1521,75 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution de la tris(4-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine **M3** (1 g ; 0,78 mmol) dans 10mL d'un mélange AcOH / CHCl_3 (1 / 2), est

ajoutée du NBS (0,42 g ; 2,33 mmol ; 3 équiv.) à 0°C. Le mélange est agité 30 minutes à cette température puis 2h à température ambiante. Le milieu réactionnel est hydrolysé avec 25 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution de KOH 1M (30 mL), de l'eau (2 x 25 mL), séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice « Flash » (cyclohexane / CH₂Cl₂ (80 / 20) pour donner, après évaporation du solvant, un solide jaune-brun (m = 1,07 g ; Rdt = 90%).

Rf = 0,55 [Cyclohexane / CH₂Cl₂ (80 / 20)].

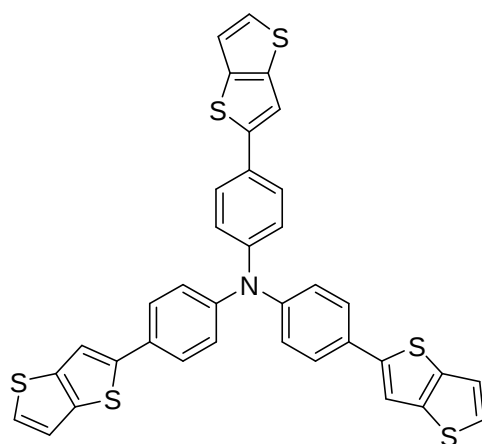
RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 0,88 (t ; J = 6,5 Hz ; 9H) ; 1,35 (m ; 36H) ; 1,72 (m ; 6H) ; 2,73 (t ; J = 7,25 Hz ; 6H) ; 7,12 (m ; 12H) ; 7,20 (s ; 3H) ; 7,46 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 14,5 ; 23,1 ; 29,2 ; 29,8 ; 30,0 ; 30,2 ; 32,3 ; 111,9 ; 116,7 ; 123,1 ; 123,6 ; 125,1 ; 125,4 ; 127,2 ; 131,8 ; 135,7 ; 138,9 ; 139,7 ; 144,2.

IR (ATR, ν (cm⁻¹)) : 2923 ; 2875 ; 1598 ; 1518 ; 1482 ; 1451 ; 1324 ; 1292 ; 1276 ; 1184 ; 829 ; 792 ; 732 ; 652 ; 613.

IV Synthèse des molécules finales (1) et (2) sans chaîne alkyle

Tris(4-thiéno-[3,2-*b*]-thiophèn-2-yl)phényl)amine (1)



Formule Chimique : C₃₆H₂₁NS₆
Masse Molaire : 659 g.mol⁻¹

A une solution de tris(4-(2-(triisopropylsilyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophèn-5-yl)phényl)amine **1'-Si(*i*Pr)₃** (0,10 g ; 88,6 μmol ; 1 équiv.) est ajoutée du TBAF (1 mL ; 1 mmol ; 11,3 équiv.) dans 8 mL de THF distillé à 0°C. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 3h. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite

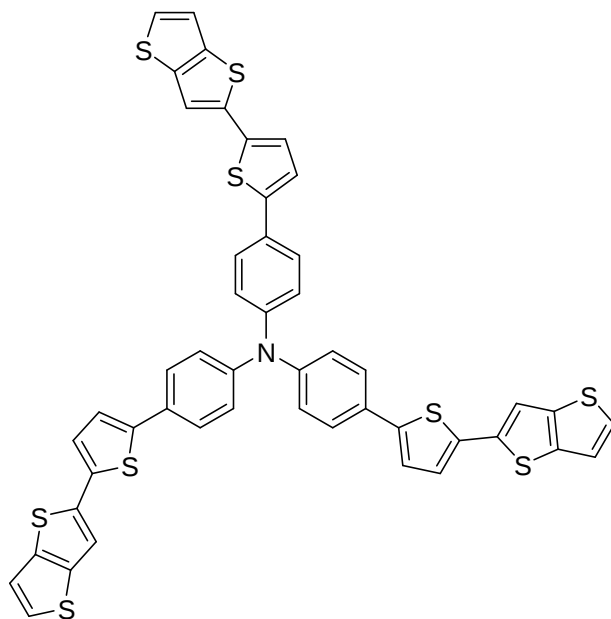
avant de traiter la solution avec du CHCl_3 (2 x 25 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (2 x 15 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit est purifié sur colonne de silice (cyclohexane / CH_2Cl_2 : 90 / 10) pour donner, après évaporation du solvant, un solide jaune ($m = 45 \text{ mg}$; $\text{Rdt} = 98\%$)

$R_f = 0,30$ [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (90 / 10)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7,16 (d ; $J = 8,5 \text{ Hz}$; 6H) ; 7,32 (m ; 9H) ; 7,56 (d ; $J = 8,5 \text{ Hz}$; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 120,2 ; 120,7 ; 122,1 ; 123,0 ; 124,0 ; 125,8 ; 128,3 ; 128,5 ; 138,8 ; 141,7.

Tris(4-(5-thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-2-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine (2)



Formule Chimique : $\text{C}_{48}\text{H}_{27}\text{NS}_9$
Masse Molaire : $904,96 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution de tris(4-(5-(2-(triisopropylsilyl)thiéno-[3,2-*b*]-thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine **2-Si(*i*Pr) $_3$** (0,10 g ; $72,7 \mu\text{mol}$; 1 équiv.) est ajoutée du TBAF (1mL ; $87,3 \text{ mmol}$; 12 équiv.) dans 8 mL de THF distillé à 0°C . Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant 3h. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite avant de traiter la solution avec du CHCl_3 (2 x 25 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l' H_2O (2 x 15 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice « flash »

(cyclohexane / CH₂Cl₂ : 90 / 10) pour donner, après évaporation du solvant, un solide jaune-orangé (m = 65 mg ; Rdt = 99%).

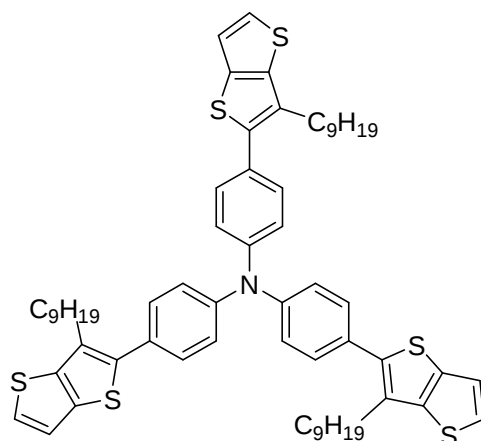
Rf = 0,20 [Cyclohexane / CH₂Cl₂ (90 / 10)].

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7,20 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H) ; 7,43 (m ; 15H) ; 7,65 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 120,2 ; 120,7 ; 122,1 ; 123,0 ; 124,0 ; 125,8 ; 128,3 ; 128,5 ; 137,1 ; 137,2 ; 138,4 ; 141,7.

V Synthèse des molécules finales (M1-M5) avec chaîne alkyle (C₉H₁₉)

Tris (4-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-2-yl)phényl)amine (M1) d'après [3]



Formule Chimique : C₆₃H₇₅NS₆
Masse Molaire : 1038,69 g.mol⁻¹

A une solution de la tris{4-(4,4,5,5-tétraméthyl-[1,3,2]-dioxaborolane)phényl}amine (0,26 g ; 0,42 mmol ; 1 équiv.) **12** dans 100 mL de THF distillé et 40 mL de K₂CO₃ (2 M) est ajouté du 2-bromo-3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène **22** (1 g ; 2,92 mmol ; 6,5 équiv.) et du Pd(PPh₃)₄ (40 mg ; 0,038 mmol ; 9 mol%). Le mélange réactionnel est porté à 80°C pendant 42h (solution noire). La phase aqueuse est extraite avec du CH₂Cl₂ (3 x 60 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (2 x 50 mL), séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (cyclohexane 100%) pour donner, après évaporation du solvant, une cire jaune (m = 0,26 g ; Rdt = 61%).

Rf = 0,30 [Cyclohexane (100%)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,91 (t ; $J = 6,5$ Hz ; 9H) ; 1,35 (m ; 36H) ; 1,72 (m ; 6H) ; 2,73 (t ; $J = 7,25$ Hz ; 6H) ; 7,28 (d ; $J = 8,5$ Hz ; 6H) ; 7,36 (m ; 6H) ; 7,45 (d ; $J = 8,5$ Hz ; 6H).

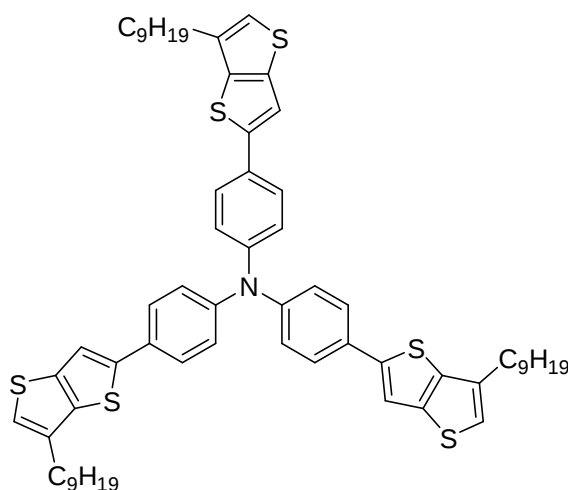
RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,6 ; 23,2 ; 29,5 ; 32,4 ; 120,2 ; 124,0 ; 125,7 ; 126,3 ; 130,7 ; 136,7 ; 139,8 ; 141,7.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2923 ; 2854 ; 1529 ; 1531 ; 1492 ; 1481 ; 1319 ; 1272 ; 1184 ; 1083 ; 906 ; 829 ; 717 ; 682.

HRMS (ESI $^+$) : m/z de $\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{NS}_6$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ calculée : 1037,4218 / trouvée : 1037,4218.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{NS}_6$ calculée : C 72,85 ; H 7,28 ; N 1,35 ; S 18,52 / trouvée : C 72,94 ; H 7,31 ; N 1,38 ; S 18,37.

Tris(4-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophèn-5-yl)phényl)amine (M2) d'après [3]



Formule Chimique : $\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{NS}_6$
Masse Molaire : 1038,69 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

A une solution de triméthyl(3-nonylthiéno-[3,2-*b*]thiophèn-5-yl)stannane **23** (4,5équiv.) préparée préalablement *in situ* sont ajoutées du tris(4-bromophényl)amine **8** (82 mg ; 0,17 mmol ; 1 équiv.) et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (3,4 mg ; 2 mol%) dans 30 mL de toluène distillé. Le mélange est agité une nuit à reflux. Le milieu réactionnel est ensuite traité avec une solution saturée de NaCl (2 x 20 mL). La phase aqueuse est extraite avec du CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec de l'eau (2 x 20 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (cyclohexane 100%) pour donner, après évaporation du solvant, une cire jaune ($m = 0,11$ g ; Rdt = 62%).

$R_f = 0,32$ [Cyclohexane (100%)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,91 (t ; J = 6,5 Hz ; 9H) ; 1,35 (m ; 36H) ; 1,72 (m ; 6H) ; 2,73 (t ; J = 7,25 Hz ; 6H) ; 6,95 (s ; 3H) ; 7,12 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H) ; 7,40 (s ; 3H) ; 7,45 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H).

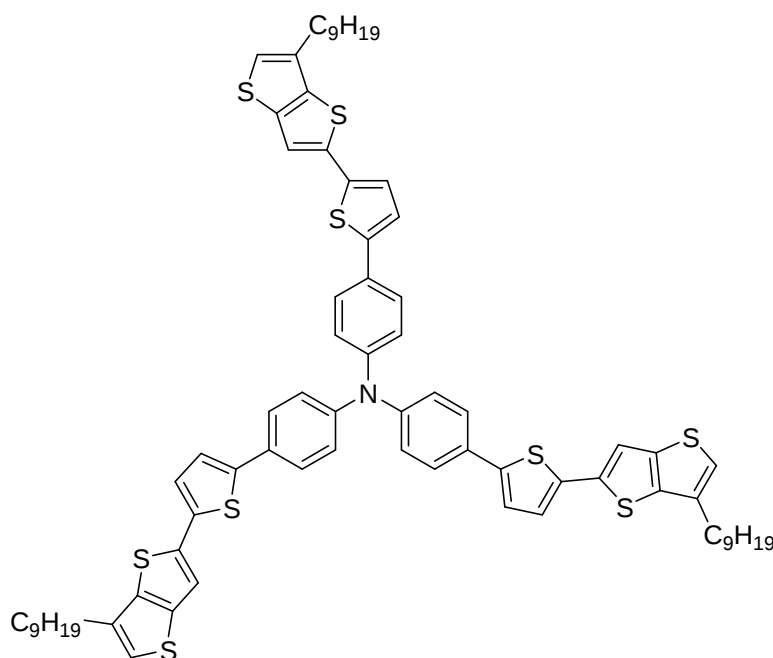
RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,6 ; 23,2 ; 29,4 ; 32,4 ; 120,2 ; 124,0 ; 127,1 ; 130,7 ; 135,6 ; 141,7.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2924 ; 2855 ; 1596 ; 1524 ; 1484 ; 1481 ; 1322 ; 1278 ; 1190 ; 902 ; 831 ; 810 ; 725.

HRMS (ESI $^+$) : m/z de $\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{NS}_6$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: calculée : 1037,4218 / trouvée : 1037,4219.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{63}\text{H}_{75}\text{NS}_6$ calculée : C 72,85 ; H 7,28 ; N 1,35 ; S 18,52 / trouvée : C 72,85 ; H 7,31 ; N 1,37 ; S 18,47.

Tris(4-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophén-5-yl)thiophén-2-yl)phényl)amine (M3) d'après [3]



Formule Chimique : $\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{NS}_9$
Masse Molaire : 1285,06 g.mol $^{-1}$

A une solution du composé **23** (4,5équiv.), préparée préalablement *in situ*, est ajoutée du composé **11** (1 g ; 1,37 mmol), du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (21 mg, 3 mol%) dans 100 mL de THF distillé. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 60h. Après, le solvant est évaporé, la solution est traitée avec du CHCl_3 (3 x 50 mL) et les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution d'HCl à 1N (3 x 20 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit brut est ensuite lavé au pentane (5 x 40 mL)

afin d'éliminer le reste du TTh et les sous-produits de palladium. Après vérification par CCM (cyclohexane / CH_2Cl_2 : 80 / 20) que tous les sous-produits soient éliminés, la solution est purifiée sur colonne de silice (cyclohexane / CH_2Cl_2 : 80 / 20) pour donner, après évaporation du solvant, un solide jaune ($m = 1,40 \text{ g}$; Rdt = 79%).

Rf = 0,41 [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (80 / 20)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,88 (t ; $J = 6,5 \text{ Hz}$; 9H) ; 1,32 (m ; 36H) ; 1,76 (m ; 6H) ; 2,72 (t ; $J = 7,25 \text{ Hz}$; 6H) ; 6,96 (s ; 3H) ; 7,15 (m ; 12H) ; 7,34 (s ; 3H) ; 7,52 (d ; $J = 8,5 \text{ Hz}$; 6H).

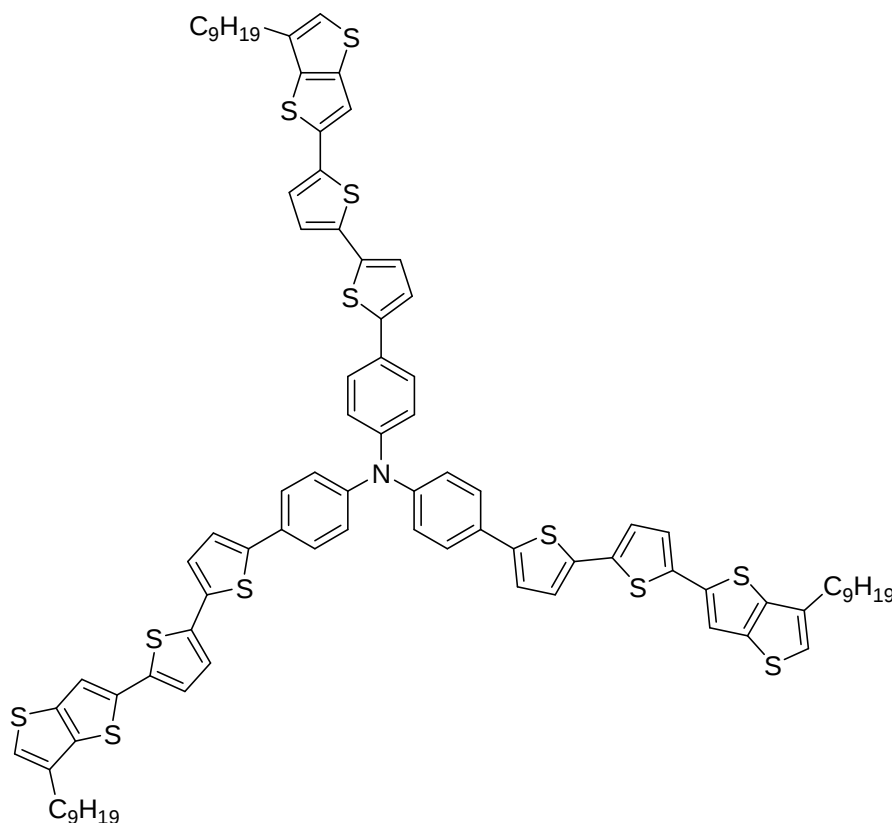
RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,6 ; 23,1 ; 29,0 ; 29,7 ; 29,8 ; 29,9 ; 30,3 ; 31,4 ; 32,3 ; 116,5 ; 123,0 ; 123,6 ; 124,9 ; 125,1 ; 127,0 ; 131,3 ; 135,5 ; 138,9 ; 139,5.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2924 ; 2855 ; 1598 ; 1514 ; 1486 ; 1453 ; 1322 ; 1292 ; 1276 ; 1184 ; 829 ; 792 ; 732.

HRMS (ESI^+) : m/z de $\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{NS}_9$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: calculée : 1283,3850 / trouvée : 1283,3803.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{75}\text{H}_{81}\text{NS}_9$ calculée : C 70,10 ; H 6,35 ; N 1,09 ; S 22,46 / trouvée : C 70,13 ; H 6,36 ; N 1,11 ; S 22,40.

**Tris(4-(5-(5-(3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine
(M4) d'après [3]**



Formule Chimique : $C_{87}H_{87}NS_{12}$
Masse Molaire : $1531,44 \text{ g.mol}^{-1}$

A une solution du composé **23** (4,5 équiv.) dans 100 mL de THF est ajoutée l'intermédiaire **25** (0,13 g ; 0,09 mmol), du $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (5 mg, 3 mol%). Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 60h. Après, le solvant est évaporé, la solution est traitée avec du CHCl_3 (3 x 50 mL). Les phases organiques sont rassemblées, lavées avec une solution d'HCl à 1N (3 x 20 mL), séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées sous pression réduite. Le produit obtenu est purifié sur colonne de silice (cyclohexane / CH_2Cl_2 : 80 / 20) pour donner un solide orange (m = 88 mg ; Rdt = 67%).

Rf = 0,35 [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (80 / 20)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,87 (t ; J = 6,5 Hz ; 9H) ; 1,30 (m ; 36H) ; 1,75 (q ; 6H) ; 2,69 (t ; J = 7,7 Hz ; 6H) ; 6,95 (s ; 3H) ; 7,12 (m ; 18H) ; 7,31 (s ; 3H) ; 7,50 (d ; J = 8,5 Hz ; 6H).

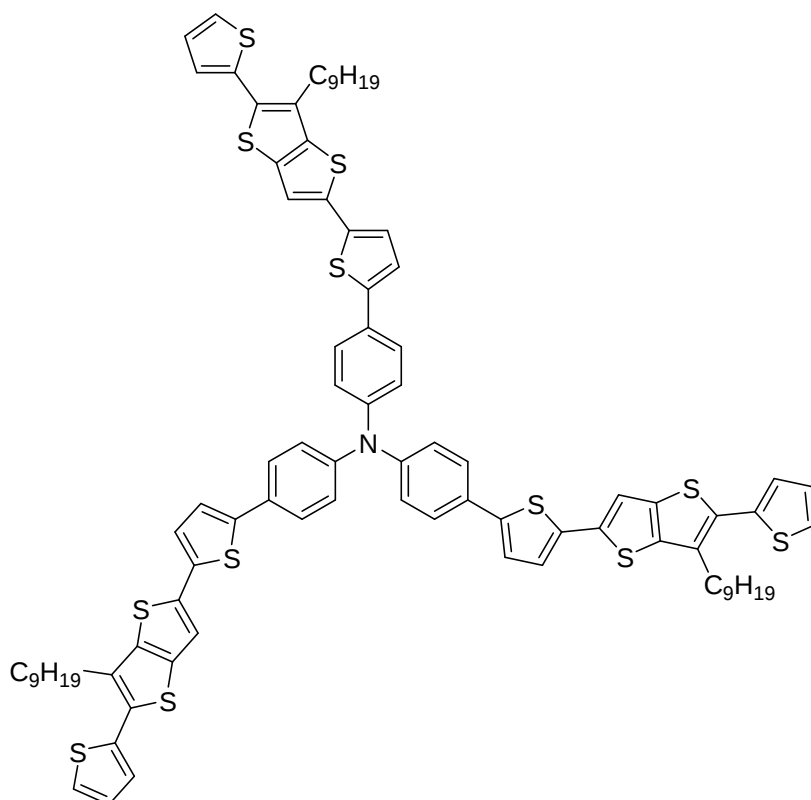
RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,5 ; 23,1 ; 29,0 ; 29,7 ; 29,8 ; 29,9 ; 30,3 ; 31,6 ; 32,3 ; 116,6 ; 116,9 ; 123,9 ; 124,5 ; 124,7 ; 125,1 ; 127,0 ; 130,1 ; 131,1 ; 135,5 ; 136,9 ; 138,5 ; 138,9 ; 139,5.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2916 ; 2847 ; 1623 ; 1595 ; 1495 ; 1427 ; 1316 ; 1265 ; 1162 ; 1090 ; 825 ; 784 ; 688.

HRMS (ESI^+) : m/z de $\text{C}_{87}\text{H}_{87}\text{NS}_{12}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: calculée : 1529,3481 / trouvée : 1529,3430.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{87}\text{H}_{87}\text{NS}_{12}$ calculée : C 68,23 ; H 5,73 ; N 0,91 ; S 25,12 / trouvée : C 68,35 ; H 5,80 ; N 0,89 ; S 24,96.

Tris(4-(5-(3-nonyl-2-(thiophène-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine (M5) d'après [3]



Formule Chimique : $\text{C}_{87}\text{H}_{87}\text{NS}_{12}$
Masse Molaire : 1531,44 g.mol^{-1}

A une solution de la tris(4-(5(2-bromo-3-nonylthiéno[3,2-*b*]thiophène-5-yl)thiophène-2-yl)phényl)amine **26** (0,3 g ; 0,2 mmol) dans 40mL de toluène, sont ajoutés du 2-(tributylstannyl)thiophène **9** (0,3 mL ; 0,9 mmol ; 4,5 équiv.) et du $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (4 mg, 2 mol%). Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant une nuit. Puis, la solution est traitée avec une solution saturée de NaCl (3 x 20 mL) et de l'eau (3 x 20 mL). Les phases

organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO_4 , filtrées puis évaporées. Le produit est obtenu par précipitation dans EP pour donner, après filtration sur Büchner, un solide orange ($m = 0,25\text{g}$; Rdt = 85%).

$R_f = 0,45$ [Cyclohexane / CH_2Cl_2 (70 / 30)].

RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 0,88 (t ; $J = 6,8$ Hz ; 9H) ; 1,31 (m ; 36H) ; 1,76 (q ; 6H) ; 2,89 (t ; $J = 7,6$ Hz ; 6H) ; 7,09 (dd ; $J = 3,6$; 5 Hz ; 3H) ; 7,15 (m ; 15H) ; 7,31 (s ; 3H) ; 7,34 (dd ; $J = 1,3$; 5,1 Hz ; 3H) ; 7,52 (d ; $J = 8,5$ Hz ; 6H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 14,5 ; 23,1 ; 29,3 ; 29,7 ; 29,9 ; 30,0 ; 32,3 ; 116,1 ; 124,9 ; 125,1 ; 126,2 ; 126,6 ; 127,0 ; 127,9 ; 132,1 ; 136,8 ; 137,4 ; 138,7 ; 143,5.

IR (ATR, ν (cm^{-1})) : 2916 ; 2847 ; 1595 ; 1509 ; 1481 ; 1447 ; 1320 ; 1265 ; 1162 ; 1090 ; 821 ; 795 ; 686.

HRMS (ESI^+) : m/z de $\text{C}_{87}\text{H}_{87}\text{NS}_{12}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: calculée : 1529,3481 / trouvée : 1529,3447.

Analyse élémentaire : $\text{C}_{87}\text{H}_{87}\text{NS}_{12}$ calculée : C 68,23 ; H 5,73 ; N 0,91 ; S 25,12 / trouvée : C 68,32 ; H 5,75 ; N 0,90 ; S 25,03.

Modes opératoires :
Elaboration des cellules photovoltaïques hybrides

VI Synthèses des différents composants d'un dispositif photovoltaïque hybride

Synthèse du dioxyde de titane dense

Dans un bicol de 50 mL sous argon sont introduits 10 mL d'éthanol absolu acidifié avec quelques gouttes d'acide nitrique (65%) jusqu'à $\text{pH} = 2$. Puis, 250 μL d'eau distillée est introduite sous agitation vigoureuse pendant 15 minutes.

750 μL d'isopropoxyde de titane sont versés par la suite dans le ballon pour former le Sol. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation d'argon et à l'abri de la lumière pendant 24h. Le produit obtenu est un liquide transparent (à stocker au réfrigérateur).

Synthèse du dioxyde de titane poreux

Dans un pilulier de 5 mL sont introduits 0,5 g de « pate » de dioxyde de titane Dyesol avec 632 μL d'éthanol absolu (1:1). Le mélange est laissé sous agitation vigoureuse pendant 24h. La solution obtenue est orangâtre.

Préparation de la solution des matériaux conducteurs de trous

Les matériaux conducteurs de trous sont composés de molécules π -conjuguées synthétisées à base de triphénylamine (**M1** à **M5**). La procédure utilisée est inspirée de celle du spiro-OMeTAD développée et optimisée par MINACOM-Xlim-Limoges.

Dans un pilulier de 2 mL sont introduits 40 mg du matériau conducteur de trous dans 200 μL de chlorobenzène. Puis, 3,5 μL tert-butylpyridine et 7,40 μL d'une solution de LiTFSI dans l'acétonitrile ($0,66 \text{ mol.L}^{-1}$) sont ajoutés avant de laisser le mélange sous agitation, à l'abri de la lumière pendant 7 jours. Les concentrations massiques des différents composés **M1** à **M5** sont représentées dans le tableau ci-dessous. Certains produits (**M4** et **M5**) ont montré un seuil de solubilité limitée induisant ainsi à diminuer sa concentration massique.

Molécules	Masse (mg)	Masse Molaire (g.mol ⁻¹)	Chlorobenzène V (mL)	Concentration massique (mg/mL)
M1	40	1037	0,2	0,19
M2	40	1037	0,2	0,19
M3	40	1283	0,2	0,16
M4	40	1529	0,2	0,13
M5	40	1529	0,2	0,13

Tableau : Conditions opératoires pour les solutions des matériaux transporteurs de trous.

VII Conception d'un dispositif photovoltaïque hybride sensibilisé

Gravure chimique du substrat d'oxyde d'étain dopé fluor (SnO₂ : F)

La préparation est effectuée de la manière suivante :

- (i) Des bandes adhésives sont utilisées pour masquer la zone d'oxyde d'étain nécessaire pour le contact arrière et celui des zones du dépôt d'or.
- (ii) Une poudre de zinc (25 mg/cm²) est étalée sur le verre conducteur puis une solution d'HCl à 37% (1 mL/cm²) est déposée sur le zinc, cette action rapide conduit à la suppression de la couche de (SnO₂ : F) sur la zone demandée.
- (iii) Un temps de réaction de 2 minutes est nécessaire pour que toute la couche soit supprimée.
- (iv) Un enlèvement de la bande adhésive est effectué puis un nettoyage de la surface est réalisé aux ultrasons pendant 10 minutes par quatre lavages successifs avec de l'eau, de l'acétone, de l'isopropanol et de l'éthanol respectivement.
- (v) Une purification du verre est finalement faite à l'aide d'un plasma UV-Ozone pendant 10 minutes.

Dépôt de TiO_2 dense par spray pyrolyse

Le dépôt de cette couche bloquante est inspiré de la méthode décrite par l'équipe de Kavan [7]. La solution de TiO_2 est pulvérisée (1-2 mL), en utilisant un atomiseur chromatographique (Glas Keller, K1596) et à une distance de 20 cm de la cellule pour atteindre 150 μm d'épaisseur [8]. L'échantillon est ensuite chauffé sur une plaque de titane massif à 450°C pendant 45 minutes. Cette manœuvre est nécessaire pour obtenir une transformation complète du TiO_2 et brûler par la suite toutes les matières organiques résiduelles. Enfin, les cellules sont passées en UV-Ozone pendant 10 minutes afin d'éliminer le reste des déchets organiques sur les couches.

Dépôt de TiO_2 poreux par spin-coating

Le dépôt du semi-conducteur « n » TiO_2 poreux est effectué par spin-coating. La vitesse de rotation de la tournette est fixée à 2800 tr.min^{-1} pendant 40 secondes (vitesse d'accélération de 1000 tr.min^{-1}). Ensuite un recuit des cellules photovoltaïques utilisées est effectué avec un programme précis de température : 5 minutes à 250°C ; 5 minutes à 350°C ; 15 minutes à 450°C et 15 minutes à 500°C.

Traitement au tétrachlorure de titane

La solution aqueuse de TiCl_4 est préparée avec 33 μL de TiCl_4 commercial dans 14,967 mL d'eau distillée (0,02 mmol/L). Cette solution est très diluée afin d'empêcher l'hydrolyse du produit TiCl_4 en dioxyde de titane ainsi que les agrégations dans le milieu réactionnel.

Les cellules, sans protection des zones de contact, sont déposées dans la solution aqueuse 6h à température ambiante. Ensuite, les échantillons sont lavés à l'eau distillée plusieurs fois et recuits à 450°C pendant 45 minutes. Finalement, ils sont refroidis à 80°C avant de les plonger dans la solution du colorant.

Dépôt et adsorption du colorant photosensibilisateur

La sensibilisation des cellules est effectuée par immersion dans un bain de colorant D102 préparé précédemment dans un mélange d'acétonitrile/tert-butanol (1 : 1) à 0,6

mmol/L. Le mélange est laissé à l'abri de la lumière à 80°C pendant 12h. Ensuite, les cellules sont refroidies à température ambiante puis rincées à l'acétonitrile.

Incorporation des matériaux transporteurs de trous dans les pores de dioxyde de titane par spin-coating

Le dépôt des matériaux transporteurs de trous est effectué par spin-coating. La solution contenant le matériau est déposée sur le substrat. La cellule est ensuite laissée pendant 40 secondes pour assurer une meilleure insertion du matériau dans les pores de TiO₂. La vitesse de rotation de la tournette est fixée à 2000 tr.min⁻¹ pendant 25 secondes (vitesse d'accélération de 7500 tr.min⁻¹).

Dépôt de la cathode (or)

La couche de métal est de 50nm d'épaisseur, déposée par traitement thermique (évaporation) sous vide à 7.10⁻⁶ mbar. Cette métallisation est effectuée à travers des masques en métal. Chaque expérimentation permet de réaliser cinq métallisations d'échantillons à la fois.

VIII Préparation des cellules pour l'étude du remplissage

Les molécules étudiées pour cette étude de remplissage sont le spiro-OMeTAD et le composé **M5**. Afin de déterminer le taux de remplissage de ces molécules, le procédé de préparation de dispositif photovoltaïque hybride est effectué en suivant les étapes suivantes :

- (i) Nettoyage des lames de verre (3,5 cm x 2,5 cm) aux ultrasons avec de l'éthanol.
- (ii) Le dépôt de TiO₂ dense, poreux et colorant D102 comme décrits dans la partie précédente.
- (iii) L'incorporation du matériau transporteur (sans ajout d'additifs) de trous par dépôt de 125 mL par cellule d'une solution donnée. Cette dernière contient le matériau de type « p » dans le chlorobenzène à une concentration massique

de $0,16 \text{ mol.L}^{-1}$ et $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement pour le spiro-OMeTAD et le composé **M5**.

- (iv) Des mesures d'épaisseur de la couche active au profilomètre.
- (v) Enlèvement de la couche active (en grattant la cellule pour récupérer la matière organique contenant colorant + matériau).
- (vi) Mesure à l'ATG pour une dégradation thermique et par conséquent une déduction du pourcentage de perte de masse.

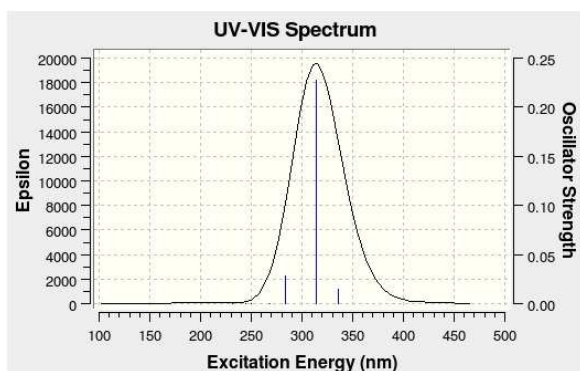
Références bibliographiques

-
- [1] Fuller, L. S.; Iddon, B.; Smith, K. A. *J. Chem.Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 1, 3465.
 - [2] Roquet, S. ; Cravino, A. ; Leriche, P. ; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3459.
 - [3] Metri, N.; Sallenave, X.; Beouch, L.; Plesse, C.; Goubard, F.; Chevrot, C. *Tet. Lett.* **2010**, 51, 6673.
 - [4] Cremer, J.; Bäuerle, P. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 874.
 - [5] Henssler, J. T.; Zhang, X.; Matzger, A. J. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 9112.
 - [6] Zhang, X.; Kohler, M.; Matzger, A.J. *Macromolecules* **2004**, 37, 6306.
 - [7] Kavan, L.; Grätzel, M. *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 643.
 - [8] Bach, U. *Thèse, EPFL*, **2000**.

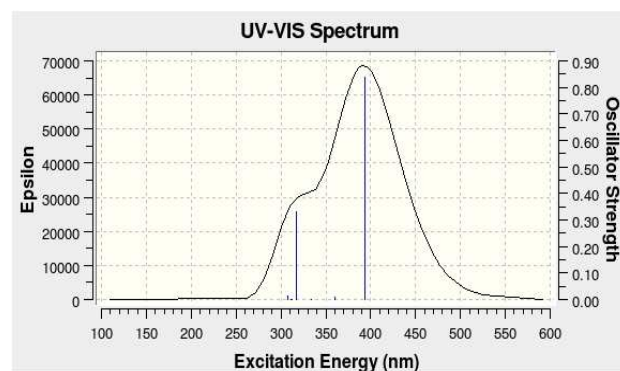
Annexe

Annexe : Spectre d'absorption théorique pour M1, M3, M4

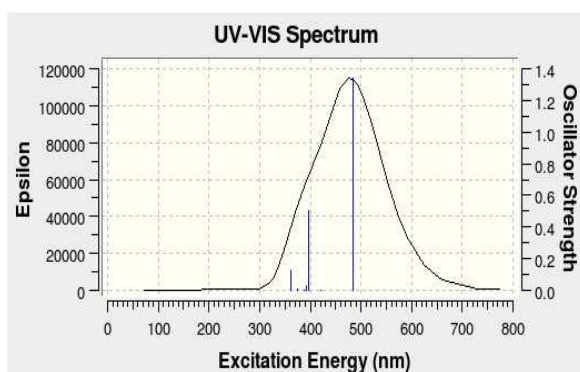
Les bandes d'absorption obtenues par modélisation moléculaire pour la triphénylamine et les composés **M1**, **M3**, **M4**.



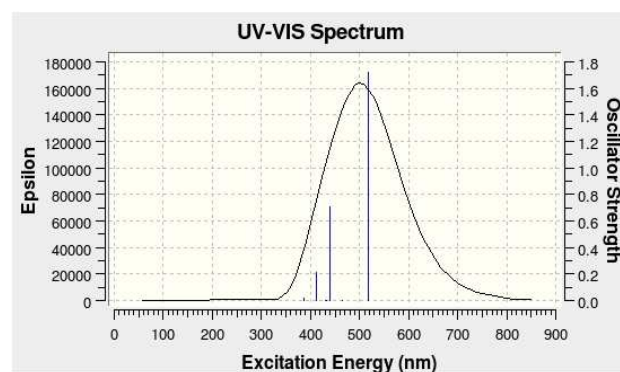
Triphénylamine



Composé M1



Composé M3



Composé M4

Résumé

Titre : Elaboration de molécules π -conjuguées à base de triphénylamine pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilisés.

Les cellules photovoltaïques hybrides sensibilisées « tout solide » (ssDSSC) sont considérées comme une technologie émergente dans le domaine de l'énergie solaire afin de remplacer les cellules solaires classiques basées sur le silicium ou même celles utilisant un électrolyte liquide (DSSC). Dans ce but, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de molécules π -conjuguées (verres moléculaires) de type « p » pour une application dans les ssDSSCs.

Le premier axe de cette étude a consisté à synthétiser deux familles de molécules à base de triphénylamine/thiéno[3,2-*b*]thiophène/ thiophène (avec et sans chaîne nonyle pour déterminer l'effet de la solubilité). Ces composés ont été obtenus par des couplages de Stille ou Suzuki avec des rendements globaux variant entre 11% et 37% (pour six à dix étapes).

Dans le but de déterminer les propriétés physico-chimiques des composés obtenus, le second axe a été consacré aux caractérisations thermiques, optiques et électroniques des molécules synthétisées. Les mesures thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG) ont montré une stabilité des composés supérieure à 340°C. En outre, l'analyse thermique différentielle (DSC) a permis de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), la plus élevée atteignant 57°C. Les gaps optique et électronique ont été déterminés par absorption UV-Visible (entre 2,87eV à 2,41eV en film) ou voltampérométrie cyclique (entre 3,26eV à 2,60eV). Les niveaux énergétiques de la HOMO et LUMO ont également été déterminés par voltampérométrie cyclique. Ils ont montré des niveaux adéquats surtout pour celui de la HOMO (compris entre la HOMO du colorant et celle de la cathode) pour une application photovoltaïque. Enfin, les mesures de mobilité de trous ont mis en évidence des résultats encourageants et prometteurs variant entre $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le troisième axe est consacré à l'étude théorique de ces molécules à l'aide de la modélisation moléculaire. Les tendances obtenues pour les niveaux énergétiques (HOMO et LUMO), les gaps optiques, l'énergie de réorganisation interne (donnant une idée de la mobilité théorique de charges) recoupent assez bien les données expérimentales.

Finalement, le dernier axe porte sur la détermination des performances photovoltaïques de ces composés. Pour l'un d'eux une efficacité de 0,5% a été obtenue sans optimisation et de manière durable puisque cette efficacité reste inchangée après une année. Le taux de remplissage de ce composé dans TiO_2 atteint de 62 à 83%.

Abstract

Title : New star-shaped molecules derived from thieno[3,2-*b*]thiophene unit and triphenylamine core as potential candidates in ssDSSC

Solid state dye-sensitized solar cells (ssDSSC) are considered as an emerging technology in order to replace conventional silicon solar cells or even those using liquid electrolyte. In order to improve the performance of ssDSSC devices, we were interested by the development of star-shaped molecules derived from thieno[3,2-*b*]thiophene unit and triphenylamine core.

Two series of new substituted triphenylamine (TPA) derivatives with thiophene and thieno[3,2-*b*]thiophene units (with and without nonyl group C₉H₁₉) were synthesized in a combinatorial manner. These compounds were obtained by Stille or Suzuki coupling with a yield between 11% and 37% (from six to ten steps).

In order to determine the properties of these compounds, thermal, optical and electrochemical characterizations were carried out. The measurements by thermogravimetric analysis (TGA) showed a high stability of the compounds above 340°C. Differential thermal analysis (DSC) was used to determine the glass transition temperature (*T_g*) where the highest reaching 57°C. The optical and electronic gaps were determined by UV-Visible absorption (we found from 2.87 eV to 2.41 eV in film) or cyclic voltammetry (we found from 3.26 eV to 2.60 eV). The energy levels of HOMO and LUMO were also determined by cyclic voltammetry. They showed adequate levels especially for HOMO levels (ideally HOMO between the dye and that of the cathode) for a photovoltaic application. Finally, hole mobility have shown encouraging results and promising ranging from 10⁻³ cm².V⁻¹.s⁻¹ and 1 cm².V⁻¹.s⁻¹.

The theoretical study of these molecules was also carried out using molecular modeling as B3LYP. The energy levels (HOMO and LUMO), the optical gaps, and the energy of internal reorganization λ_i (giving an idea of the theoretical charges mobility) have the seam trend overlap the experimental data.

The photovoltaic performance of these compounds was performed. An efficiency of 0.5% (not optimized results) has been obtained for the best of them. This efficiency was

sustainable after one year. The pore filling ratio of this compound in TiO_2 reached from 62 to 83%.