

UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie

THÈSE

présentée par :

Saint-Martial DEGBIA WANGATA

soutenue le : **15 décembre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université François – Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : Chimie/ Physique-chimie

Semi-conducteurs organiques π -conjugués pour l'élaboration de dispositifs photovoltaïques hybrides solides à colorant

THÈSE dirigée par :

Monsieur TRAN-VAN François

Professeur des Universités, Université François Rabelais -Tours

RAPPORTEURS :

Monsieur LEPRETRE Jean Claude
Monsieur CLOUTET Éric

Professeur des Universités, Université Joseph Fourier- Grenoble
Directeur de Recherche, Université de Bordeaux

JURY :

Monsieur BLANCHARD Philippe
Monsieur BOUCLE Johann
Monsieur CLOUTET Éric
Monsieur LEPRETRE Jean Claude
Monsieur SCHMALTZ Bruno
Monsieur TRAN-VAN François

Directeur de recherche, Université d'Angers
Maître de Conférences, Université de Limoges
Directeur de Recherche, Université de Bordeaux
Professeur des Universités, Université Joseph Fourier- Grenoble
Maître de Conférences, Université François Rabelais- Tours
Professeur des Universités, Université François Rabelais- Tours

à la mémoire de ma grand-mère Hélène IKAMBA

à la mémoire de ma grand-mère Assé ZARAH (décédée la veille de ma soutenance)

à la mémoire de tous mes proches qui sont partis trop tôt

Remerciements

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury à savoir M. Blanchard Philippe directeur de recherche à l'université d'Angers, M. Lepretre Jean Claude professeur à l'université Joseph Fourier de Grenoble, M. Cloutet Eric directeur de recherche à l'université de Bordeaux et M. Johann Bouclé maître de conférences à l'université de Limoges qui nous ont tous fait l'honneur d'évaluer ce travail par leur regard extérieur.

J'ai une grande reconnaissance pour mon directeur, le professeur François Tran Van pour m'avoir confié ce projet de thèse. Je le remercie pour sa direction qui encourage la prise d'initiative, cela m'a permis de beaucoup apprendre. J'ai pris du plaisir à faire ce travail. Merci François ! Je tiens à remercier le Docteur Bruno Schmaltz pour son encadrement, j'ai beaucoup appris de son exigence. Merci à toute l'équipe du PCM2E pour leur amitié et leur soutien tout au long de ce projet. Je remercie également les organiciens pour leur amitié. Merci au département de chimie pour les missions d'enseignements qui m'ont été confiées, cela a été une expérience très enrichissante. Merci également à la région Centre Val de Loire pour avoir financé ce projet de thèse.

La réussite de ce projet a été le fruit de collaboration, notamment avec l'université technologique de Kaunas en Lituanie et l'institut Xlim à Limoges. Je tiens à remercier dans ce cadre, le professeur Juozas Vidas Grazulevicius, les docteurs Johann Bouclé et Hussein Melhem. Ce projet a été enrichi par la contribution de nombreuses personnes : le docteur Johan Jacquemin et Aymeric Brugere pour la modélisation moléculaire ; les docteurs Rosa Ngo Biboum et El Mostafa El Hilali, sans oublier Sophie Adam pour leurs contributions aux travaux de synthèse organique.

Je souhaite enfin remercier tous ceux qui ont croisé mon chemin et qui m'ont apporté leur soutien pendant mes années d'étude. Je veux ici témoigner, en particulier à Mme Claire Blavot, toute ma reconnaissance.

Pour terminer, j'exprime à toute ma famille ainsi qu'à tous mes proches ma profonde reconnaissance pour tout ce qu'ils m'ont apporté. Merci à mes grands parents, sœurs, frères, cousins, neveux, nièces, tantes, oncles...Merci à mes parents, en particulier à ma maman à qui je dois beaucoup. Singuila mingi Nzapa a bâta alla mama !

Contenu

I.	Etat de l'art des HTMs pour les DSSC	I-21
A.	Les cellules photovoltaïques à colorant	I-22
1.	Historique et l'effet photovoltaïque	I-22
2.	Les cellules photovoltaïques hybrides liquides à colorant.....	I-22
B.	Les DSSC : de l'électrolyte liquide au solide	I-26
1.	La composition des DSSC et les matériaux utilisés	I-27
2.	Les phénomènes physico-chimiques et électroniques	I-43
C.	Le remplacement de l'électrolyte liquide	I-49
1.	Semi-conducteurs inorganiques	I-49
2.	Les polymères	I-50
3.	Les verres moléculaires.....	I-53
D.	Références	I-67
II.	Verres moléculaires à base de carbazole substitué	II-80
A.	Synthèse des verres moléculaires	II-83
B.	Caractérisations physico-chimiques des verres moléculaires	II-88
1.	Solubilité : effet de la position des méthoxy des diarylamines	II-88
2.	Propriétés thermiques	II-89
3.	Propriétés optiques	II-94
4.	Propriétés électrochimiques	II-98
C.	Utilisation des matériaux comme HTMs des DSSC	II-106
1.	Effet de la nature des substituants des positions 3 et 6	II-107
2.	Effet du nombre de diarylamines en positions 3,6 du carbazole	II-111
3.	Effet des positions des méthoxy des diarylamines.....	II-113
4.	Effet de la nature des substituants en position 9 du carbazole	II-115
5.	Verre moléculaire 8 VS Spiro-OMeTAD	II-117
D.	Références	II-124

III.	Verres moléculaires à base du synthon carbazole	III-128
A.	Synthèse des verres moléculaires	III-130
1.	Synthèse du « building block »	III-132
2.	Utilisation de la brique de construction	III-136
B.	Caractérisations physico-chimiques des verres moléculaires	III-147
1.	Les effets des centres connecteurs sur la solubilité	III-147
2.	Propriétés thermiques	III-147
3.	Propriétés optiques	III-151
4.	Propriétés électrochimiques	III-152
C.	Utilisation des matériaux comme HTMs des DSSC	III-157
1.	Un concept de synthèse de HTMs performants	III-157
2.	Effets des espaceurs	III-160
3.	Vm-2 Vs. Spiro-OMeTAD	III-165
D.	Références	III-168
IV.	Verres moléculaires à cœur arylamine	IV-170
A.	Synthèse des verres moléculaires	IV-172
B.	Caractérisations physico-chimiques des verres moléculaires	IV-174
1.	Effet du cœur arylamine et de la position des méthoxy sur la solubilité	IV-174
2.	Propriétés thermiques	IV-174
3.	Propriétés optiques	IV-178
4.	Propriétés électrochimiques	IV-178
C.	Utilisation des matériaux comme HTM pour les DSSC	IV-182
1.	Effet des unités centrales TPA ou atome d'azote	IV-182
2.	Effet de la position des groupements méthoxy	IV-184
3.	24b VS. Spiro-OMeTAD	IV-185
D.	Références	IV-190

V.	Partie expérimentale	197
A.	Instrumentation.....	197
1.	Caractérisation des molécules.....	197
2.	Caractérisation des dispositifs DSSC	198
B.	Synthèse des matériaux	199
C.	Fabrication des dispositifs DSSC solides.....	214
1.	Gravure du substrat de FTO.....	214
2.	Dépôt de la couche TiO_2 dense	215
3.	Dépôt de la couche TiO_2 poreux et traitement TiCl_4	215
4.	Sensibilisation (Colorant D102)	216
5.	Dépôt du semi-conducteur organique	216
6.	Dépôt de l'électrode d'or ou d'argent	216

Liste des illustrations

Figure 1 : répartition de la production d'électricité dans le monde en 2012 selon les ressources.....	15
Figure I-1 : Evolution du rendement de conversion à différentes températures d'une cellule DSSC utilisant un électrolyte liquide à base de propionitrile.....	I-26
Figure I-2 : structure cristalline du TiO_2 de type anatase	I-28
Figure I-3 : image de la couche poreuse du TiO_2 au MEB.....	I-29
Figure I-4 : IPCE du dispositif DSSC utilisant le black dye comme colorant sensibilisateur (TiO_2 /Black dye/Iodure/Pt). L'IPCE est étendu jusqu'à plus de 900 nm.	I-32
Figure I-5 : Niveaux d'énergie par rapport au vide de différents QD dérivés de chalcogénures métalliques pouvant être utilisés comme sensibilisateurs. CdS (5nm), CdSe (3 nm), CdTe (3.8nm), PbS (2.4 nm) ,18 PbSe (4.5nm), Sb_2S_3 (5nm) ,86 Sb_2Se_3 (5nm)	I-37
Figure I-6 : maille cubique des pérovskites de type ABX_3 avec les différentes possibilités pour les espèces A, B et X 84	I-39
Figure I-7 : architectures des dispositifs utilisant le sensibilisateur de type pérovskite, une hétérojonction plane (à gauche) et une cellule utilisant la structure mésoporeuse comparables aux DSSC solides (à droite).....	I-40
Figure I-8 : illustration des effets bénéfiques des additifs (LiTFSI et 4-terbutylpyridine) sur les paramètres photovoltaïques de DSSC solides.....	I-42
Figure I-9 : comparaison des IPCE de DSSC ayant différentes contres électrodes : rouge (Au), bleu (Ag), noir (Au+Ag).....	I-43
Figure I-10 : diagramme d'énergie illustrant les différents processus mis en jeux aux interfces TiO_2 /Dye/HTM. Les flèches rouges indiquent les mécanismes de recombinaisons	I-45
Figure I-11 : Echelle des temps caractéristiques des différents phénomènes impliqués dans le fonctionnement des DSSC (liquide)	I-47
Figure I-12 : évolution des rendements des DSSC utilisant le spiro-OMeTAD depuis 1998 jusqu'en 2014. Ce graphe met en évidence la rupture apportée par l'utilisation des sensibilisateurs de structure pérovskite	I-57
Figure I-13 : caractéristiques J-V dans les conditions AM 1.5 Ligne continue (sous illumination) ligne discontinue (dans l'obscurité). Ce résultat correspond à l'un	

des meilleurs systèmes utilisant le sensibilisateur $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ combiné avec le spiro-OMeTAD104	I-57
Figure I-14 : dépendance des paramètres photovoltaïques du taux de remplissage, pour une DSSC solide ($\text{TiO}_2/\text{Z907}/\text{Spiro-OMeTAD}$) ²⁰⁹	I-63
Figure II-1 : exemple de verres moléculaires ayant des structures proches des matériaux étudiés dans ce chapitre et leurs températures de transition vitreuse ...	II-81
Figure II-2 : spectres RMN ^1H des matériaux 4 dans l'acétone D-6. Les signaux correspondant aux différents systèmes sont identifiés par des lettres.	II-86
Figure II-3 : spectres RMN ^1H du matériau 6 dans l'acétone D-6. Les signaux correspondant aux différents systèmes sont identifiés par des lettres.	II-87
Figure II-4 : Thermogramme des mesures DSC du matériau 3, balayage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote.	II-91
Figure II-5 : Thermogramme des mesures ATG du matériau 3, balayage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote.	II-92
Figure II-6 : spectres d'absorption UV-Visible des six HTMs en solution à 10^{-5} M dans le THF (comparés au spectre du D102 en solution dans l'acétonitrile à 10^{-4} M).....	II-95
Figure II-7 : spectres d'absorption UV-Visible des molécules 3 et 4 en solution à 10^{-5} M dans le THF.....	II-96
Figure II-8 : spectres d'absorption UV-Visible des molécules 7 et 8 en solution à 10^{-5} M dans le THF	II-97
Figure II-9 : spectres d'absorption UV-Visible des molécules 6 et 8 en solution à 10^{-5} M dans le THF	II-98
Figure II-10 : voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution du verre moléculaire 3 et du colorant D102 (10^{-3} M) dans une solution de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile	II-101
Figure II-11 : voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution des verres moléculaires 3 et 4 à 10^{-3} M dans une solution de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile	II-102
Figure II-12 : voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution des verres moléculaires 7 et 8 (10^{-3} M) dans une solution de $\text{BF}_4\text{N}(\text{Et})_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile	II-103

Figure II-13 : voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution des verres moléculaires 6 et 8 (10^{-3} M) dans une solution de $\text{BF}_4\text{N}(\text{Et})_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile	II-105
Figure II-14 : caractéristiques J-V a) dans le noir et b) sous illumination (AM 1.5 G) des dispositifs utilisant les verres moléculaires synthétisés comme HTMs en combinaison avec le colorant D102	II-107
Figure II-15 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 3 (bleu) ou le HTM 4 (vert).	II-110
Figure II-16 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 7 ou le HTM 8.	II-112
Figure II-17 : dépendance de la mobilité du HTM 7 en fonction du champ électrique. Mesures effectuée par réalisée par le groupe du professeur J.V Grazulevicius de l'Université Technologique de Kaunas.	II-113
Figure II-18 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 8 (rouge) ou le HTM 9 (olive).	II-115
Figure II-19 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 8 (rouge) ou le HTM 6 (bleu).	II-117
Figure II-20 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 8 (rouge) ou le spiro-OMeTAD (noir).	II-119
Figure II-21 : décroissance typique de la photo-tension en fonction du temps d'un dispositif photovoltaïque	II-120
Figure II-22 : temps de recombinaisons et d'extraction (insert) de charges du HTM 8 (noir) et du spiro-OMeTAD (gris).	II-121
Figure III-1 : spectre RMN ^1H du composé 12 dans l'acétone- D_6	III-134
Figure III-2 : spectre RMN ^1H du synthon carbazole dans l'acétone- D_6 ...	III-135
Figure III-3 : spectres RMN ^1H dans l'acétone- D_6 de vm-1 et vm-2 comparés à celui du synthon	III-144
Figure III-4 : Thermogrammes des mesures DSC du matériau vm-2 et de la montée en température pour l'ensemble des molécules, balayage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote.	III-149
Figure III-5 : Thermogrammes des mesures ATG des verres moléculaires, balayage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote.	III-151

Figure III-6 : spectre d'absorption UV-Visible des molécules vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 en solution à 10^{-5} M dans le THF (comparée au spectre du D102 en solution dans l'acétonitrile à 10^{-4} M).....	III-152
Figure III-7 : voltamogrammes en solution des HTMs (10^{-3} M) vm-1 et vm-2 à 50 mV.s^{-1} en solution dans 0.1M de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$, dans le CH_2Cl_2 (b) voltamogrammes en solution des HTMs (10^{-3} M) vm-3, vm-4 et le colorant D102 à 50 mV.s^{-1} en solution dans 0.1M de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$, dans l'acétonitrile.....	III-155
Figure III-8 : les courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) ; (c) IPCE des dispositifs utilisant les HTMs vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 en combinaison avec le colorant D102.....	III-159
Figure III-9 : courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs utilisant les HTMs vm-1, vm-2 et vm-3 en combinaison avec le colorant D102	III-162
Figure III-10 : courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs utilisant les HTMs vm-2 et vm-4 en combinaison avec le colorant D102 ..	III-164
Figure III-11 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le vm-2 (rouge) ou le spiro-OMeTAD (noir).....	III-166
Figure IV-1 : Thermogrammes DSC des matériaux 19 (a) et 24b (b), balayage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote. (c) Thermogramme ATG du matériau 19, balayage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote.	IV-177
Figure IV-2 : (a) voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution de verre moléculaire 19 et du D102 (insert) à 10^{-3} M dans une solution de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile (D102) ou dans le DCM (19). (b) voltamogrammes à 20 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution de verres moléculaires 24a et 24b à 10^{-3} M dans une solution de $\text{N}(\text{Bu})_4\text{ClO}_4$ à 0.1 M dans le DCM.	IV-180
Figure IV-3 : les courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs utilisant les HTMs 19, 24a et 24b en combinaison avec le colorant D102IV-	185
Figure IV-4 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le 24b (rouge) ou le spiro-OMeTAD (noir).....	IV-187
Figure IV-5 : temps de recombinaisons et d'extraction (insert) de charges du HTM 8 (rouge) et du spiro-OMeTAD (noir)	IV-188

Schéma 1 : exemples d'utilisation de DSSC (a) façade de l'aéroport de Genève par la société G2E (b) vitrage photovoltaïque (institut in) et (c) sac à dos solaire DSSC par la société G24	17
Schéma I-1 : structure chimique de la molécule de 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene intitulée Spiro-OMeTAD	I-21
Schéma I-2 : structure chimique de l'érythrosine utilisée par Moser en 1887 .. I-	22
Schéma I-3 : Principe de fonctionnement et composition des DSSC. Les niveaux énergétiques des différents matériaux sont rappelés ainsi que la tension maximale de la cellule	I-23
Schéma I-4 : colorant à base d'un complexe de ruthénium utilisé par M. Grätzel en 1991.....	I-24
Schéma I-5 : structures chimiques des principaux colorants complexes de ruthénium	I-32
Schéma I-6 : structures chimiques des autres colorants complexes métalliques	I-33
Schéma I-7 : design général souvent adopté pour l'élaboration des colorants organiques	I-34
Schéma I-8 : structures chimiques des colorants organiques dérivés d'indole I-	35
Schéma I-9 : structures chimiques de quelques colorants dérivés de la triphénylamine.....	I-36
Schéma I-10 : mécanisme de la photogénération des charges en deux étapes : la photoexcitation du colorant et l'injection d'électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur.....	I-44
Schéma I-11 : les processus de recombinaisons aux interfaces lors du transport des charges dans les DSSC solides ; deux principales recombinaisons données.	I-45
Schéma I-12 transport de charges intramoléculaire par mésomérie et intermoléculaire par oxydation successive (Hopping)	I-48
Schéma I-13 : structure du colorant cyanidine utilisé pour le premier DSSC solide	I-50

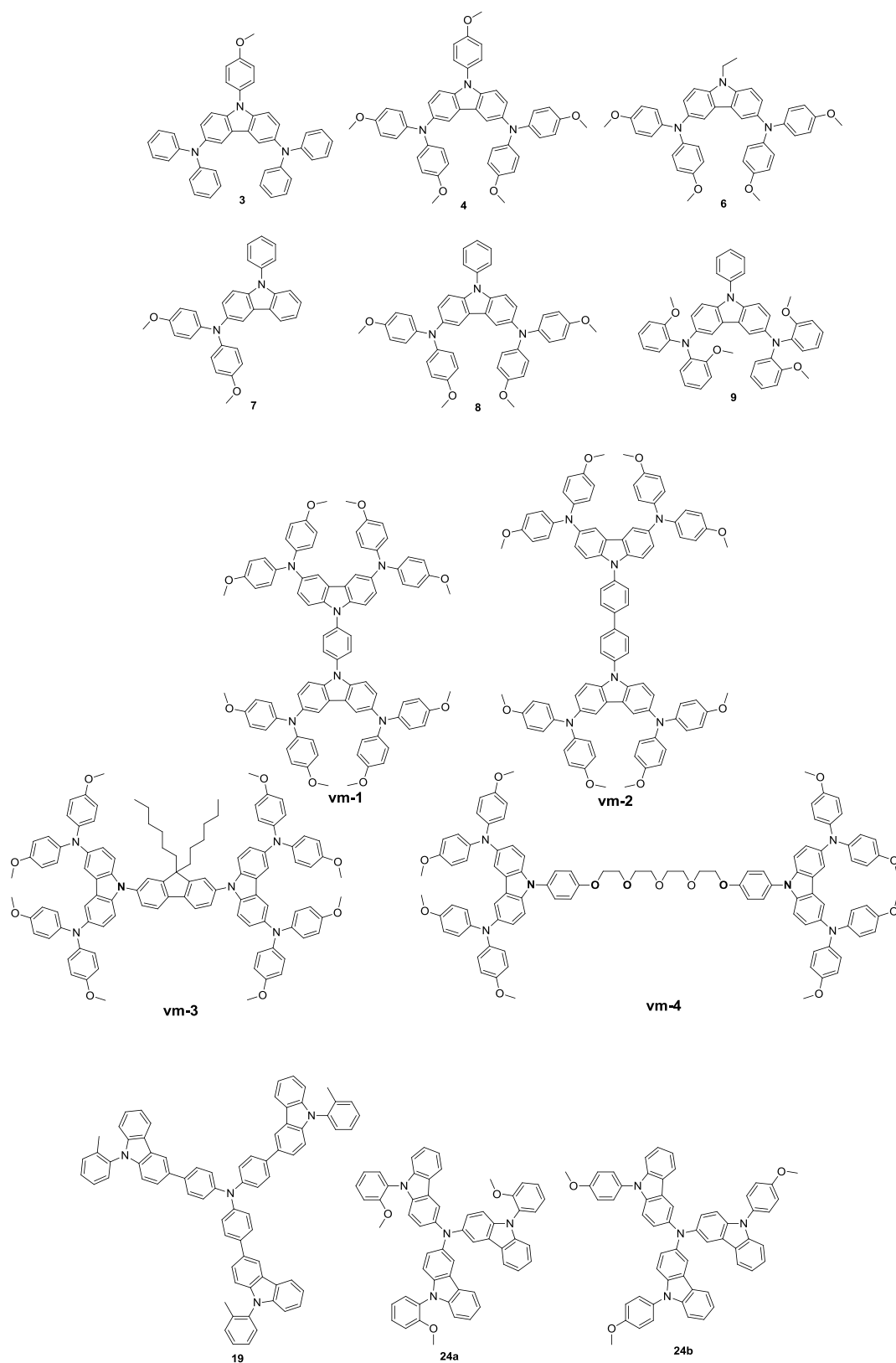
Schéma I-14 : les principaux polymères semi-conducteurs utilisés pour les DSSC solides	I-51
Schéma I-15 : structure chimique du colorant sensibilisateur SQ-1172.....	I-52
Schéma I-16 : Structure chimique des premiers verres moléculaires étudiés..	I-54
Schéma I-17 : structures chimiques d'un dérivé de la TPD (N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methoxyphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine) et du spiro-OMeTAD	I-56
Schéma I-18 : structures chimiques des HTMs des DSSC décrits entre 1997 et 2010	I-59
Schéma I-19 : structures chimiques des HTMs décrits à partir de 2011	I-61
Schéma I-20 : illustration du processus de remplissage des pores de l'oxyde pendant le spin coating	I-64
Schéma II-1 : structure générique des verres moléculaires à cœur carbazole 3, 6 et 9 substitués développés dans ce chapitre	II-80
Schéma II-2 : conception des matériaux dérivés de carbazole et analogie avec la molécule de référence de spiro-OMeTAD.....	II-81
Schéma II-3 : structures chimiques des six molécules destinées à être utilisées comme HTMs des DSSC.....	II-83
Schéma II-4 : voie de synthèse des matériaux 3, 4 et 6 ; (i) 1-iodo,4-méthoxybenzène, K ₂ CO ₃ , Cu, o-dichlorobenzène, 180°C. (ii) KI, KIO ₃ , AcOH, 85°C. (iii) 4,4'-diméthoxydiphénylamine, NaOtBu, Pd(OAc) ₂ , toluène, 110°C (iv) diphénylamine, K ₂ CO ₃ , Cu, o-dichlorobenzène, 180°C	II-84
Schéma II-6 : structure type de verre moléculaire dérivé du carbazole pouvant donner des HTMs performants pour les DSSC.....	II-123
Schéma III-1 : structure du synthon permettant l'élaboration des verres moléculaires semi-conducteurs	III-128
Schéma III-2 : structures chimiques des molécules vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 étudiées dans ce chapitre.....	III-130
Schéma III-3 : une vision des molécules cibles en termes de dendrimères....	III-130
Schéma III-4 : les deux voies principales de synthèse des molécules cibles..	III-131

Schéma III-5 : voie de synthèse du synthon carbazole; (i) bromobenzyle, NaH, THF, T.A (ii) KI, KIO ₃ , AcOH, 85°C (iii) 4,4'-diméthoxydiphénylamine, NaO ^t Bu, P(^t Bu) ₃ , Pd(OAc) ₂ , toluène, 110°C (iv) KO ^t Bu, THF, DMSO, O ₂ .	III-132
Schéma III-6 : exemples de topologies typiques des verres moléculaires (a) topologie linéaire ; (b) molécule en étoile ; (c) topologie croisée	III-136
Schéma III-7 : quelques exemples typiques des verres moléculaires de différentes topologies. MTDATA, TTA et MTDAB (étoile) ; Spiro-OMeTAD (croisée) et DPH (linéaire)	III-137
Schéma III-8 : découpage du spiro-OMeTAD en deux cycles fluorène 2,7 substitués	III-138
Schéma III-9 : les espaceurs difonctionnels des verres moléculaires	III-139
Schéma III-10 : route de synthèse du cœur 3 (i) HIO ₃ , AcOH, I ₂ , H ₂ SO ₄ ; (ii) Hex-Br, KO ^t Bu, THF	III-140
Schéma III-11 : route de synthèse du cœur 4 ; (i) KOH, THF, H ₂ O, Chlorure de tosyle, T.A ; (ii) para-iodophenol, KO ^t Bu, DMF, T.A	III-141
Schéma III-12 : représentation schématique des voies de synthèse des différents verres moléculaires à partir du synthon carbazole Cu, K ₂ CO ₃ , o-dichlorobenzène, 18-crown-6, micro-onde 210°C, 1h à 2h	III-142
Schéma III-13 : structures chimiques des verres moléculaires vm-2 et vm-4 avec le plan de symétrie montrant la corrélation entre les matériaux	III-163
Schéma IV-1 : structures chimiques des trois matériaux destinés à être utilisés comme HTM dans un DSSC solide en combinaison avec le colorant D102	IV-170
Schéma IV-2 : structures chimiques des différents verres moléculaires à cœur arylamine	IV-171
Schéma IV-3 : synthèse du matériau 19, (i) KI, KIO ₃ , AcOH, 85°C (ii) Br ₂ , pyridine, 0°C, 2h (iii) 1-iodo-3-méthylbenzène, trans-1,2-diaminocyclohexane, CuI, dioxane, toluène, K ₃ PO ₄ , 110°C, 42 h (iv) n-BuLi, THF, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane, -78°C, 12 h (v) P(o-tol) ₃ , Pd(OAc) ₂ , toluène, 2N K ₂ CO ₃ , PTC, 90°C, 16 h	IV-173
Schéma IV-4 : synthèse des matériaux 24a et 24b, (i) KI, KIO ₃ , AcOH, 85°C (ii) AcOH, HNO ₃ , 4h (iii) SnCl ₂ , AcOH, HCl, 24h (iv) K ₂ CO ₃ , Cu, éther couronne 18-6, o-dichlorobenzène, 180°C, 24h	IV-173
Schéma 5 : design de la cellule	214

Tableau 1 : coût total de production d'électricité d'origine renouvelable selon les ressources en France	16
Tableau I-1 : Les meilleurs rendements de conversion des cellules DSSC liquides utilisant des colorants organiques et inorganiques	I-25
Tableau I-2 : les longueurs d'ondes d'absorption maximales et les coefficients d'extinction molaire des colorants Dye 1, N3, N749, N719 and C106	I-33
Tableau I-3 : résumé des principaux résultats obtenus avec les sensibilisateurs QD en DSSC solide utilisant le spiro-OMeTAD et le P3HT comme HTM.	I-38
Tableau I-4 : résumé des performances obtenues avec différents sensibilisateurs pérovskites utilisant différents oxydes semi-conducteurs (TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2). ^a correspond à un système à électrolyte liquide, ce fut la première publication sur l'utilisation des sensibilisateurs de type pérovskites en DSSC. ^b Dispositif en hétérojonction plane.	I-41
Tableau I-5 : quelques propriétés du spiro-OMeTAD, le niveau HOMO a été estimé par voltamétrie dans les mêmes conditions que la plupart des HTM élaborés dans nos études. Ceci permettra de comparer les matériaux étudiés avec le Spiro-OMeTAD	I-57
Tableau I-6 : récapitulatifs des performances obtenues avec les HTMs entre 1997 et 2010	I-59
Tableau I-7 : récapitulatifs des performances obtenues avec les HTMs décrits à partir de 2011	I-62
Tableau II-1 : Récapitulatif des températures de transition vitreuse (T_g) et de dégradation (T_d) des trois matériaux. Les températures de dégradation sont prises à 5% de perte de masse.	II-92
Tableau II-2 : récapitulatif des longueurs d'onde maximales d'absorption des six HTMs et du colorant D102 obtenues en solution diluée respectivement dans le THF et l'acétonitrile	II-95
Tableau II-3 : les potentiels d'oxydation et les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO des six HTMs et du colorant D102.....	II-100
Tableau II-4 : paramètres photovoltaïques des dispositifs utilisant les verres moléculaires synthétisés comme HTMs en combinaison avec le colorant D102 ..	II-107
Tableau II-5 : comparatif des propriétés du verre moléculaire 8 et du spiro-OMeTAD	II-118

Tableau II-6 : comparatif des paramètres photovoltaïques des cellules DSSC contenant les HTMs 8 et le spiro-OMeTAD	II-119
Tableau III-1 : températures de transition vitreuse (T_g) des verres moléculaires dont les structures sont présentées au schéma III-11.....	III-137
Tableau III-2 : Récapitulatif des températures de transition vitreuse (T_g) et de dégradation (T_d) des trois matériaux. Les températures de dégradation sont prises à 5% de perte de masse.	III-148
Tableau III-3 : récapitulatif des longueurs d'onde maximales d'absorption des quatre HTMs et du colorant D102.....	III-152
Tableau III-4 : les potentiels d'oxydation et les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO des quatre HTMs et du colorant D102.....	III-154
Tableau III-5 : paramètres photovoltaïques des dispositifs utilisant les HTMs vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 en combinaison avec le colorant D102.....	III-159
Tableau III-6 : comparatif des propriétés du verre moléculaire vm-2 et du spiro-OMeTAD	III-165
Tableau III-7 : comparatif des paramètres photovoltaïques des cellules DSSC contenant le HTMs vm-2 et le spiro-OMeTAD	III-166
Tableau IV-1 : verres moléculaires ayant des structures proches des matériaux étudiés dans ce chapitre et leurs températures de transition vitreuse.....	IV-171
Tableau IV-2 : Récapitulatif des températures de fusion de transitions vitreuses (T_g) et de dégradation thermique (T_d) des trois matériaux. Les températures de dégradation thermiques sont prises à 5% de perte de masse. * observé au premier balayage en température uniquement.....	IV-176
Tableau IV-3 : récapitulatif des longueurs d'onde maximales d'absorption des 3 HTMs et du colorant D102.....	IV-178
Tableau IV-4 : les potentiels d'oxydation et les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO des trois HTMs	IV-180
Tableau IV-5 : paramètres photovoltaïques des dispositifs utilisant les HTMs 19, 24a et 24b en combinaison avec le colorant D102	IV-184
Tableau IV-6 : comparatif des propriétés du verre moléculaire 24b et du spiro-OMeTAD	IV-185
Tableau IV-7 : comparatif des paramètres photovoltaïques des cellules DSSC contenant le HTMs 24b et le spiro-OMeTAD	IV-186

Structures chimiques des verres moléculaires étudiés lors de la thèse



INTRODUCTION GENERALE

L'électricité est un facteur essentiel au développement économique, dans tous les pays du monde. Son importance relative s'accroît avec les progrès techniques, l'industrialisation, la croissance démographique et le besoin de confort moderne. Les besoins en électricité sont donc en constante augmentation. La figure 1 présente la répartition de la production d'électricité mondiale en 2012 selon les sources.¹ La majeure partie de l'électricité produite provient des ressources fossiles avec plus de 2/3 de l'ensemble de la production (68.1%), l'énergie nucléaire se situant à plus de 10%. Or ces ressources existent en quantité limitée et leurs utilisations causent de nombreuses pollutions : gaz à effet de serre, déchets radioactifs... Il est donc nécessaire de diversifier les ressources énergétiques en augmentant la part des énergies plus propres et renouvelables. Cela permettra de couvrir de manière efficace nos besoins énergétiques à long terme et s'inscrira dans une réelle démarche de développement durable et de mix énergétique. La part des énergies renouvelables dans la production d'électricité mondiale a dépassé la barre des 20% en 2012 (20.8%). Même si cette part est en progression, elle reste très loin derrière les ressources fossiles.

¹ Observ'ER. *la production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde*; Quinzième inventaire-Edition **2013**.

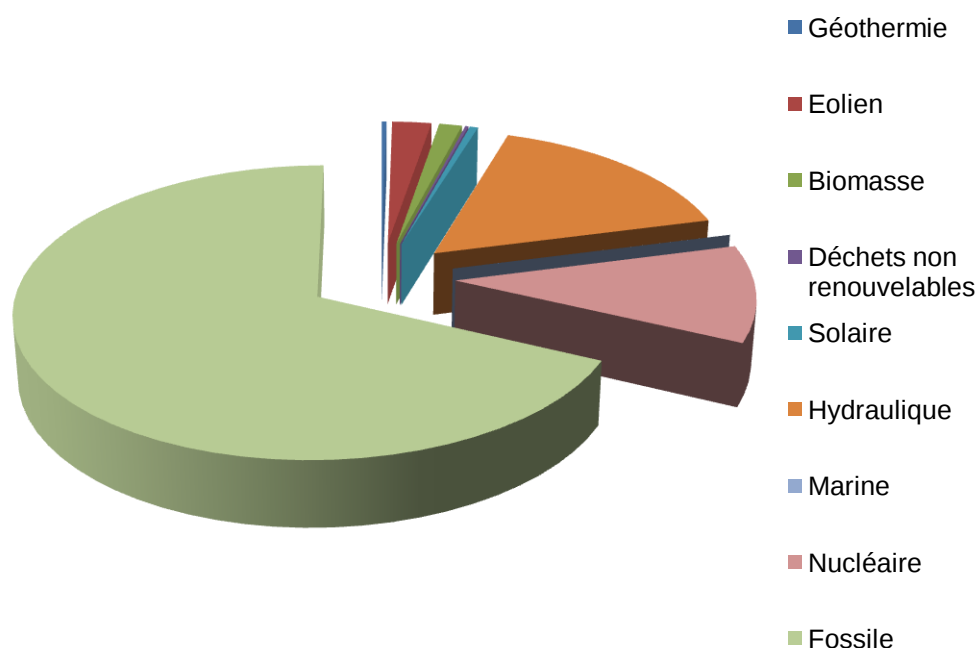


Figure 1 : répartition de la production d'électricité dans le monde en 2012 selon les ressources¹

Dans la répartition de la production d'électricité renouvelable selon les ressources utilisées¹, l'hydraulique reste la source la plus utilisée avec plus de 3/4 de la production alors que les ressources marines sont très marginales (0.01%). L'énergie solaire photovoltaïque offre un moyen très prometteur de production d'électricité car le soleil est présent de manière abondante, gratuite et illimitée sur la terre. En dépit de l'immense potentialité que représente l'énergie solaire pour la production d'électricité, sa contribution dans la production d'électricité mondiale en 2012 n'a même pas atteint les 1% (0.5%) et cette part ne représente que 2.2% de la production d'électricité d'origine renouvelable. L'utilisation de l'énergie solaire pour la production d'électricité reste faible à cause principalement de son coût de production assez élevé. Le tableau 1 présente les coûts de production d'électricité par les énergies renouvelables en France selon un rapport de la commission de régulation de l'énergie (CRE)². L'énergie hydraulique est la ressource ayant le coût de production le moins cher avec 15-20€/MWh alors que le solaire photovoltaïque possède le coût de production le plus élevé (229-370€/MWh). La baisse des coûts de

² CRE. *Coûts et rentabilité des énergies renouvelables en France métropolitaine*; 2014.

production est donc une condition nécessaire à l'utilisation massive de l'énergie solaire photovoltaïque.

	Coût total de production
Hydraulique	15-20€/MWh
Eolien terrestre	82€/MWh
Eolien en mer	> 220€/MWh
Photovoltaïque	229-370€/MWh

Tableau 1 : coût total de production d'électricité d'origine renouvelable selon les ressources en France²

De nombreux types de cellules solaires ont été utilisés pour la conversion photovoltaïque mais la technologie utilisant le silicium demeure de loin la plus répandue. Les cellules solaires au silicium occupent plus de 85% des cellules produites en 2011 avec 57% utilisant du silicium monocristallin. Si l'approvisionnement en silicium ne présente pas de problème du fait de son abondance dans la croûte terrestre (25% en masse), son procédé d'élaboration reste onéreux et coûteux en énergie. Cela a un impact important sur le coût de la cellule solaire et son empreinte énergétique. Pour pallier ces problématiques, différentes technologies de conversions photovoltaïques ont été développées : les cellules en couche mince (de Si) moins consommatrice en matière, l'utilisation de nouveaux matériaux tels que les matériaux organiques. Parmi ces nouvelles technologies, les cellules solaires à colorant ou DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) sont l'une des plus prometteuses³.

Les DSSC se distinguent des cellules solaires classiques à jonction P-N par le fait que la fonction d'absorption de photon est assurée par un colorant et leur fonctionnement imite la photosynthèse chez les plantes. Un électrolyte liquide (contenant un couple redox I_3^-/I^-) est généralement utilisé dans les DSSC pour la régénération du colorant. Le schéma1 présente quelques exemples d'application des DSSC : vitrage photovoltaïque, textile intelligent, l'intégration aux bâtiments...Les DSSC sont développées par différentes entreprises dans le monde : G2E (Suisse),

³. O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.

G24-Innovations (Royaume-Uni), Solaronix (Suisse), Dyesol (Australie), Solarprint (Irlande)... Malgré ces succès technologiques, l'utilisation de l'électrolyte liquide peut engendrer des problèmes d'étanchéité, de corrosion des matériaux d'électrodes. Cela constitue un verrou à une expansion industrielle.

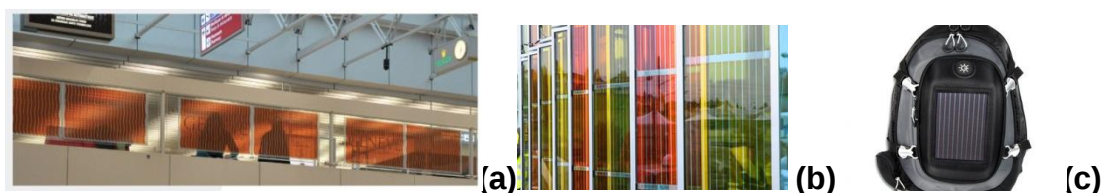


Schéma 1 : exemples d'utilisation de DSSC (a) façade de l'aéroport de Genève par la société G2E (b) vitrage photovoltaïque (Swiss Tech Convention Center) et (c) sac à dos solaire DSSC par la société G24

L'utilisation d'un semi-conducteur organique de type p (Hole Transporting Material : HTM) en remplacement de l'électrolyte liquide afin d'élaborer des dispositifs exempts de liquide est l'une des solutions prometteuses pour répondre à la problématique de l'électrolyte liquide. Le spiro-OMeTAD est le semi-conducteur organique le plus utilisé pour fabriquer des DSSC solides. L'utilisation récente des sensibilisateurs de structure pérovskite a permis d'enregistrer une avancée spectaculaire pour les DSSC solides, les rendements passant de 7% en 2011⁴ à plus de 15%⁵ en 2013 avec un record autour des 19% à ce jour⁶. Les rendements des DSSC solides ont ainsi dépassé ceux des DSSC liquides pour la première fois grâce aux sensibilisateurs de type pérovskite et la barre des 20% devient un objectif raisonnable dans un futur proche pour ce type de technologie. Il est alors envisageable d'imaginer un développement industriel important et à court terme des DSSC solides. Pourtant le spiro-OMeTAD est quasiment le seul HTM disponible sur le marché et son coût onéreux pourrait devenir un frein à l'utilisation à grande échelle des DSSC solides. Bien que le spiro-OMeTAD possède de bonnes propriétés en tant

⁴ Burschka, J.; Dualé, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18042.

⁵ Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, *499*, 316.

⁶ Korea Institute of Science and Technology, **2014**, S. I. Seok, personal communication

que HTM (solubilité, verre moléculaire à haute température de transition vitreuse, bon taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé...), ce matériau présente certains inconvénients notamment la faible mobilité des charges, un taux de recombinaison important et une faible stabilité⁷. Il est donc utile de trouver de nouveaux HTMs ayant un coût plus bas et performants pour les DSSC solides.

L'idée générale de ce projet de thèse est de développer autour du cycle carbazole de nouveaux verres moléculaires destinés à être utilisés comme HTMs pour les DSSC solides et dont la voie de synthèse simple et utilisant des réactifs peu coûteux (carbazole) permettrait d'abaisser les coûts globaux des matériaux. La conception de nos matériaux s'inspire du spiro-OMeTAD, ce qui permettra de conserver les bonnes propriétés relatives à ce HTM de référence. Le but final est de développer des HTMs ayant des propriétés comparables au spiro-OMeTAD mais possédant une forte mobilité des charges (un des inconvénients du spiro-OMeTAD). L'hétérocycle aromatique carbazole sera la base des verres moléculaires développés dans cette thèse. Cet hétérocycle a été étudié pour ses activités biologiques^{8,9}, mais ces dernières décennies, il a fait l'objet de nombreuses applications pour l'optoélectronique^{10,11,12}. L'un des avantages du carbazole est son coût peu élevé et aussi la diversité de sa réactivité¹¹. Des substitutions électrophiles aromatiques peuvent avoir lieu sur les carbones des positions 1 à 8. La fonction amine en position 9 peut subir une substitution nucléophile. Nous utiliserons essentiellement les réactivités des positions 3, 6 et 9 pour concevoir nos verres moléculaires.

Le travail de cette thèse peut se diviser en deux grandes parties : la synthèse et la caractérisation des nouveaux verres moléculaires afin d'établir leurs principales propriétés puis la fabrication des DSSC solides avec les matériaux élaborés. C'est

⁷. Habisreutinger, S. N.; Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Nicholas, R. J.; Snaith, H. J. *Nano Letters* **2014**, *14*, 5561.

⁸. *Biochemistry*, *31* (1992), p. 12069

⁹. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, vol. 34 Springer, Wien (1997), pp. 1–299

¹⁰. Grigalevicius, S. *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 1.

¹¹. Morin, J.-F.; Leclerc, M.; Adès, D.; Siove, A. *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, *26*, 761.

¹². Zhang, Y.; Wada, T.; Sasabe, H. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 809.

donc un projet qui va de la conception du matériau à l'élaboration du dispositif et qui fait intervenir différentes collaborations comme l'institut **XLIM** de Limoges et l'Université technologique de Kaunas (**KTU**) en Lituanie. Un intérêt particulier sera porté à la relation entre la structure des verres moléculaires synthétisés et les propriétés observées. L'idée est de pouvoir relier les performances obtenues en dispositifs DSSC tout solide aux structures chimiques de nos matériaux. Le chapitre I permettra de donner un état de l'art sur les DSSC. Nous porterons une attention particulière sur les HTMs utilisés dans les DSSC solides. Cela nous permettra de préciser ce qui a été réalisé dans ce domaine et la contribution de notre travail au développement des HTMs pour les DSSC solides. Nous nous intéressons dans le chapitre II aux verres moléculaires ayant une topologie linéaire. Ces matériaux possèdent un cœur carbazole substitué sur les positions 3, 6 et 9 par des groupements aryles ou alkyles. Le but de ce chapitre est d'étudier en particulier les effets de ces substituants du cœur carbazole sur les propriétés des matériaux et les relier aux performances des dispositifs. L'idée est de pouvoir dégager une «structure type» de HTMs performants pour les DSSC solides dérivée du carbazole substitué en 3,6 et 9. Le chapitre III mettra à profit la «structure type» établie précédemment pour concevoir d'autres verres moléculaires ayant des structures chimiques complexes. Le chapitre III montrera un concept de synthèse de verres moléculaires permettant l'élaboration d'une large famille de matériaux à structures chimiques facilement modulables à partir d'un synthon de base. Le chapitre IV est consacré aux verres moléculaires ayant une structure en étoile. Les verres moléculaires de ce chapitre ont des structures assez différentes des matériaux étudiés dans les chapitres précédents. Ils possèdent un cœur de type arylamine incluant des unités carbazole. Les études physico-chimiques des matériaux et leurs performances en dispositifs seront également décrites.

Pour finir, il est important de noter que ce travail s'inscrit clairement dans une démarche de synthèse de matériaux, par conséquent la fabrication des dispositifs n'a pas été optimisée de manière approfondie. Cependant, les performances comparatives des dispositifs permettent d'avoir une idée sur le rôle des différents groupements présents sur les HTMs et cela a permis d'orienter la synthèse pour cibler les structures chimiques les plus performantes.

I. Etat de l'art des HTMs pour les DSSC

Ce chapitre vise à présenter le contexte de ce travail de thèse qui décrit la synthèse et la caractérisation de verres moléculaires et qui va jusqu'à leur utilisation comme matériaux transporteurs de trous (HTM) pour élaborer des dispositifs photovoltaïques de type DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) solide. De ce fait, nous ferons un bref historique des DSSC, nous parlerons de leur fonctionnement, des différents matériaux utilisés dans ce type de cellules solaires photovoltaïques...La problématique de ce projet de thèse est le remplacement de l'électrolyte liquide utilisé dans les DSSC permettant de s'affranchir des problèmes de fuite, d'évaporation à haute température, de corrosion des matériaux d'électrodes...Nous ferons donc un état de l'art sur les différents semi-conducteurs permettant de remplacer l'électrolyte liquide afin d'obtenir des DSSC solides.

Le point clé de notre travail reste le développement de nouveaux verres moléculaires semi-conducteurs pour les DSSC, une attention particulière sera donc accordée à ce type de matériau. Nous discuterons de la notion de verre moléculaire et tenterons de mettre en lumière les paramètres importants pour leurs utilisations comme HTMs des DSSC. Dans ce cadre nous présenterons les travaux réalisés avec la molécule de *2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene* (spiro-OMeTAD) (*cf.* Schéma I-1) qui est le HTM de référence pour les DSSC solides. Nous discuterons des autres molécules qui ont été décrites dans la littérature et utilisées comme HTMs. Sachant que les HTMs sont utilisés pour les DSSC solides, nous ne préciserons pas systématiquement le caractère solide des dispositifs dès lors que nous parlons des DSSC contenant ces matériaux.

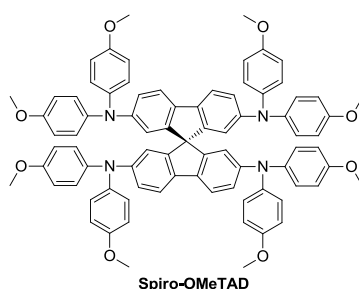


Schéma I-1 : structure chimique de la molécule de 2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-methoxyphenyl)amino]-9,9'-spirobifluorene intitulée Spiro-OMeTAD

A. Les cellules photovoltaïques à colorant

1. Historique et l'effet photovoltaïque

L'effet photoélectrique est l'émission d'un électron par un matériau sous l'action d'une onde électromagnétique. Quant à l'effet photovoltaïque, c'est un exemple des effets photoélectriques, qui consiste à utiliser l'électron émis pour la production de l'électricité grâce à un dispositif photovoltaïque. Le français Becquerel a mis en évidence ce processus en 1839, lorsqu'il illumina une électrode d'argent immergée dans un électrolyte contenant des ions halogénures¹. En 1887, Moser observa un processus similaire lors de ses travaux sur les dispositifs photo-électrochimiques². En effet, il observa une augmentation de la tension lors de l'ajout dans l'électrolyte du colorant érythrosine (Schéma I-2) : c'est l'effet photovoltaïque par la sensibilisation d'un colorant.

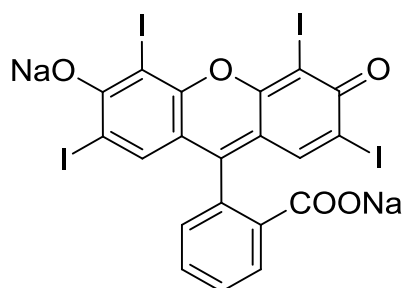


Schéma I-2 : structure chimique de l'érythrosine utilisée par Moser en 1887

Bien que l'effet photovoltaïque fût découvert dans un système électrochimique à électrolyte liquide, la première cellule solaire fabriquée par les laboratoires Bell en 1954 était à base de silicium³. De nos jours, les cellules solaires à base de silicium sont produites à grande échelle et dominent largement le marché du photovoltaïque. Quant à la sensibilisation des colorants pour la conversion photovoltaïque, elle a été l'objet de nombreuses études⁴, mais les travaux de l'équipe de Grätzel en 1991⁵ peuvent être considérés comme pionniers dans le développement des cellules solaires à colorant.

2. Les cellules photovoltaïques hybrides liquides à colorant

Les cellules solaires sensibilisées à colorant ou DSSC, se distinguent des cellules photovoltaïques à jonction P-N par leur fonctionnement qui rappelle le principe de la photosynthèse dans les plantes. Les plantes vertes captent la lumière

du soleil grâce à un colorant qui est la chlorophylle et la transforment en énergie chimique. Par analogie, les cellules sensibilisées captent l'énergie solaire grâce à un colorant et la convertissent en courant électrique. Ces dispositifs sont composés d'un oxyde semi-conducteur mésoporeux sur lequel est adsorbé le colorant en contact avec un électrolyte contenant le couple redox triiodure/iodure dans l'acétonitrile. L'absorption de la lumière est assurée par le colorant et le transport des charges par l'oxyde semi-conducteur et l'électrolyte⁶. Les DSSC fonctionnent schématiquement de la manière suivante : après l'absorption de l'énergie solaire par le colorant, un électron du colorant est injecté dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Cet électron peut alors être transporté dans l'oxyde et collecté par l'anode pour circuler dans le circuit extérieur. Le colorant ayant transféré un électron à l'oxyde se retrouve alors dans un état oxydé. Il sera régénéré par l'électrolyte avec lequel il est directement en contact. Le schéma I-3 résume le principe de fonctionnement et la composition des DSSC.

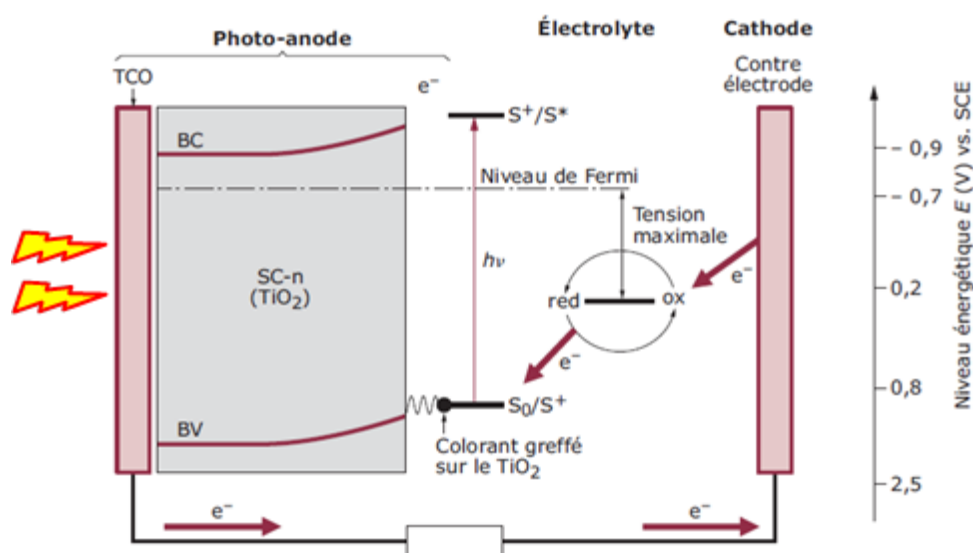


Schéma I-3 : Principe de fonctionnement et composition des DSSC. Les niveaux énergétiques des différents matériaux sont rappelés ainsi que la tension maximale de la cellule⁶

La sensibilisation d'un oxyde semi-conducteur par des colorants pour la conversion photovoltaïque a été étudiée dès la fin des années 70^{7,8,9}, mais les rendements des dispositifs étaient encore très faibles à cette époque. L'un des problèmes rencontrés était la faible proportion de photons absorbés par la monocouche du colorant déposée sur la surface plane de l'oxyde semi-conducteur. Les tentatives de dépôt de multicouches de colorant furent souvent infructueuses¹⁰.

L'option proposée fut alors l'augmentation de la surface de l'oxyde pour permettre de déposer en monocouche une grande quantité de colorant afin d'améliorer la quantité de photon du spectre solaire absorbée. Matsumura *et al.*¹¹ ainsi qu'Alonzo *et al.*¹² utilisèrent le recuit du ZnO pour améliorer sa sensibilisation par la rose du Bengale et ses dérivés. Willig et ses collaborateurs publièrent un dispositif avec une bonne efficacité d'absorption grâce à la sensibilisation du sulfure d'étain SnS₂¹³. Cependant, tous ces dispositifs étaient peu stables et présentaient des rendements de conversion bien en dessous des 1%. En 1991, l'équipe de M. Grätzel utilisa un film mésoporeux de nanoparticules de TiO₂ avec un colorant à base de ruthénium et cela permit d'améliorer nettement le rendement de conversion photovoltaïque des cellules DSSC passant de moins de 1% à plus de 7%⁵. La grande surface spécifique formée par la structure mésoporeuse des nanoparticules de TiO₂ a permis d'augmenter la quantité de colorant adsorbé sur l'oxyde, améliorant ainsi l'absorption (25-150 m².g⁻¹, BET pour 10 nm environ de tailles de particules,)¹⁴. Le dispositif utilisait un colorant à base de ruthénium dont la structure est rappelée sur le Schéma I-4. De nombreux travaux furent réalisés par la suite sur les cellules DSSC^{15,16,17,18} pour améliorer leur rendement et leur stabilité. De nos jours, les cellules DSSC liquides dépassent les 12% de rendement de conversion¹⁹. Le tableau I-1 donne les principaux rendements obtenus avec les cellules DSSC dont les sensibilisateurs seront décrits dans la sous partie B.1.b.

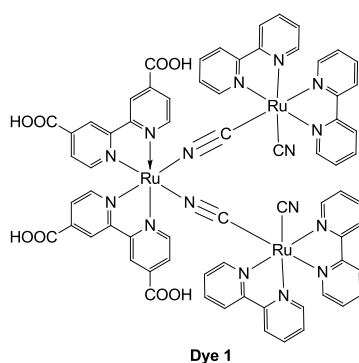


Schéma I-4 : colorant à base d'un complexe de ruthénium utilisé par M. Grätzel en 1991

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	année
DSSC (colorants organiques)					
TiO ₂ / Dye 1/Iodure /Pt	~ 12.50	~ 0.65	68.4	7.10	1991 ⁵
TiO ₂ / Black dye/Iodure /Pt	20.53	0.72	70.41	10.40	1993 ²⁰
TiO ₂ /Cyc-B11 /Iodure/Pt	20.05	0.74	77	11.50	2009 ²¹
TiO ₂ /YD2-o-C8/Co(III-II)/Pt	17.66	0.93	74	12.30	2011 ¹⁹
DSSC (colorants inorganiques)					
TiO ₂ / CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /Bromure/Pt	5.57	0.96	0.59	3.13	2009 ²²
TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / Iodure/Pt	15.99	0.63	0.62	6.20	2011 ²³
TiO ₂ / CdSe (QD)/ Polysulfide/Pt	7.51	0.71	0.5	2.70	2007 ²⁴
TiO ₂ / PbS (QD)/ Polysulfide/ Au/CuS	24.17	0.42	0.56	5.73	2013 ²⁵

Tableau I-1 : Les meilleurs rendements de conversion des cellules DSSC liquides utilisant des colorants organiques et inorganiques

Les dispositifs DSSC présentés jusqu'ici utilisent un électrolyte liquide. Cependant, l'utilisation de cet électrolyte liquide a été à l'origine de certains problèmes²⁶ tels que la fuite de l'électrolyte, l'évaporation du solvant à haute température, la corrosion des électrodes... Ces différents problèmes constituent des verrous à un développement rapide des cellules DSSC à l'échelle industrielle. Pour pallier cette situation, l'une des solutions envisagées consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un semi-conducteur de type p, permettant d'obtenir des DSSC solides développés dans la partie suivante.

B. Les DSSC : de l'électrolyte liquide au solide

L'utilisation d'un semi-conducteur de type p à la place de l'électrolyte liquide permet de fabriquer des DSSC solides et de s'affranchir des problèmes d'évaporation, de fuite et de corrosion des matériaux d'électrode²⁷. La figure I-1 présente l'évolution du rendement de conversion en fonction du temps à 65°C et 85°C d'une cellule DSSC utilisant un électrolyte à base de propionitrile. Nous pouvons observer à 60°C une légère diminution du rendement de conversion jusqu'à plus de 2000 heures. Par contre à 85°C, le rendement de conversion baisse de manière importante et la diminution atteint quasiment 50% au bout des 1000 heures. Cette expérience illustre les problèmes de stabilité en température des cellules DSSC utilisant des électrolytes liquides²⁸.

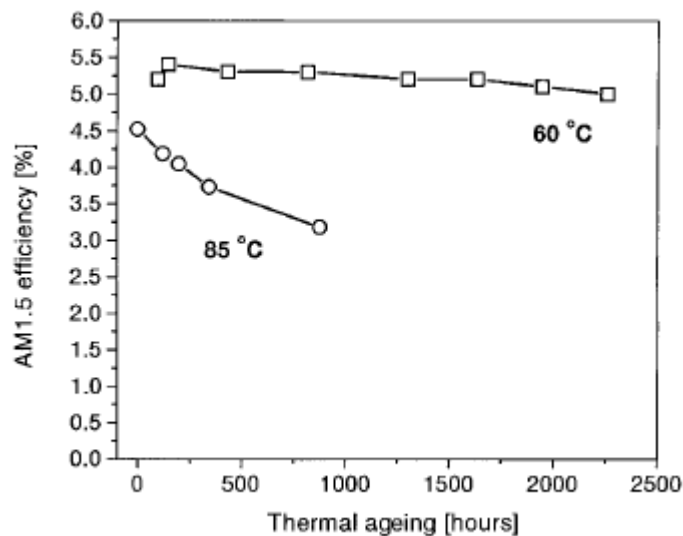


Figure I-1 : Evolution du rendement de conversion à différentes températures d'une cellule DSSC utilisant un électrolyte liquide à base de propionitrile²⁸

L'utilisation des semi-conducteur de type p apparaît comme une solution intéressante pour aller vers des dispositifs sans liquide et plus facilement industrialisable. Cependant, l'utilisation de ces matériaux a conduit à certaines limitations comme le faible taux de remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé. Nous parlerons en détails de ce point plus loin dans le manuscrit.

Les matériaux utilisés dans les DSSC solides seront décrits dans un premier temps, avant que les phénomènes physiques impliqués dans leur fonctionnement ne soient exposés en détails.

1. La composition des DSSC et les matériaux utilisés

a) L'anode transparente

L'anode transparente est composée d'un substrat de verre, sur lequel est déposée une couche d'oxyde conducteur et transparent ou TCO (Transparent Conductive Oxides) ($R < 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, Transmission $> 80\%$). La dernière couche de l'anode transparente est un oxyde semi-conducteur à large gap sur lequel le colorant sera adsorbé.

(1) L'oxyde conducteur et transparent (TCO)

Il s'agit en général pour les DSSC, du FTO (Fluorine doped Tin Oxide) qui est composé du SnO_2 dopé au fluor ou de l'ITO (Indium Tin Oxide) qui contient en masse 90% de In_2O_3 et 10% de SnO_2 ²⁹. Le problème concernant l'ITO est son coût élevé et la rareté de l'indium, mais des études ont été réalisées sur d'autres oxydes conducteurs transparents. Ces systèmes sont souvent composés d'un oxyde ou d'un mélange d'oxydes (ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , CdO ...) et de dopants (Sn, Ge, Mo, F, Sb, As...) ^{30,31}

Il est également possible d'utiliser des substrats flexibles transparents à la place du verre, permettant l'élaboration des dispositifs flexibles. L'ITO peut être déposé sur un polymère tel que le PET (poly(éthylène téréphtalate)) ou le PEN (poly(éthylène naphthalate)) ^{32,33}.

(2) La couche d'oxyde semi-conducteur

Cette couche d'oxyde semi-conducteur est en fait double : la couche compacte et la couche poreuse. La couche compacte permet entre autre d'éviter les courts-circuits lors du dépôt de la contre électrode métallique. Des travaux ont montré le rôle important de la couche compacte sur les propriétés des cellules DSSC^{34,35}. Quant à la couche mésoporeuse, grâce à sa grande surface spécifique, elle permet l'adsorption d'une grande quantité de colorant afin d'optimiser l'absorption des photons provenant du spectre solaire. Des oxydes semi-conducteurs transparents à large gap ($> 3\text{eV}$) de type n sont utilisés car l'oxyde sert aussi à transporter les électrons et ne doit pas absorber dans la zone d'absorption du colorant (visible et l'infrarouge).

Le dioxyde de titane (TiO_2) reste l'oxyde principalement utilisé pour les DSSC. C'est un matériau qui possède une grande stabilité et qui est non toxique et largement utilisé comme pigment dans les peintures, les pâtes dentifrices, les produits alimentaires (E171)...L'un des avantages du dioxyde de titane est son coût peu élevé et son abondance sur la terre (Ti est le 9^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre). Le TiO_2 existe sous différentes variétés allotropiques : le rutile, l'anatase et le brookite. Cependant l'anatase (*cf.* Figure I-1) est la structure cristalline la plus utilisée dans les DSSC car elle possède un gap plus grand que la structure rutile (3.2 contre 3.0 eV) ; de plus son niveau de Fermi est plus haut, ce qui permet d'avoir une V_{OC} plus grande. La structure cristalline de l'anatase est de type quadratique. Elle peut être décrite en termes de chaînes d'octaèdres TiO_6 reliés par leur arrêtes en zigzag (les atomes d'oxygène occupent les sommets et les atomes de titane les centres des octaèdres)³⁶. La figure I-2 donne la structure cristalline et la chaîne d'octaèdres. Pour les DSSC, des nanoparticules de TiO_2 sont utilisées pour former la couche poreuse. Ces nanoparticules sont souvent synthétisées par hydrolyse d'un précurseur de titane en milieu acide ou basique³⁷. Des études ont montré l'influence que peuvent avoir les conditions de synthèse sur les propriétés des nanoparticules^{38,39}.

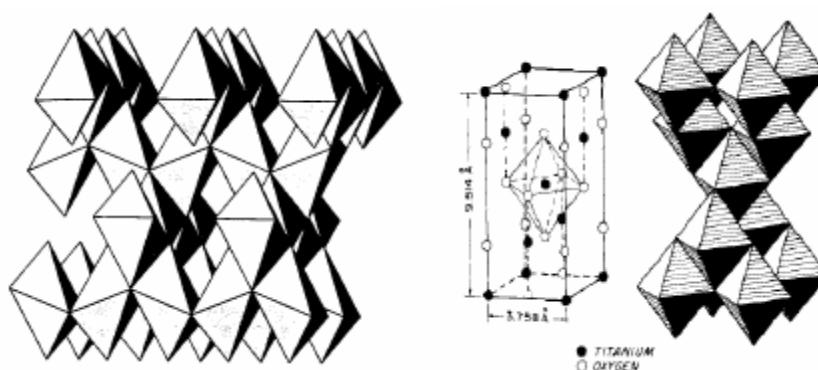


Figure I-2 : structure cristalline du TiO_2 de type anatase⁴⁰

Le spin coating et le Doctor Blade sont les techniques de dépôt les plus communément utilisées pour réaliser la couche mésoporeuse^{41,42,43}. (figure I-3). L'épaisseur de la couche poreuse est d'environ 10 μm et 2 μm respectivement pour les DSSC à électrolyte liquide et solide. Un traitement au TiCl_4 est effectué avant la sensibilisation de l'électrode transparente⁴⁴. Ce traitement modifie certaines propriétés de la couche mésoporeuse dans le but d'améliorer les performances de la

cellule. Nous pouvons citer la création d'une fine couche de TiO_2 ultra pure, ce qui permet d'éviter la présence de résidus carbonés ou d'impuretés à la surface de la couche poreuse⁴⁵. Ce traitement améliore l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde^{46,38}. Il abaisse le niveau énergétique de la bande de conduction du TiO_2 , ce qui permet d'augmenter l'efficacité du transfert d'électron^{45,47}. Il permet également d'améliorer la longueur de diffusion des électrons dans la couche poreuse ce qui limite leurs recombinaisons^{47,48}.

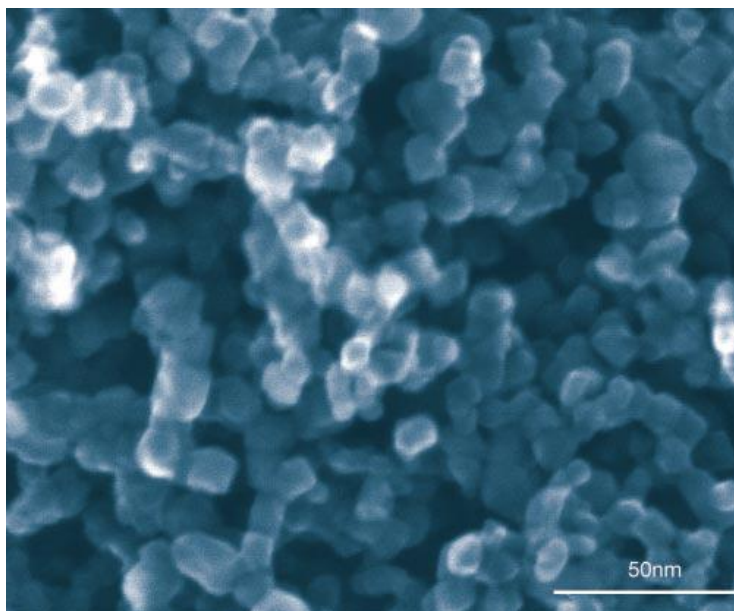


Figure I-3 : image de la couche poreuse du TiO_2 au MEB⁶

Bien que le TiO_2 soit l'oxyde le plus utilisé dans les DSSC, ce matériau présente certains inconvénients. L'étape indispensable du frittage du film mésoporeux nécessite un traitement thermique à haute température (500°C). Ce procédé pourrait restreindre l'utilisation du TiO_2 pour les dispositifs flexibles de type polymère dont la stabilité thermique est inférieure à ces valeurs. Des travaux ont été menés sur d'autres oxydes métalliques tels que le SnO_2 ⁴⁹, le Zn_2SnO_4 ⁵⁰, le SrTiO_3 ⁵¹, le ZnO ⁵². Ce dernier reste l'un des oxydes prometteurs qui pourrait être utilisé à la place du TiO_2 dans les DSSC⁵³. En effet, le ZnO possède un gap de 3,3 eV qui est proche de celui du TiO_2 (3.2 eV), une meilleure mobilité électronique que le TiO_2 et une meilleure réactivité que le TiO_2 , ce qui permet une synthèse dans des conditions plus douces et facilite l'utilisation de substrats flexibles. En revanche le ZnO possède des taux de recombinaison plus importants qui limitent les performances des cellules⁵⁴.

Il a alors été proposé (entre autres) de réaliser des structures core-shell avec une coquille de TiO_2 recouvrant les nanotubes de ZnO ⁵⁵

b) Le sensibilisateur

Le colorant adsorbé sur la surface de l'oxyde mésoporeux assure la fonction d'absorption de photons dans les cellules DSSC. Pour pouvoir remplir cette fonction de manière optimale, le colorant doit posséder certaines propriétés.

- La longueur d'onde d'absorption maximale du colorant doit être dans le domaine du visible ou le proche infrarouge car l'émission solaire est plus intense dans cette gamme de longueur d'onde.
- Le coefficient d'absorption du colorant doit être élevé pour limiter les pertes par transmission du spectre solaire.
- La LUMO du colorant, niveau auquel l'électron sera promu suite à sa photoexcitation, doit être au-dessus de la bande de conduction du TiO_2 pour assurer l'injection d'un électron dans la bande de conduction de l'oxyde.
- D'une manière générale, le colorant doit avoir une affinité chimique avec la surface de l'oxyde pour permettre un greffage efficace. Les colorants organiques en particulier, portent des fonctions permettant leur greffage sur l'oxyde de titane (COOH majoritairement, H_2PO_3 , $\text{SO}_3\text{H}\dots$)⁵⁶
- Le colorant doit être adapté au procédé utilisé lors de la sensibilisation. La solubilité est par exemple nécessaire si la sensibilisation se fait en solution.
- Le colorant doit également posséder une bonne stabilité photochimique, électrochimique et chimique pour pouvoir s'oxyder et se réduire sans dégradation.

Des matériaux organiques et inorganiques sont utilisés comme sensibilisateurs pour la fabrication des DSSC. Nous pouvons citer quatre classes principales de sensibilisateurs : les complexes métalliques, les colorants organiques, les Quantum Dots (QDs) et les halogénures métalliques de structures pérovskites. Nous discuterons dans la suite du document des différentes classes de ces sensibilisateurs.

(1) Les complexes métalliques

Les complexes métalliques et particulièrement les complexes de ruthénium ont fait l'objet de nombreux travaux pour leur utilisation en tant que colorant de DSSC

(schéma I-5). Ils sont composés d'un ion métallique central et de ligands ayant au moins une fonction de greffage sur l'oxyde. La fonction carboxylique est le groupement de greffage le plus utilisé. L'absorption dans le visible est due au transfert électronique entre le ligand et le métal, ce processus est appelé MLCT (Metal to Ligand charge transfer). En effet, suite à l'absorption d'un photon, un électron du Ru(II) est transféré dans l'orbitale π^* d'un ligand, cet électron pourra alors être injecté dans la bande de conduction de l'oxyde. Il est possible de moduler les énergies du MLCT en jouant par exemple sur la nature des ligands pour optimiser l'efficacité du transfert électronique à l'oxyde ou la régénération du colorant.

Les complexes de Ru avec un ligand bipyridine comportant des fonctions acides carboxyliques ont été utilisés pour la sensibilisation d'un monocristal de TiO_2 en 1979⁵⁷. En 1985, Desilvestro et al. ont utilisé des complexes de Ru similaires et obtinrent un IPCE de 44%⁵⁸. En 1991, O'Regan et al. utilisèrent un trimère de complexe de Ru (dye1 cf. Schéma I-6), combiné à une électrode poreuse de TiO_2 qui permit une réelle amélioration de l'absorption des photons conduisant à un rendement de conversion de plus de 7%, ce qui constitua une rupture avec les dispositifs DSSC de l'époque⁵. En 1993, l'équipe de Grätzel publia une série de complexes de Ru les $(\text{X})_2\text{bis}(2,2'\text{-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate})\text{ruthenium(II)}$ avec $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I , CN et SCN . Parmi ces complexes, l'analogue portant des ligands thiocyanate, nommé **N3**, présente des propriétés remarquables, telles qu'une forte adsorption à la surface de l'oxyde et un large spectre d'IPCE allant jusqu'à 800 nm. Cela a permis d'obtenir un rendement de conversion d'environ 10%⁵⁹. Dans l'objectif d'améliorer l'absorption des photons, un complexe de Ru avec trois ligands thiocyanate et un ligand terpyridine trisubstitué par des acides carboxyliques a été conçu. Ce complexe nommé « black dye » présentait un déplacement bathochrome (en comparaison avec le complexe **N3**) dû à la baisse de l'énergie du MLCT. Ce colorant a ainsi permis d'obtenir un spectre d'IPCE qui couvre tout le domaine du visible et allant jusqu'au proche infrarouge à plus de 920 nm (Figure I-4). Le dispositif élaboré avec le «black dye» (**N749**) donna un rendement de conversion de 10.4%⁶⁰. Nazeeruddin et al. ont étudié l'influence des protons des acides carboxyliques du colorant **N3** sur les performances des DSSC. Ils ont obtenu, grâce à une déprotonation partielle du **N3**, le colorant **N719**. Cette déprotonation partielle a permis d'abaisser les potentiels redox du colorant et d'augmenter la conversion photovoltaïque⁶¹.

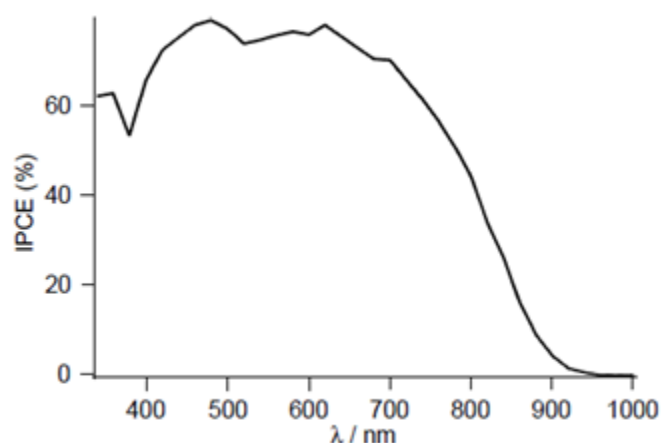


Figure I-4 : IPCE du dispositif DSSC utilisant le black dye comme colorant sensibilisateur ($\text{TiO}_2/\text{Black dye}/\text{Iodure}/\text{Pt}$). L'IPCE est étendu jusqu'à plus de 900 nm⁶⁰.

Hormis les ligands bipyridine, des ligands dérivés du thiophène ont été également utilisés. Les complexes de Ru ainsi élaborés ont montré une amélioration du coefficient d'extinction molaire de 30% environ et un déplacement bathochrome de 10 nm en comparaison avec le colorant **N719**⁶². Ainsi, l'ajout d'un dérivé de thiophène sur le **N719** a permis d'obtenir le **C106** ayant un fort coefficient d'extinction molaire (Cf. tableau I-2). Ce dernier a permis d'atteindre une conversion de 5% en DSSC solide⁶³ et environ 12% en DSSC liquide⁶⁴.

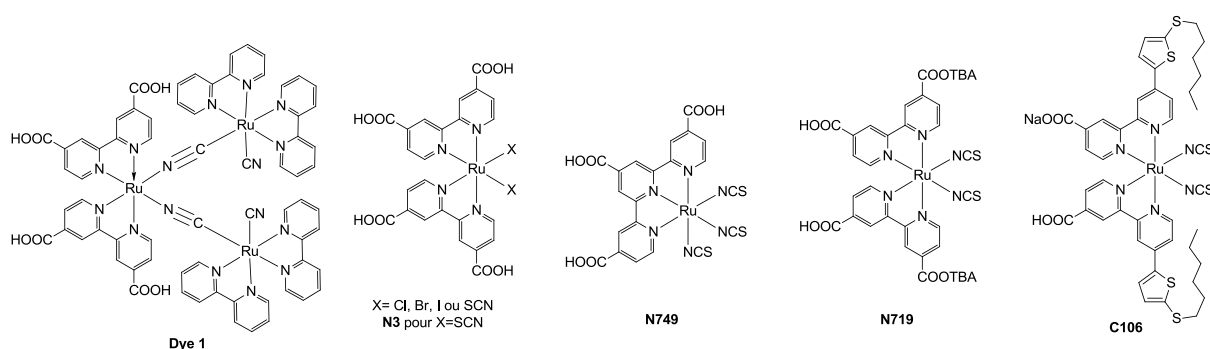


Schéma I-5 : structures chimiques des principaux colorants complexes de ruthénium

	Dye 1	N3	N749	N719	C106
$\lambda_{\max}$ (nm)	526	534	620	535	550
ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)		14200	6500	14700	18700

Tableau I-2 : les longueurs d'ondes d'absorption maximales et les coefficients d'extinction molaire des colorants Dye 1, N3, N749, N719 and C106

Bien que les complexes de Ru soient les plus utilisés dans les DSSC, ces matériaux présentent certains inconvénients. L'un des inconvénients majeur est leur faible absorption dans le proche-infrarouge ; à cela on peut ajouter le problème du coût et de la rareté du ruthénium. De nombreuses phthalocyanines ont été synthétisées pour des applications DSSC, mais ces composés possèdent souvent une mauvaise solubilité et des problèmes d'agrégation à la surface de l'oxyde nécessitant l'utilisation de coadsorbants^{65,66,67}. Quant aux dérivés de porphyrines, ils ont montré de bonnes efficacités dans les DSSC^{68,69,67}. Un rendement de plus de 12% a été obtenu avec un colorant dérivé de porphyrine dont la structure est présentée au Schéma I-6, le **YD2-o-c8** ($\lambda_{\max} = 645$ nm, $\epsilon = 31000$ M⁻¹.cm⁻¹) qui constitue l'un des meilleurs résultats obtenus en DSSC liquide à l'heure actuelle¹⁹.

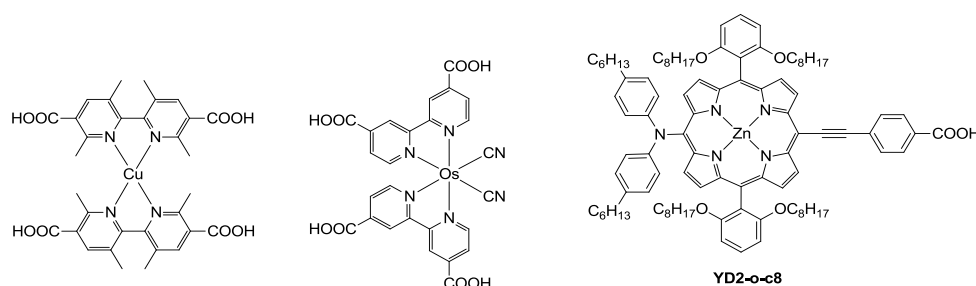


Schéma I-6 : structures chimiques des autres colorants complexes métalliques

(2) Les colorants organiques

Les colorants organiques présentent de nombreux avantages par rapport aux complexes métalliques.

- Ils ne contiennent pas d'élément métallique parfois coûteux et polluants pour l'environnement.
- Ils possèdent en général, des coefficients d'extinction molaire plus élevés que les complexes de ruthénium ; ils sont pour cela mieux

adaptés pour les DSSC solides où l'épaisseur de la couche d'oxyde poreuse est plus faible.

- Les colorants organiques présentent des structures très variées et facilement modulables.

Les colorants organiques présentent en général, un design de type **D- π -A** où **D** est un groupement donneur d'électron, **π** est une chaîne conjuguée et **A** un groupement accepteur d'électron (cf. Schéma I-7). Dans ce design, il est possible d'apporter des modifications sur chacun des trois composants pour améliorer les propriétés du colorant. Lors de l'absorption d'un photon par le colorant, un transfert électronique intramoléculaire se fait entre le donneur et l'accepteur via la chaîne conjuguée. Cet électron sera finalement injecté par l'accepteur (portant le groupement d'encrage) dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur (TiO_2).

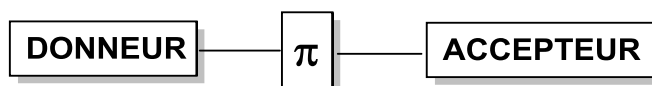


Schéma I-7 : design général souvent adopté pour l'élaboration des colorants organiques

De nombreux composés tels que la coumarine, l'indole, le tétrahydroquinoline, les triarylamines, les carbzoles... ont été utilisés pour élaborer des colorants pour les DSSC.

(a) *Colorants à base d'indole*

Le premier colorant dérivé de l'indole utilisé dans les DSSC a été décrit en 2003 par Horiuchi et al. Ce colorant, nommé **D102** (cf. Schéma I-8) avait été utilisé en DSSC liquide pour obtenir un rendement de 6.1%⁷⁰. Schmidt-Mende et al. ont utilisé le **D102** en 2005 en DSSC solide pour obtenir un rendement de 4.1% supérieur à celui obtenu avec le colorant complexe de ruthénium **N719** dans les mêmes conditions. Ce résultat a mis en évidence la supériorité du colorant organique **D102** en DSSC solide face aux complexes de ruthénium notamment grâce à un coefficient d'extinction molaire plus élevé ($\lambda_{\text{max}} = 491 \text{ nm}$, $\epsilon = 55800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)⁴¹. Dans le but d'étendre le spectre d'absorption, un groupement rhodanine supplémentaire a été ajouté sur la structure du **D102** pour obtenir le colorant **D149** (Cf. Schéma I-8). Ce dernier a permis d'obtenir un rendement de 8% en DSSC (liquide), ce qui était comparable aux conversions obtenues avec les colorants

complexes de ruthénium⁷¹. Snaith et. al. ont utilisé le **D149** pour obtenir une conversion d'énergie de 4.2% en DSSC solide, ce qui est comparable à celle obtenue avec le **D102**⁷². Ito et al. ont introduit, sur la structure du **D149**, une chaîne n-octyle pour diminuer les interactions de type π -stacking entre les colorants qui engendrent des agrégations à la surface de l'oxyde. Ils ont obtenu, grâce au nouveau colorant nommé **D205**, un rendement de 9.5%, ce qui est supérieur à celui obtenu avec le **D149** confirmant ainsi la pertinence de leur démarche⁷³. Un rendement de plus de 7% a été obtenu en DSSC solide avec le **D205** combiné au PEDOT comme HTM⁷⁴.

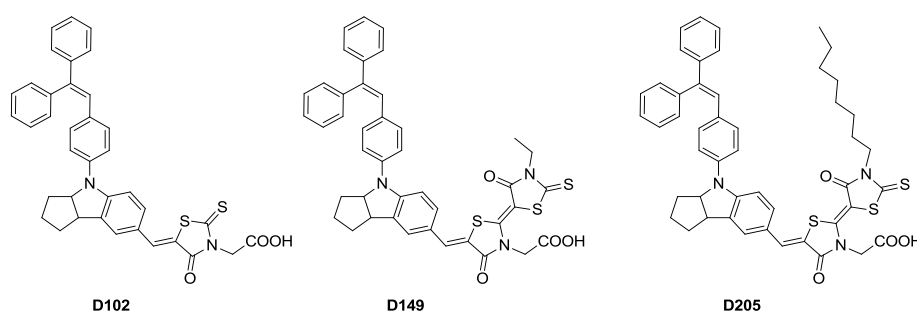


Schéma I-8 : structures chimiques des colorants organiques dérivés d'indole

(b) Colorants dérivés de triarylamines

Les triarylamines sont largement utilisées comme groupement donneur d'électrons dans les colorants organiques pour les DSSC (schéma 1-9). Yanagida et al. ont utilisé deux colorants dérivés de triphénylamine, ayant une structure très simple, pour les DSSC. Ils ont obtenu des rendements de 3.3% et 5.3% respectivement pour le **dye 2** et le **dye 3**⁷⁵. Les travaux de Sun et al. ont permis la synthèse d'une série de colorants dérivés de la triphénylamine^{76,77,78,79}. Un de ces colorants (**dye 4**) a permis d'obtenir une conversion de 5.1% comparé à 6% pour le complexe de Ru **N719**⁷⁶ en DSSC liquide. Cependant lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus fine ($\sim 3\mu\text{m}$), le **dye 4** donne une meilleure efficacité de conversion que le **N719**. Ce résultat confirme une fois de plus, la supériorité des colorants organiques sur les complexes de Ru lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est faible comme dans les DSSC solides.

D'autres travaux ont été réalisés sur ces colorants dérivés de triarylamines^{80,81}. En 2009, une série de colorants dérivés de la triphénylamine avec un espaceur thiophène a été décrite par Nazeerudin et al⁸¹. Les rendements de conversion en

DSSC solide ont dépassé les 3%. L'utilisation d'un espaceur *cyclopentadithiophène* a permis d'obtenir le colorant **C220** qui a donné en 2011, des performances de plus de 6% en DSSC solide⁸². En 2012, Park et al. ont étudié trois colorants dérivés de triphénylamine en faisant varier les groupements terminaux en para de la triphénylamine. Ils ont montré que le groupement terminal méthoxy permettait d'avoir une meilleure affinité chimique avec le Spiro-OMeTAD, comparé au groupement alkyle ou fluor. Cette plus grande affinité chimique améliore l'efficacité du transfert de trous dans le HTM et par conséquent, le rendement de conversion photovoltaïque⁸³. Grätzel et al. ont décrit des colorants à base de triphénylamine ayant de bonnes propriétés de photogénération avec des rendements dépassant les 6%. Une conversion de 7.2% a été obtenue avec le Dye **Y123** combiné au Spiro-OMeTAD dopé au Co(III), ce qui constitue l'un des meilleurs résultats obtenus avec un colorant organique en DSSC solide⁸⁰.

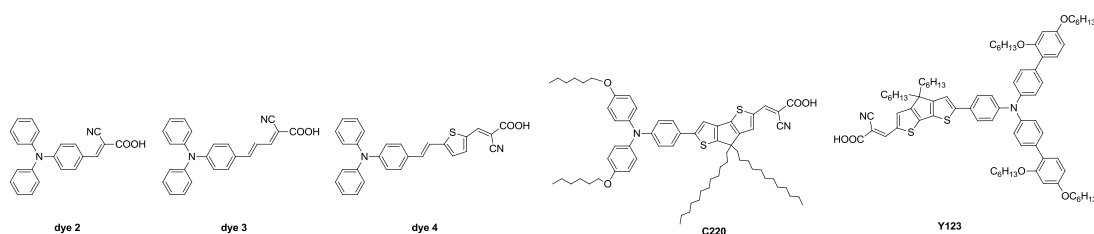


Schéma I-9 : structures chimiques de quelques colorants dérivés de la triphénylamine

(3) Les Quantum dots

Les Quantum dots (QDs) sont des nanocristaux semi-conducteurs dont les propriétés optoélectroniques dépendent fortement de leurs tailles. Ils peuvent être utilisés comme sensibilisateurs pour les DSSC car leurs gaps peuvent être modulés grâce à leurs tailles. Les QDs les plus utilisés pour les DSSC sont des chalcogénures métalliques composés d'un métal tel que le Pb, Cd et Sb combiné avec un chalcogène comme le S et Se ; comme exemples nous pouvons citer : Pbs, CdS, CdSe ou Sb₂S₃ (cf. figure I-5)⁸⁴

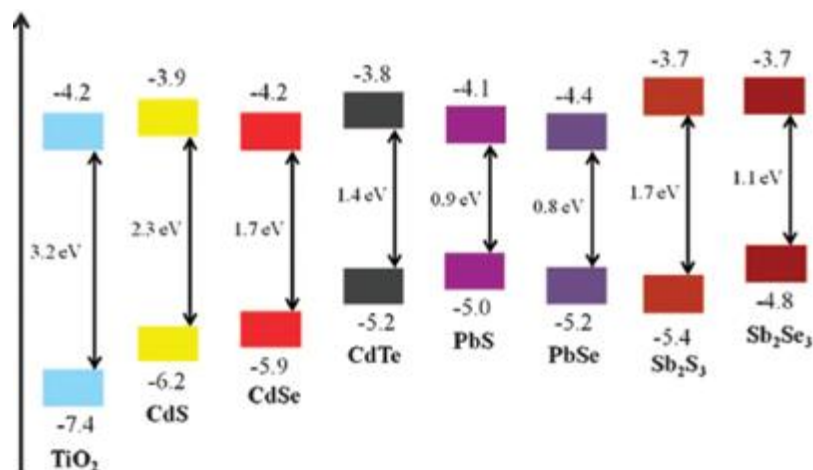


Figure I-5 : Niveaux d'énergie par rapport au vide de différents QD dérivés de chalcogénures métalliques pouvant être utilisés comme sensibilisateurs. CdS (5nm), CdSe (3 nm), CdTe (3.8nm), PbS (2.4 nm) ,18 PbSe (4.5nm), Sb₂S₃ (5nm) ,86 Sb₂Se₃ (5nm)⁸⁴

Les QDs possèdent de bonnes propriétés d'absorption qui peuvent être mises à profit dans les DSSC solides où une couche de TiO₂ mésoporeux plus fine est utilisée. Le tableau I-3 présente les principaux résultats obtenus avec des DSSC solides associant QDs et le Spiro-OMeTAD ou le P3HT comme HTM. Cependant la difficulté à couvrir complètement la surface du TiO₂ mésoporeux reste la limitation majeure des QDs. Les pertes par recombinaisons sont par conséquent importantes aux interfaces TiO₂/QDs/HTM et les V_{OC} et FF des dispositifs résultants sont souvent assez limités. Dans le but d'améliorer cette situation, différentes solutions ont été utilisées parmi lesquelles le dépôt d'une fine couche d'Al₂O₃ sur la couche mésoporeuse du TiO₂ permettant d'améliorer l'infiltration des pores par le QDs⁸⁵. La qualité des interfaces TiO₂/QDs/HTM peut être améliorée grâce à des composés tels que l'hydrazine, les dérivés de thiols aromatiques qui modifient la surface des QDs^{86,87}.

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	année
TiO ₂ /CdS/Spiro-OMeTAD	1.63	0.71	69	0.8	2009 ⁸⁸
TiO ₂ /CdS/P3HT	4.84	0.84	53	2.1	2011 ⁸⁹
TiO ₂ /CdS/CdSe/Spiro-OMeTAD	2.02	0.72	60	0.8	2011 ⁹⁰
TiO ₂ /CdSe/P3HT	5.9	0.54	53	1.6	2012 ⁹¹
TiO ₂ /PbS/Spiro-OMeTAD	4.58	0.56	57	1.4	2009 ⁸⁸
TiO ₂ /PbS/P3HT	11	0.61	50.4	3.3	2012 ⁹²
TiO ₂ /Sb ₂ S ₃ /Spiro-OMeTAD	10.62	0.61	48	3.1	2010 ⁹³
TiO ₂ /Sb ₂ S ₃ /P3HT	13.02	0.64	61	5.1	2010 ⁹⁴

Tableau I-3 : résumé des principaux résultats obtenus avec les sensibilisateurs QD en DSSC solide utilisant le spiro-OMeTAD et le P3HT comme HTM.

(4) Les matériaux pérovskites

La pérovskite, du nom du minéralogiste russe Lev Perovski, désignait à l'origine le titanate de calcium (CaTiO₃). La pérovskite a été plus tard utilisée pour désigner les composés ayant une structure cristalline du même type que le CaTiO₃. La figure I-6 donne la structure cristalline des pérovskites de formule générale ABX₃⁸⁴. Les pérovskites composées d'halogénures métalliques et d'un dérivé d'ammonium désignent les composés pour lesquels X est un halogène (X = I, Br, Cl), B un métal (Sn, Pb) et A un dérivé d'ammonium ou le Césium. Cette classe de pérovskite hybride (organique et inorganique) a été découverte par Weber⁹⁵ et a été développée par Mitzi et al^{96,97}. Ces matériaux ont révélé des fortes potentialités pour la conversion photovoltaïque liées à leurs bonnes propriétés d'absorption de photons et de transport de charges. T.Miyasaka et son équipe furent les premiers à utiliser les pérovskites à la place des colorants classiques des DSSC entre 2006 et 2008. Les composés CH₃NH₃PbI₃ et CH₃NH₃PbBr₃ ont été utilisés comme sensibilisateurs en combinaison avec un électrolyte liquide ou un HTM solide (le composite polypyrrole + noir de carbone). Ils obtinrent une conversion variant entre 0.4% et 2% pour les dispositifs solides⁹⁸ et dans le système composé d'un électrolyte liquide, une conversion de 3.8% fut obtenue⁹⁹. N.G. Park et al. optimisèrent la surface du TiO₂

pour obtenir un rendement de 6.5% avec le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dans un système à électrolyte liquide¹⁰⁰ Toutefois, la limitation majeure de ces dispositifs est la stabilité du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dans l'électrolyte liquide. En effet, la pérovskite se solubilise dans l'électrolyte liquide ce qui conduit à une dégradation rapide du dispositif. L'utilisation des pérovskites combinées à un HTM pour fabriquer des DSSC solides apparut alors comme une piste particulièrement prometteuse pour s'affranchir des problèmes de stabilité dans l'électrolyte liquide des DSSC.

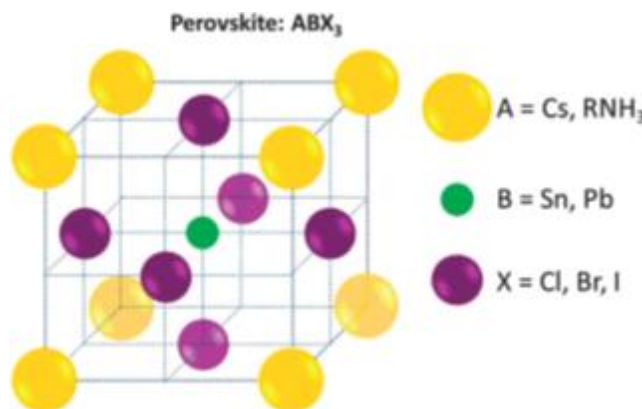


Figure I-6 : maille cubique des pérovskites de type ABX_3 avec les différentes possibilités pour les espèces A, B et X 84

Misayaka et al. avaient auparavant utilisé la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ combinée à un HTM dans un dispositif solide ; leur système n'avait pas donné de bonnes performances à cause de la cristallisation des précurseurs du $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Cependant, les récents travaux qui combinent la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ et ses dérivés avec le Spiro-OMeTAD comme HTM marquent une rupture dans le domaine des DSSC solides¹⁰¹. En effet ces travaux ont permis d'obtenir des rendements de conversion très élevés pour les DSSC solides, passant de 7,2% à plus de 17% actuellement (avec le spiro-OMeTAD). Un avantage important que possèdent les sensibilisateurs de type pérovskite sur les colorants classiques reste leur forte absorption sur une faible épaisseur, cette propriété fait des pérovskites des sensibilisateurs de premier choix pour les DSSC solides où l'épaisseur du dispositif est plus faible (environ $2\mu\text{m}$) comparé à $10\mu\text{m}$ pour les DSSC liquides. L'utilisation de cette classe de matériaux, ouvre la voie à de nouveaux concepts de cellules photovoltaïques et l'utilisation d'autres oxydes semi-conducteurs¹⁰². L'oxyde semi-conducteur ZrO_2 ¹⁰³ sensibilisé par le $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a été utilisé à la place du TiO_2 et a permis d'obtenir un rendement de plus de 10%. L'utilisation d'une couche d' Al_2O_3 sur

le TiO_2 a permis une amélioration de la V_{OC} allant jusqu'à 1.1 V ¹⁰¹. Dans cette configuration, les électrons sont transportés par la couche de pérovskite, ce qui permet un transit plus rapide que dans le TiO_2 . Cela a permis de limiter les recombinaisons, d'où l'augmentation de la V_{OC} . Grätzel et al. ont déposé la pérovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ sur le TiO_2 mésoporeux en deux étapes (incorporation du diiodure de plomb (PbI_2) puis complexation avec les ligands ammoniums ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) pour obtenir un rendement de conversion allant jusqu'à 15% ¹⁰⁴ en 2013. En utilisant une hétérojonction plane et un dépôt de la pérovskite par évaporation sous vide, Snaith et al. ont également obtenu un rendement de 15% ¹⁰⁵ la même année. Ces résultats montrent l'efficacité des sensibilisateurs de type pérovskite dans les deux architectures des dispositifs photovoltaïques. La figure I-7 présente les deux architectures de dispositifs photovoltaïques qui utilisent la pérovskite. En 2014, des rendements dépassant les 15% ont été obtenus avec différents systèmes^{106,107}. Les rendements à ce jour se situent autour des 19% .¹⁰⁸

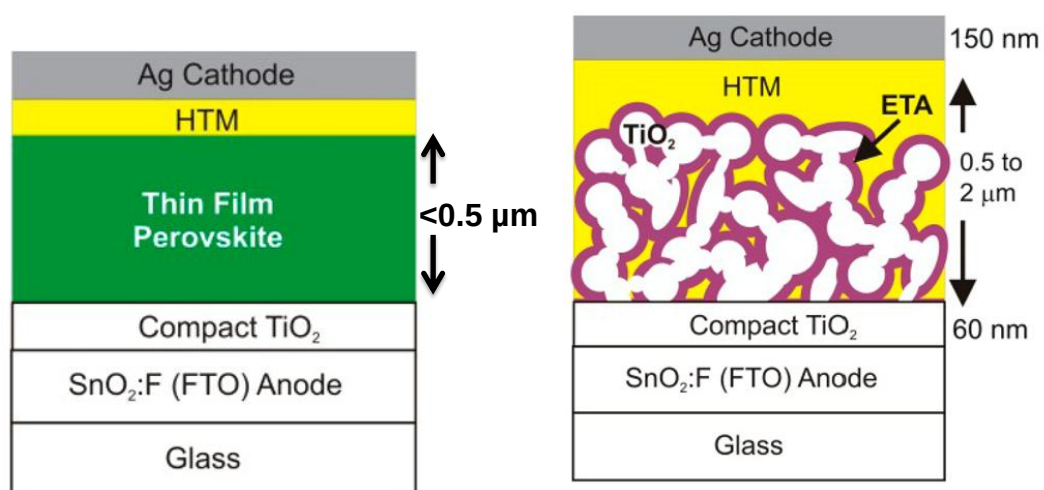


Figure I-7 : architectures des dispositifs utilisant le sensibilisateur de type pérovskite, une hétérojonction plane (à gauche) et une cellule utilisant la structure mésoporeuse comparables aux DSSC solides (à droite)¹⁰⁹

Le tableau I-5 présente les détails des performances des différents dispositifs contenant les pérovskites. Ce tableau résume aussi quelques résultats obtenus dans les DSSC avec les pérovskites ayant différentes compositions d'halogénure de plomb^{110,111,112}.

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	année
TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Iodure ^a	11.0	0.61	57	3.8	2009 ⁹⁹
TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Br/ Spiro-OMeTAD	10.1	0.82	59	4.8	2013 ¹¹⁰
TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-OMeTAD	20.0	0.99	73	15	2013 ¹⁰⁴
TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD ^b	21.5	1.07	67	15.4	2013 ¹⁰⁵
Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI ₂ Cl/Spiro-OMeTAD	17.8	0.98	63	10.9	2012 ¹⁰¹
Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x /Spiro-OMeTAD	18.0	1.02	67	12.3	2013 ¹¹¹
Al ₂ O ₃ /CH ₃ NH ₃ PbBr ₃ /PCBM	1.6	1.02	43	0.7	2013 ¹¹²
ZrO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-OMeTAD	17.3	1.07	59	10.8	2013 ¹⁰³
TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ Pb(I _(1-x) Br _x) ₃ /PTA	19.5	1.09	76	16.2	2014 ¹⁰⁶
TiO _x /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /Spiro-OMeTAD	21.5	1.02	71	15.9	2014 ¹⁰⁷

Tableau I-4 : résumé des performances obtenues avec différents sensibilisateurs pérovskites utilisant différents oxydes semi-conducteurs (TiO₂, Al₂O₃ et ZrO₂). ^a correspond à un système à électrolyte liquide, ce fut la première publication sur l'utilisation des sensibilisateurs de type pérovskites en DSSC. ^b Dispositif en hétérojonction plane.

c) Les additifs

Le sel de lithium et la 4-terbutylpyridine sont les additifs communément utilisés avec le HTM. Kruger et al. ont utilisé pour la première fois cette combinaison d'additifs en DSSC solide pour réduire les recombinaisons interfaciales¹¹³. La figure I-8 illustre les effets bénéfiques de ces additifs sur les caractéristiques J-V et l'IPCE de la cellule. Grätzel et al. ont utilisé le LiTFSI en combinaison avec un dérivé d'antimoine le N(PhBr)₃SbCl₆ entraînant une augmentation importante de l'IPCE passant de 5% à 33%¹¹⁴. Le sel d'antimoine permet d'oxyder partiellement le dérivé du spirobifluorene et a pour effet d'augmenter la mobilité des charges dans le semi-conducteur organique. Des études ultérieures ont montré que le « dopage » avec le LiTFSI par exemple, augmente la mobilité des charges du spiro-OMeTAD¹¹⁵. Même si le mécanisme n'est pas encore bien compris, il semblerait d'après des études d'évolution optique du verre moléculaire que l'ajout de LiTFSI facilite l'oxydation partielle de la solution de spirobifluorène.

Durrant et al. ont remarqué un retard de la recombinaison des charges à l'interface TiO_2 sensibilisé/HTM, lors de l'ajout du LiTFSI¹¹⁶. Thelakkat et al. ont observé une augmentation du photocourant et du photovoltage grâce à l'ajout du LiTFSI. La *terbutylpyridine* est ajoutée pour permettre la solubilité du sel de lithium, sa première utilisation en combinaison avec l'iodure de lithium a permis une augmentation remarquable de la V_{OC} en électrolyte liquide¹¹⁷. Il a été démontré que la 4-*terbutylpyridine* permet de remonter la bande de conduction du TiO_2 vers les énergies plus hautes¹¹⁸.

Hormis la 4-*terbutylpyridine*, d'autres dérivés de pyridine comme la 2-méthylpyridine, la 2-méthyl-4-propoxy-pyridine ont été utilisés et ces derniers ont montré des effets similaires à la 4-*terbutylpyridine*¹¹⁷, c'est à dire une augmentation de la V_{OC} grâce à une diminution des processus de recombinaison¹¹⁹. Toutefois, les effets positifs des additifs sur les performances des DSSC ne sont pas complètement élucidés.

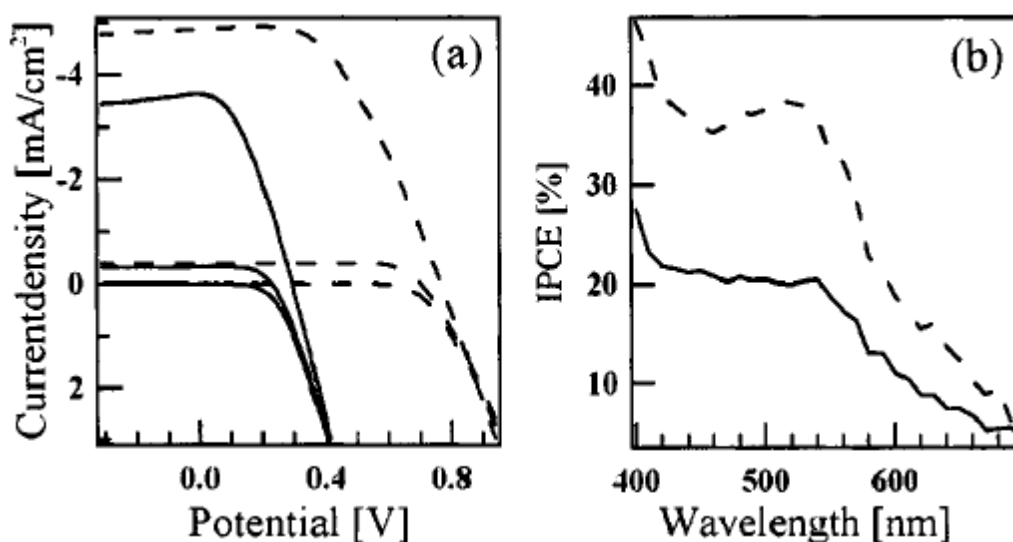


Figure I-8 : illustration des effets bénéfiques des additifs (LiTFSI et 4-*terbutylpyridine*) sur les paramètres photovoltaïques de DSSC solides¹¹³

d) La contre électrode

La contre électrode est en fait la cathode qui sert à la collecte des trous. En DSSC solides, la contre électrode est déposée par évaporation sous vide ; l'or et l'argent sont les métaux communément utilisés. L'utilisation des métaux ayant de

bonnes propriétés de réflexion de la lumière, comme contre électrode peut augmenter le photocourant dans les DSSC solide. En effet, la contre électrode peut réfléchir la lumière incidente non absorbée par la couche active (perte par transmission lumineuse) à l'intérieur de la cellule solaire grâce aux propriétés optiques de l'électrode ce qui permet d'augmenter l'efficacité d'absorption des photons. Ce point constitue une amélioration importante pour les DSSC solides car l'absorption de la lumière par l'oxyde sensibilisé reste une limitation importante à cause de la faible épaisseur du TiO_2 mésoporeux. Dans ce contexte, Snaith et al. ont comparé les propriétés de réflexion de l'argent et de l'or. Ils ont montré que l'argent possède de meilleures propriétés de réflexion de lumière dans le visible. L'utilisation par la suite d'une contre électrode d'argent à la place de l'or a permis d'améliorer le rendement de conversion de la cellule¹²⁰. La figure I-8 montre la comparaison des IPCE des différents dispositifs utilisant l'or, l'argent ou les deux comme contre électrode ; le dispositif qui utilise l'argent possède un IPCE plus élevé que les deux autres. Par ailleurs, Mc Gehee et al. ont utilisé des nanofils d'argent comme contre électrode réflectrice pour les DSSC¹²¹. Bien que cette dernière soit moins réflectrice que l'électrode d'argent classique déposée à haute température par évaporation, les nanofils d'argent présentent l'avantage d'avoir un procédé de dépôt à basse température ; ce qui pourrait être intéressant pour les substrats flexibles.

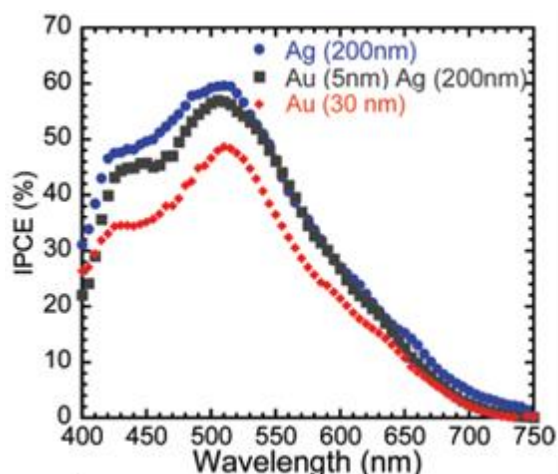


Figure I-9 : comparaison des IPCE de DSSC ayant différentes contre électrodes : rouge (Au), bleu (Ag), noir (Au+Ag)¹²⁰

2. Les phénomènes physico-chimiques et électroniques

Le fonctionnement des DSSC met en jeu divers processus physiques, chimiques, électroniques, électrochimiques...La bonne compréhension de ces

processus permettent d'optimiser aussi bien les matériaux utilisés que la fabrication du dispositif. Nous présenterons dans cette sous-partie, les principaux phénomènes impliqués dans le fonctionnement du dispositif. Nous parlerons d'abord de la photogénération et des transferts de charges puis verrons le transport des charges et leurs collections aux différentes électrodes.

a) *La photogénération et les transferts de charges*

La photogénération des charges dans les DSSC met en jeu l'absorption des photons par le colorant et l'injection d'électron dans l'oxyde semi-conducteur. Le colorant photo-oxydé peut alors être régénéré en transférant un trou dans le HTM (cf. Schéma I-10). Lors d'études antérieures sur la photo-électrochimie d'oxydes sensibilisés, la question posée était de savoir si la photoexcitation du colorant induisait un transfert d'énergie ou d'électron à l'oxyde semi-conducteur.¹²² Il a été établi depuis, notamment grâce aux travaux de Tributsch et Gerischer¹²³ et de Hauße¹²⁴ que le transfert d'électron à l'oxyde semi-conducteur était le mécanisme prédominant suite à la photoexcitation du colorant. Lors du fonctionnement normal des DSSC, les électrons et les trous sont transportés respectivement dans l'oxyde et dans le HTM pour être collectés aux électrodes.

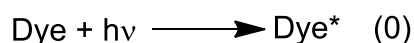


Schéma I-10 : mécanisme de la photogénération des charges en deux étapes : la photoexcitation du colorant et l'injection d'électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur

La première étape de la photogénération des charges est l'absorption des photons (réaction (0) du Schéma I-10.). L'absorption constitue une des limites majeures des DSSC solides¹²⁵, car la couche mésoporeuse est moins épaisse que dans les DSSC à électrolyte liquide (~2µm contre ~10µm). La quantité de colorant adsorbé est plus faible et par conséquent la quantité de photon absorbée l'est également. Il est donc préférable d'utiliser dans ce cas des colorants à fort coefficient d'extinction molaire, ce qui permet d'avoir une forte absorption pour des épaisseurs faibles de couches poreuses. C'est le cas en général des colorants organiques, dont nous avons discuté les propriétés optiques dans la sous partie B-1-b. Quant au transfert d'électron à l'oxyde, bien que le mécanisme détaillé fasse encore l'objet de

débat, il est généralement admis que c'est un processus ultra rapide. Ce transfert électronique est en général plus lent pour les DSSC solides que pour les DSSC à électrolyte liquide¹²⁶. Le temps caractéristique d'injection d'électron dans le TiO₂ suite à la photoexcitation d'un colorant à base de ruthénium est de l'ordre du **~ps**, comparé au temps du retour de l'électron à l'état fondamental (**~ns**)¹²⁷. Bien que les conditions cinétiques de l'injection électronique dans l'oxyde semi-conducteur soient favorables, ce processus ne peut se produire que si les conditions thermodynamiques le permettent. La LUMO du colorant, pour cela, doit être au-dessus de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Suite au transfert d'électrons dans la bande de conduction de l'oxyde, le colorant se trouve dans son état oxydé (cf. réaction 2 du schéma I-10) ; afin de pouvoir remplir à nouveau son rôle, le colorant doit être régénéré. Un temps caractéristique de la régénération du colorant de l'ordre du (**~ps**) a été obtenu pour un système composé d'un colorant complexe de **Ru** et du spiro-OMeTAD par Bach et al¹²⁸.

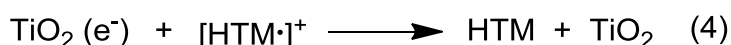
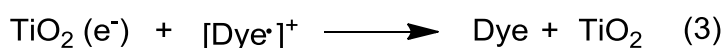


Schéma I-11 : les processus de recombinaisons aux interfaces lors du transport des charges dans les DSSC solides ; deux principales recombinaisons données.

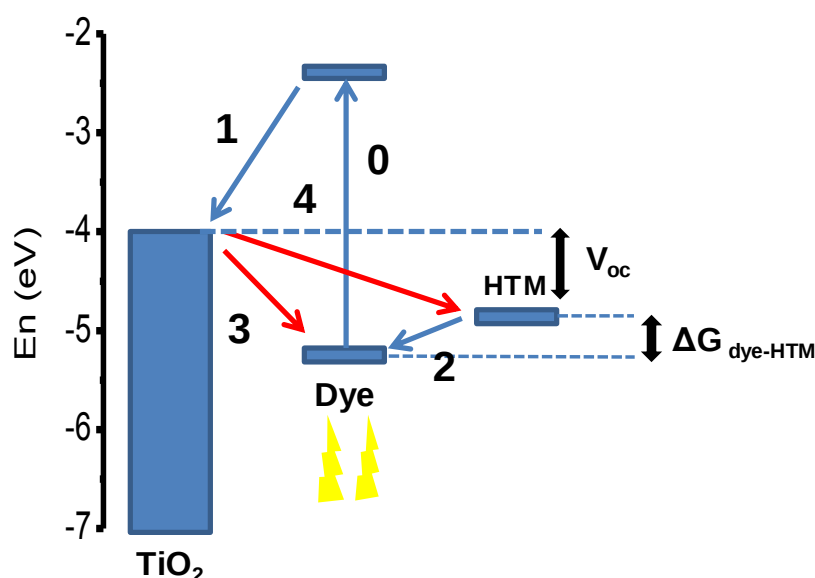


Figure I-10 : diagramme d'énergie illustrant les différents processus mis en jeu aux interfaces TiO₂/Dye/HTM. Les flèches rouges indiquent les mécanismes de recombinaisons

En réalité des mécanismes de pertes peuvent avoir lieu après le transfert électronique. L'électron libre dans l'oxyde peut se recombiner directement avec le radical cation du colorant ou avec le radical cation du HTM (Cf. Schéma I-11 et Figure I-10). Il est nécessaire de minimiser ces recombinaisons aux interfaces $\text{TiO}_2/\text{Dye}/\text{HTM}$, pour avoir une bonne conversion photovoltaïque du dispositif. La recombinaison directe (réaction 3) entre l'électron libre dans l'oxyde et le radical cation du colorant est plus lente (que la réaction 2) et le temps caractéristique de ce processus est de l'ordre du ($\sim\text{ns}$). Haque et al. ont trouvé un temps caractéristique de la régénération du colorant de l'ordre du ($\sim\mu\text{s}$) pour un système solide dont les HTMs sont dérivés de la triphényldiamine (**TPD**) combinés avec un colorant complexe de **Ru**. Les temps caractéristiques des recombinaisons des électrons injectés dans le TiO_2 avec le radical cation du colorant (réaction 3) ou avec le radical cation du HTM (réaction 4) sont de l'ordre de ($\sim 400\mu\text{s}$) ; ce qui est plus lent que la régénération du colorant. La conclusion de cette étude est que l'efficacité de la régénération du colorant n'est pas limitée par la cinétique car elle est favorable comme nous venons de le voir ; mais par des facteurs thermodynamiques. Le paramètre important est donc la «force motrice» de la régénération $\Delta G_{(\text{dye-HTM})}$ qui est la différence entre l'énergie de la HOMO du colorant et celle de la HOMO du HTM¹²⁹. Selon cette même étude, pour une valeur de $\Delta G_{(\text{dye-HTM})}$ de 0.3 eV l'efficacité de la régénération du colorant dépasse les 85%.

En guise de conclusion pour cette sous partie, il est important de noter que les recombinaisons à l'interface $\text{TiO}_2/\text{Dye}/\text{HTM}$ sont des phénomènes qui dépendent de nombreux facteurs tels que le design du colorant^{130,131,132}, la morphologie des interfaces^{133,134}, le remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé par le HTM¹³⁵. Il est donc important de penser l'optimisation des dispositifs aussi bien au niveau du procédé de fabrication qu'au niveau des matériaux actifs utilisés.

b) Transport des charges dans le TiO_2 mésoporeux

L'utilisation de la couche mésoporeuse d'oxyde est un réel succès pour l'absorption de photons. En effet, ce film composé de nanoparticules de TiO_2 présente une très grande surface spécifique qui permet l'adsorption d'une grande quantité de colorant (sous forme de monocouche) et par conséquent une grande quantité de photons absorbés et une large interface avec l'électrolyte. Cependant, un

tel réseau de nanoparticules de TiO_2 présente de nombreux défauts tels que : des joints de grains, liaisons pendantes, les impuretés¹³⁶ ... Tous ces défauts ne sont pas des facteurs favorables au transport de charges car ils constituent des pièges pour les électrons. Du fait de cette situation, le transport des électrons dans le TiO_2 mésoporeux est un processus très lent comparé aux autres mécanismes impliqués dans le fonctionnement des DSSC (Cf. Figure I-11). Les recombinaisons sont donc plus importantes pendant le transport des électrons¹³⁷.

Le modèle de la marche aléatoire est celui qui décrit le mieux le transport des électrons dans le film mésoporeux du TiO_2 ^{138,139,140}. Dans ce modèle, on considère que lors de son transport l'électron subit une succession de piégeages et dépiégeages. De nombreuses études ont été réalisées pour étayer ce processus. Notons que la mobilité des électrons dans le TiO_2 se situe entre 0.1 et $4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ce qui est relativement faible en comparaison des valeurs obtenues dans le ZnO : entre 205 et $300 \text{ cm}^2 \cdot \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ¹⁴¹

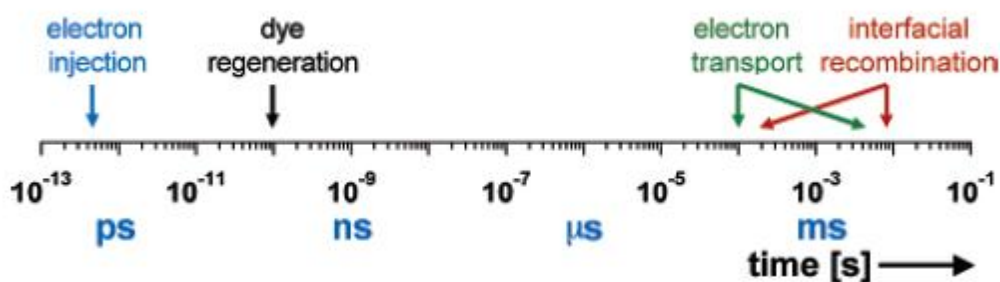


Figure I-11 : Echelle des temps caractéristiques des différents phénomènes impliqués dans le fonctionnement des DSSC (liquide)¹³⁷

c) Transport de trous dans le HTM

Le mécanisme de transport de charges dans les semi-conducteurs organiques diffère de celui des semi-conducteurs inorganiques classiques. Il convient de distinguer le transport de charges intramoléculaire et intermoléculaire. Le premier se fait par la délocalisation des électrons des orbitales- π : c'est le processus de la mésomérie, bien connu dans les composés organiques π -conjugués. Le deuxième mécanisme qui concerne le transfert de charge intermoléculaire est celui que nous essaierons de décrire ici¹⁴². A cause du désordre dans les matériaux

organiques, le mécanisme de transport de charges se fait par saut élémentaire (Hopping) entre deux molécules¹⁴³. Il s'agit en fait d'une succession de réactions redox dans la couche du semi-conducteur organique. Les électrons sont transférés d'une molécule neutre à son radical cation par l'intermédiaire de la HOMO dans le cas du transport de trous. A l'inverse, l'électron est transféré du radical anion à une molécule neutre par la LUMO dans le cas de transport d'électrons¹⁴⁴. (Cf. Schéma I-12)

La mobilité des charges dans les verres moléculaires est en général faible allant de $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ à $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ selon leurs structures¹⁴⁴ compte tenu de leur état amorphe qui ne favorise pas des mobilités optimales. Il est important de noter que cette mobilité augmente avec l'ordre dans le matériau et la pureté¹⁴⁵. L'augmentation des interactions π -stacking, par exemple, tend à mieux ordonner/compacter les molécules les unes par rapport aux autres et peut donc permettre d'augmenter la mobilité des charges¹⁴⁶. L'intérêt d'avoir un matériau avec une forte mobilité de trous pour les DSSC solides en particulier, est la possibilité d'augmenter l'épaisseur de la couche poreuse, ce qui permet d'augmenter la quantité de photons absorbés.

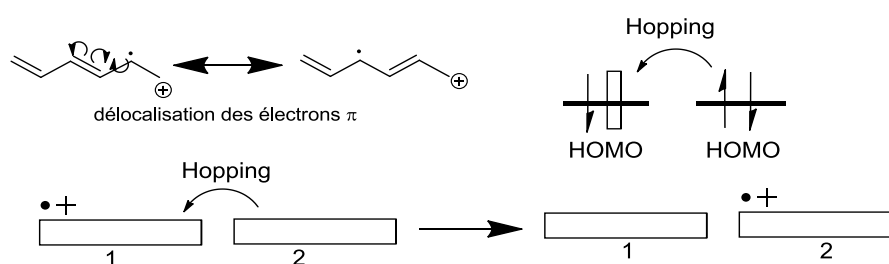


Schéma I-12 transport de charges intramoléculaire par mésomérie et intermoléculaire par oxydation successive (Hopping)

C. Le remplacement de l'électrolyte liquide

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, il est possible de remplacer l'électrolyte liquide par des matériaux solides transporteurs de trous. Ces semi-conducteurs de type p peuvent être des matériaux organiques ou inorganiques. Parmi les matériaux organiques utilisés, nous pouvons distinguer les polymères π -conjugués et les molécules organiques ou verres moléculaires.

Après avoir présenté quelques résultats obtenus avec les semi-conducteurs inorganiques et les polymères π -conjugués, notre discussion concernera plus en détail les verres moléculaires semi-conducteurs (HTM). Ces derniers constituent la classe de matériaux qui sera ensuite développée dans les chapitres expérimentaux du manuscrit.

Pour assurer de bonnes performances dans le dispositif DSSC solide, les semi-conducteurs de type p doivent posséder certaines propriétés.

- Le semi-conducteur transporteur de trous doit pouvoir remplir les pores du TiO_2 sensibilisé de manière suffisante afin d'assurer une bonne qualité d'interface avec l'oxyde sensibilisé et garantir des chemins de conduction des charges photogénérées.
- Le niveau HOMO du HTM doit être au-dessus de celui du colorant pour pouvoir le régénérer suite à la photo-oxydation de ce dernier.
- Le transporteur de trous doit posséder une bonne stabilité électrochimique et chimique pour pouvoir s'oxyder de façon réversible sans dégradation.
- Le HTM doit avoir une bonne solubilité car son dépôt sur le TiO_2 sensibilisé se fait en solution concentrée
- La mobilité de trous dans le HTM doit être élevée pour permettre un transport efficace des charges

Nous parlerons dans un premier temps des semi-conducteurs inorganiques et ensuite des semi-conducteurs organiques.

1. Semi-conducteurs inorganiques

Tennakone fut le premier à utiliser un semi-conducteur de type p à la place de l'électrolyte pour fabriquer des DSSC solides. Dans son dispositif, le TiO_2 est sensibilisé par une fine couche de colorant cyanidine (Cf. Schéma I-13) et l'iodure de cuivre CuI est utilisé comme transporteur de trous. Ce dispositif a permis d'obtenir du

courant photogénéré mais le rendement était très faible (0,8%)¹⁴⁷. Les principaux matériaux inorganiques utilisés comme HTMs sont les dérivés de cuivre : CuI, CuBr et CuSCN parmi lesquels CuI et le CuSCN sont de loin les plus utilisés. En 2001 un rendement de 1.25%¹⁴⁸ a été obtenu avec le CuSCN combiné avec un colorant complexe de Ruthénium. D'autres systèmes utilisant ce transporteur de trous ont été décrits avec des rendements de conversion allant jusqu'à plus de 3%^{149,150}. Les cellules à base de CuI ont également été améliorées avec des rendements de conversions allant jusqu'à plus de 7%^{151,152}. Hormis les dérivés du cuivre, le NiO a été utilisé comme HTM pour les DSSC¹⁵³ mais un rendement inférieur à 0.1% a été obtenu.

Récemment, un dispositif utilisant le CuI combiné avec un sensibilisateur de type pérovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) a été publié avec un rendement de 6%¹⁵⁴. Un semi-conducteur inorganique de type pérovskite le CsSnI_3 dopé au fluor a aussi été utilisé pour obtenir un rendement de 10.2%¹⁵⁵ ; cela démontre aussi que les semi-conducteurs inorganiques restent une piste prometteuse pour le remplacement de l'électrolyte liquide, ces matériaux présentant un réel avantage du fait de leur coût peu élevé.

L'un des problèmes souvent rencontrés avec cette classe de semi-conducteurs, reste la formation de cristallites de grande taille qui défavorisent le remplissage des pores de l'oxyde mésoporeux¹⁵⁶.

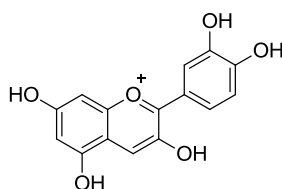


Schéma I-13 : structure du colorant cyanidine utilisé pour le premier DSSC solide¹⁴⁷

2. Les polymères

Les polymères π -conjugués peuvent être utilisés comme transporteurs de trous en remplacement de l'électrolyte liquide des DSSC. Leur solubilité, leur stabilité thermique, leur mobilité de charges ainsi que leur capacité à former des films amorphes rendent les polymères intéressants pour ce type d'application et d'autres

applications photovoltaïques par ailleurs¹⁵⁷. Les polymères π -conjugués peuvent être utilisés en combinaison avec le TiO_2 dans un système mixte (hybride organique et inorganique) où ils jouent le rôle de sensibilisateur et aussi de transporteur de trous. Ils peuvent être combinés avec des colorants en gardant le concept des DSSC classiques¹⁵⁸, nous nous intéresserons ici à cette dernière utilisation. En DSSC solide, de nombreux polymères π -conjugués tels que : le polypyrrole^{159,160} la polyaniline (PANI)^{161,162}, les oligomères de triarylamine^{163,164}, les poly-(3-alkylthiophène), les poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)...ont été utilisés comme HTM. Toutefois les poly-(3-alkylthiophène) et particulièrement le poly-(3-hexylthiophène) (P3HT), ainsi que le PEDOT sont les polymères les plus performants en DSSC solides. Le schéma I-14 présente les structures chimiques des polymères utilisés comme HTMs pour les DSSC.

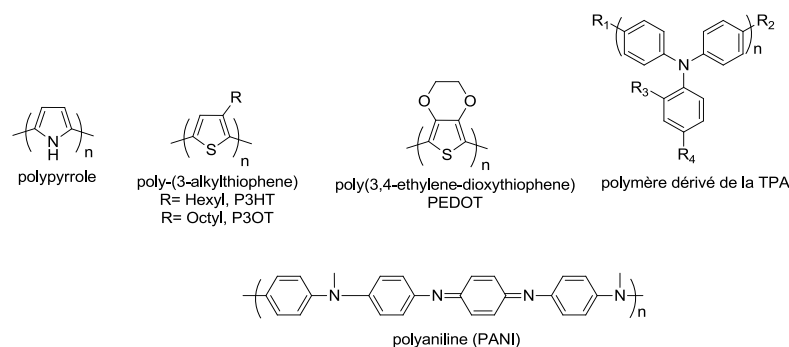


Schéma I-14 : les principaux polymères semi-conducteurs utilisés pour les DSSC solides

Les premières utilisations du P3HT et du P3OT comme HTM en DSSC solide n'ont pas permis dépasser les rendements de conversion de 1%. Les principales raisons de cette faible conversion étaient la faible pénétration des pores du TiO_2 mésoporeux ou l'inefficacité d'absorption^{165,166,167,168}. Grâce aux optimisations réalisées sur la structure cristalline du TiO_2 , sa densité, l'épaisseur du film et les sensibilisateurs, les rendements de conversion ont continuellement augmenté¹⁶⁹. Un rendement de 1.3% a été ainsi obtenu avec le système $\text{TiO}_2/\mathbf{N719}/\text{P3OT}$ ¹⁷⁰ (cf. Schéma I-5 pour la structure du colorant **N719**). Le système $\text{TiO}_2/\mathbf{D102}/\text{P3HT}$ (cf. Schéma I-8 pour la structure du colorant **D102**) a permis d'obtenir un rendement de 2.6 %. Dans cette étude, il a été montré que l'effet de ces additifs dépendait aussi du sensibilisateur utilisé¹⁷¹. L'utilisation des mêmes additifs combinés avec le sensibilisateur complexe de **Ru** (**N719**) par exemple, n'a pas permis une amélioration significative de la conversion du dispositif. L'utilisation des nanotubes de TiO_2 dans le

système $\text{TiO}_2/\text{SQ-1}/\text{P3HT}$ a permis d'obtenir un rendement de 3.2%¹⁷² (cf. Schéma I-15 pour la structure du colorant **SQ-1**). Une amélioration de la mobilité des charges a été observée grâce à la structuration de ces nanotubes de TiO_2 . Par ailleurs, l'utilisation des sensibilisateurs inorganiques peut être une approche intéressante pour les polymères π -conjugués. En effet, les sensibilisateurs inorganiques peuvent avoir une forte absorption sur une faible épaisseur de TiO_2 , cela permet de garantir une bonne pénétration des pores sans trop baisser l'absorption. Le système $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ a ainsi permis d'obtenir un rendement d'environ 5%⁹⁴. Un rendement de 6.7% a été récemment obtenu grâce au P3HT combiné à un sensibilisateur de type pérovskite¹⁷³.

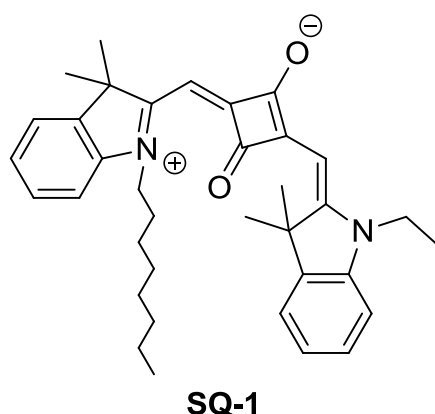


Schéma I-15 : structure chimique du colorant sensibilisateur SQ-1172

Bien que la majorité des polymères π -conjugués utilisés dans les DSSC absorbent dans le visible, ce qui peut constituer un écran à l'absorption du sensibilisateur ; le PEDOT a l'avantage d'être quasi transparent dans le domaine du visible en film mince à l'état dopé. De plus ce polymère possède une forte conductivité à l'état dopé, ce qui fait de ce matériau un bon candidat en tant que HTM dans les DSSC¹⁷⁴. Toutefois, le dépôt du PEDOT par polymérisation chimique à partir de L'EDOT en présence du Fe^{III} n'a pas permis d'obtenir une conversion satisfaisante ($\sim 0.012\%$ pour le système $\text{TiO}_2/\text{N719}/\text{PEDOT}$). Le dépôt par polymérisation photo-électrochimique a permis de porter la conversion d'un système similaire au précédent à 0.53% ¹⁷⁵. Des études effectuées sur le dopage du PEDOT par les anions ($[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ et $[\text{TFSI}]^-$) ont montré une influence sur les performances photovoltaïques des dispositifs. Un rendement de conversion de 2.85%, pour le meilleur dispositif, a été obtenu avec le $[\text{TFSI}]^-$ ¹⁷⁶.

Dans le but d'améliorer les performances des dispositifs, des efforts doivent être encore réalisés pour améliorer le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé. La compréhension de la relation entre la morphologie du TiO₂ et la structure du polymère doit permettre de concevoir des polymères ayant une meilleure pénétration des pores du TiO₂ mésoporeux. Pour s'affranchir de cette difficulté de remplissage nous détaillerons dans le paragraphe suivant une autre classe de matériaux organiques que sont les verres moléculaires.

3. Les verres moléculaires

Un verre moléculaire peut être défini comme une molécule organique pouvant garder une structure amorphe métastable au-dessus de la température ambiante. Ces matériaux sont caractérisés par l'isotropie de leurs propriétés du fait de leurs structures amorphes. La propriété de verre moléculaire a été décrite pour la première fois par Tamann¹⁷⁷ à la fin du 19^{ème} siècle. Il a montré que des molécules organiques pouvaient former un état amorphe grâce à une trempe rapide à partir d'une solution. Pourtant, l'aptitude à former un état vitreux a été longtemps considérée comme une propriété réservée aux polymères à cause de la tendance à la cristallisation des petites molécules organiques. Seul un petit nombre de molécules organiques était alors connu en tant que verres moléculaires : le *β-carotène*¹⁷⁸, le *1,3,5-tris-(α-naphtyle) benzène*¹⁷⁹, les *oligophénylènes*¹⁸⁰, le *1,3,5-triaryle-2-pyrazoline*¹⁸¹ (cf. Schéma I-16). Le *1,3,5-tris-(α-naphtyle) benzène* est l'un des premiers verres moléculaires synthétiques étudiés en détails, sa température de transition vitreuse est de 69°C¹⁷⁹

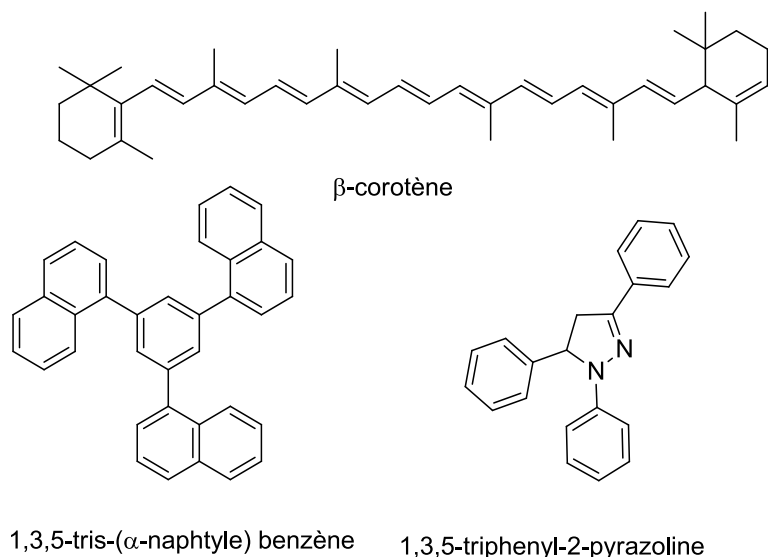


Schéma I-16 : Structure chimique des premiers verres moléculaires étudiés.

Les verres moléculaires semi-conducteurs (de type p) constituent une classe de matériaux organiques très intéressants pour les applications optoélectroniques¹⁸². Ces matériaux présentent de nombreux avantages par rapport aux polymères semi-conducteurs. Nous pouvons citer le fait qu'ils possèdent une structure chimique et une masse molaire définies et invariables. A l'inverse, les polymères possèdent une distribution de masse et une structure chimique comprenant des fonctions de fins de chaînes dont la nature n'est pas toujours facilement contrôlable. Les verres moléculaires peuvent être purifiés plus facilement (colonne chromatographique, sublimation). A l'inverse la purification des polymères est plus difficile et nécessite des lavages (soxhlet) ou des précipitations qui restent moins efficaces pour éliminer les traces d'impuretés (catalyseur par exemple). Les travaux de Shirota et al.^{183,184,185} se sont particulièrement intéressés à la conception de verres moléculaires. D'après Shirota, la condition nécessaire à l'obtention d'un verre moléculaire est l'existence d'une structure tridimensionnelle. De plus, la molécule doit pouvoir se présenter sous plusieurs conformations¹⁸⁶. En effet, une molécule plane favorise l'empilement (interactions π -stacking) et cela conduit à la cristallisation. La structure amorphe des verres moléculaires peut être mise en évidence par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC)¹⁸⁶.

En ce qui concerne l'utilisation des verres moléculaires comme HTMs des DSSC solides, la molécule la plus utilisée reste de loin le spiro-OMeTAD. Le succès de ce verre moléculaire est sans doute lié à ses bonnes propriétés (verre moléculaire avec une T_g de 120°C, très soluble dans les solvants usuels grâce à son centre

spiro, facteur de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé proche de 90%) mais également au fait qu'il soit à notre connaissance le seul HTM commercial pour cette application. En effet, s'il existe de nombreux colorants commerciaux, le spiro-OMeTAD est resté quasiment l'unique molécule disponible sur le marché pour réaliser des DSSC solides. Il est aussi à noter que peu de HTMs pour les DSSC ont été décrits dans la littérature contrairement aux colorants sensibilisateurs. Entre 1997 et 2007, une dizaine seulement de HTMs ont été décrits pour la réalisation de DSSC et le plus performant est le TMEPA¹⁸⁷ publié en 2006 qui a permis d'obtenir un rendement de 2.4% (cf. Tableau I-6 et Schéma I-18). A cette même période, le système le plus efficace était le spiro-OMeTAD combiné au D102 décrit par L. Schmidt-Mende *et al.* qui avait donné plus de 4% en 2005. Cependant, avec le développement des sensibilisateurs pérovskites ces dernières années, les HTMs pourraient faire l'objet d'attentions particulières. Un fait qui confirme cette tendance est qu'en 2013, une dizaine de HTMs ont été publiés (cf. Tableau I-7).

Nous parlerons dans un premier temps du spiro-OMeTAD puis discuterons des autres HTMs utilisés pour les DSSC.

a) Historique et développement du spiro-OMeTAD

L'utilisation d'une molécule organique comme HTM dans les DSSC commença avec un dérivé de TPD le *N,N*-diphenyl-*N,N*-bis(3-methoxyphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine (Cf. Schéma I-17) par les travaux de J.Hagen *et al.*¹⁸⁸ Le dispositif était composé de nanoparticules de TiO₂ sensibilisé par un colorant complexe de Ru, mais ce dispositif a donné un rendement de conversion très faible (IPCE de 0.2% maximum à environ 550 nm). Cette faible conversion s'expliquait entre autre par la faible pénétration des pores du TiO₂ sensibilisé par le HTM. Cette mauvaise pénétration des pores du TiO₂ mésoporeux est due à la méthode de dépôt du HTM par évaporation. Le spiro-OMeTAD et d'autres dérivés du spirobifluorène furent synthétisés par J.Salbeck *et al.* en 1997¹⁸⁹ et ces composés révélèrent d'excellentes propriétés de verre moléculaire. En 1998, l'équipe de Grätzel utilisa le Spiro-OMeTAD (2,2'-7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamine)-9,9'-spirobifluorene) comme HTM¹¹⁴ combiné avec un colorant complexe de Ru identique à celui utilisé par J.Hagen *et al.* Dans ce dispositif, le HTM fut déposé en solution par spin coating contrairement au précédent dispositif qui utilisait une évaporation sous vide. De plus, des additifs tels que N(PhBr)₃SbCl₆ et Li[(CF₃SO₂)₂N] furent ajoutés à

la solution du HTM. Le premier additif ($\text{N(PhBr)}_3\text{SbCl}_6$) permet une oxydation partielle du Spiro-OMeTAD afin de générer des charges libres dans la couche du HTM¹¹⁴. Quant au deuxième additif ($\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$), il a déjà été utilisé dans l'électrolyte liquide des DSSC, il est source d'ion Li^+ et permet une amélioration d'injection d'électrons dans l'oxyde et retarde les recombinaisons^{190,191} (Cf. B-1-c). Grâce à ces modifications et aux bonnes propriétés de verre moléculaire du spiro-OMeTAD, un rendement de plus de 0.7% a été obtenu.

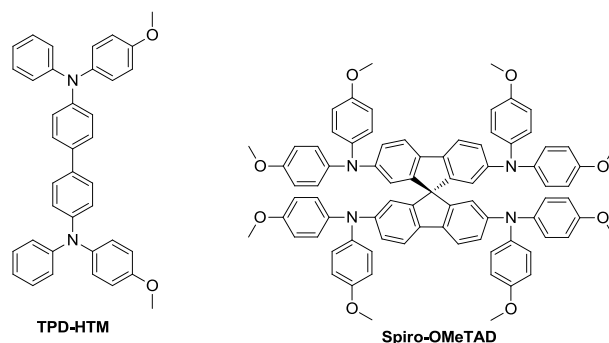


Schéma I-17 : structures chimiques d'un dérivé de la TPD (N,N-diphenyl-N,N-bis(3-methoxyphenyl)-1,1-biphenyl-4,4-diamine) et du spiro-OMeTAD

Depuis ces travaux pionniers, la recherche a été très intense sur les DSSC solides. Le spiro-OMeTAD a été utilisé dans de nombreux dispositifs et est devenu le HTM de référence pour les DSSC. Grâce aux avancées sur la fabrication des dispositifs, la compréhension des phénomènes impliqués et aussi l'utilisation de nouveaux matériaux sensibilisateurs, les rendements des DSSC solides utilisant le spiro-OMeTAD ont été en progression continue. Le tableau I-5 présente quelques propriétés du spiro-OMeTAD et le graphe de la figure I-12 présente, sans être exhaustif, les principaux rendements obtenus avec le spiro-OMeTAD combiné avec différents sensibilisateurs^{113,192,41,81,82}. Un des faits marquants récent concernant les DSSC solides, est l'utilisation des matériaux pérovskites comme sensibilisateurs. Ces matériaux ont permis une forte amélioration des rendements de conversion, allant jusqu'à plus de 15% en 2013^{101,104,111}. Ces rendements restent en forte progression et se situent actuellement autour des 17%¹⁹³. La figure I-13 présente les caractéristiques J-V de dispositif utilisant un sensibilisateur de type pérovskite, la valeur de courant de court-circuit atteint les 20 mA.cm^{-2} ce qui est largement supérieur aux courants obtenus avec les colorants organiques communément utilisés pour les DSSC solides.

	M_w (g.mol ⁻¹)	T_g (°C)	$E_{(HOMO)}$ (eV)	λ_{max} (nm)
Spiro-OMeTAD	1226	121	- 4.95	375

Tableau I-5 : quelques propriétés du spiro-OMeTAD, le niveau HOMO a été estimé par voltamétrie dans les mêmes conditions que la plupart des HTM élaborés dans nos études. Ceci permettra de comparer les matériaux étudiés avec le Spiro-OMeTAD

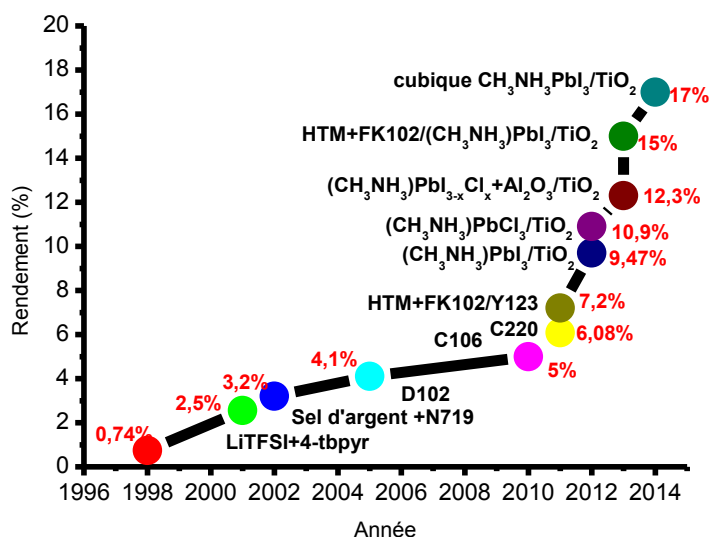


Figure I-12 : évolution des rendements des DSSC utilisant le spiro-OMeTAD depuis 1998 jusqu'en 2014. Ce graphe met en évidence la rupture apportée par l'utilisation des sensibilisateurs de structure pérovskite

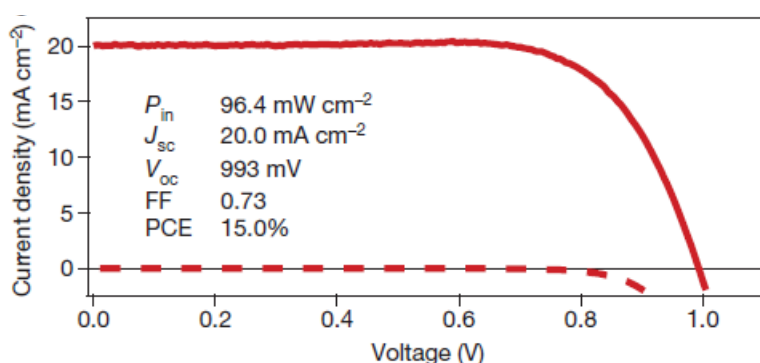


Figure I-13 : caractéristiques J-V dans les conditions AM 1.5 Ligne continue (sous illumination) ligne discontinue (dans l'obscurité). Ce résultat correspond à l'un des meilleurs systèmes utilisant le sensibilisateur CH₃NH₃PbI₃ combiné avec le spiro-OMeTAD104

b) Les autres HTMs des DSSC

Bien que le spiro-OMeTAD reste de loin le HTM le plus utilisé pour les DSSC, d'autres verres moléculaires ont été décrits. Ces autres matériaux sont souvent des

dérivés d'arylamines. Jusqu'en 2010 un petit nombre de matériaux ont été étudiés et ils se sont révélés souvent peu performants. Ce n'est qu'à partir de 2013 que le développement d'autres HTMs performants s'est intensifié grâce à l'utilisation des sensibilisateurs de type pérovskite.

En 2002, Tennakone *et. al.* utilisèrent le pentacène comme HTM dans un dispositif DSSC pour obtenir un rendement de conversion d'environ 0.8%¹⁹⁴. Cette conversion de 0.8% peut paraître faible mais pour l'année 2002, cela reste notable car le maximum de rendement obtenu avec une DSSC solide était autour des 3%¹⁹². Le pentacène est susceptible d'avoir une forte mobilité de trous du fait de sa tendance à la cristallisation due à sa structure plane, ce qui est favorable pour le transport des charges. Cependant cette cristallisation pourrait être défavorable pour la qualité de l'interface TiO₂ sensibilisé/HTM. Une série d'oligomères de triarylamine ayant des fortes mobilités de trous a été décrite par Durrant *et. al.* en 2006 lors d'une étude comparative avec le spiro-OMeTAD¹⁹⁵ (*cf.* Schéma I-18, **HTM 1-6**). Parmi ces matériaux, le **HTM 6** possédant seulement trois unités triarylamines est celui qui a permis d'obtenir le meilleur rendement (2.01%). En dépit de leurs bonnes propriétés de transport de charges, ces matériaux sont restés moins performants que le spiro-OMeTAD du fait de leurs faibles taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé probablement à cause de leurs tailles. Cette étude avait permis de montrer que le facteur clé pour un HTM de DSSC était le remplissage des pores de l'oxyde poreux et non la forte mobilité des charges. Parmi les autres HTMs qui ont été décrits, le **TMEPA** (*cf.* Schéma I-18) est original du fait de ces propriétés physiques : « liquide » à température ambiante¹⁸⁷. En effet, cette molécule possède une T_g de -14°C, permettant d'attendre un fort taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé. Un rendement de conversion de 2.4% a été obtenu avec un facteur de forme de 70%. Le tableau I-6 présente le récapitulatif des HTMs décrits entre 1997 et 2010.

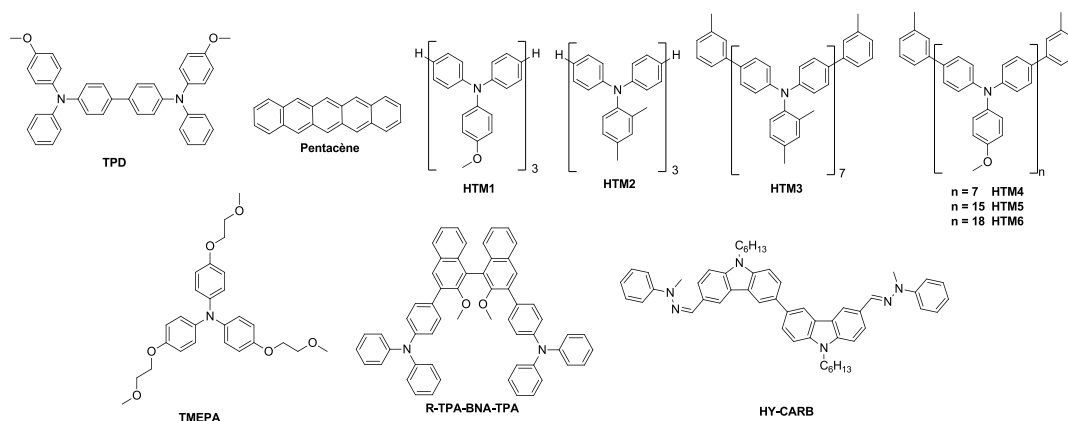


Schéma I-18 : structures chimiques des HTMs des DSSC décrits entre 1997 et 2010

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)	année
TiO ₂ / Ru Dye/TPD	-	300	-	0.2^a	1997 ¹⁸⁸
TiO ₂ / Ru Dye/Pentacène	3.6	0.45	50	~ 0.8	2002 ¹⁹⁴
TiO ₂ / N719/HTM1	3.8	0.79	67.1	2.01	2006 ¹⁹⁵
TiO ₂ / N719/HTM2	1.69	0.75	34.9	0.44	2006
TiO ₂ / N719/HTM3	1.96	0.78	59.2	0.9	2006
TiO ₂ / N719/HTM4	0.87	0.78	51.8	0.35	2006
TiO ₂ / N719/HTM5	2.29	0.81	56.6	1.05	2006
TiO ₂ / N719/HTM6	2.51	0.79	49.5	0.99	2006
TiO ₂ / K51/TMEPA	4.6	0.77	70	2.4	2006 ¹⁸⁷
TiO ₂ / N719/(R)-TPA-BN-TPA	1.07	0.88	58	0.55	2007 ¹⁹⁶
TiO ₂ / N719/HY-CARB	0.42	0.50	35	0.07	2008

Tableau I-6 : récapitulatifs des performances obtenues avec les HTMs entre 1997 et 2010

A partir de 2011, un nombre plus important de HTMs ont été décrits. Ces HTMs ont permis en général d'avoir des rendements de conversion plus élevés que ceux obtenus 10 ans plutôt. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette situation : l'optimisation des conditions de fabrication des DSSC, l'utilisation de nouveaux sensibilisateurs, de nouveaux dopants...Mais nous observons également une évolution dans le design des HTMs et cela a eu également un apport significatif pour l'amélioration des rendements de conversion photovoltaïque.

Le design des HTMs a évolué car nous observons la présence de longues chaînes alkyles favorables à la solubilité, la présence de groupements méthoxy (polaires) favorables à une forte interaction avec la surface du TiO₂ sensibilisé, la

présence de chaînes oxyéthylène pour la solvataion des ions Li^+ afin de retarder les recombinaisons de charges à l'interface TiO_2 sensibilisé/HTM, l'optimisation de la HOMO du verre pour améliorer la régénération du colorant...En 2011, In Young Song *et. al.* publièrent des HTMs dérivés du *bis*-EDOT portant des chaînes oligoéther (*cf.* Schéma I-19, **Bis-EDOT-TB**) pour obtenir un rendement de 2.9% avec un facteur de forme de 69%¹⁹⁷. Cette bonne valeur de facteur forme est la conséquence d'une baisse de recombinaison de charges à l'interface TiO_2 sensibilisé/HTM. En 2012, Leijtens Tomas *et. al.* utilisèrent des dérivés de carbazole portant des longues chaînes alkyles qui possèdent une basse température de transition vitreuse et une forte solubilité pour obtenir une conversion de près de 3%¹⁹⁸ (*cf.* Schéma I-19, **AS37** et **AS44**). En 2013, Lei Yang *et. al.*... utilisèrent un dérivé de TPD portant des groupements méthoxy pour obtenir une conversion de 4.9%¹⁹⁹ (*cf.* Schéma I-19, **MeOTPD**). La présence des groupements méthoxy susceptibles d'avoir des interactions fortes avec la surface polaire du TiO_2 sensibilisé (ce qui est favorable pour le remplissage des pores) pourrait expliquer en partie ce bon rendement. Dans la même année, les travaux de Miquel Planells *et. al.* sur une série de HTMs dérivés de triphénylamine substituées par différents groupements (méthyle, méthoxy) (*cf.* Schéma I-19, **DATPA**) montrèrent des effets bénéfiques des méthoxy sur les performances des HTMs. En effet, le meilleur rendement de conversion photovoltaïque a été obtenu avec le HTM portant un groupement méthoxy. Bo Xu *et. al.* utilisèrent récemment un dérivé de triphénylamine comme HTM pour obtenir un rendement de 5.8%²⁰⁰ (*cf.* Schéma I-19, **X3**). Plus récemment ces mêmes auteurs utilisèrent deux HTMs dérivés de carbazole (**X19** et **X51**) combinés avec le colorant LEG et un sensibilisateur de type pérovskite²⁰¹. Hormis ces principaux travaux, d'autres matériaux ont été décrits et le tableau I-7 en donne un récapitulatif.

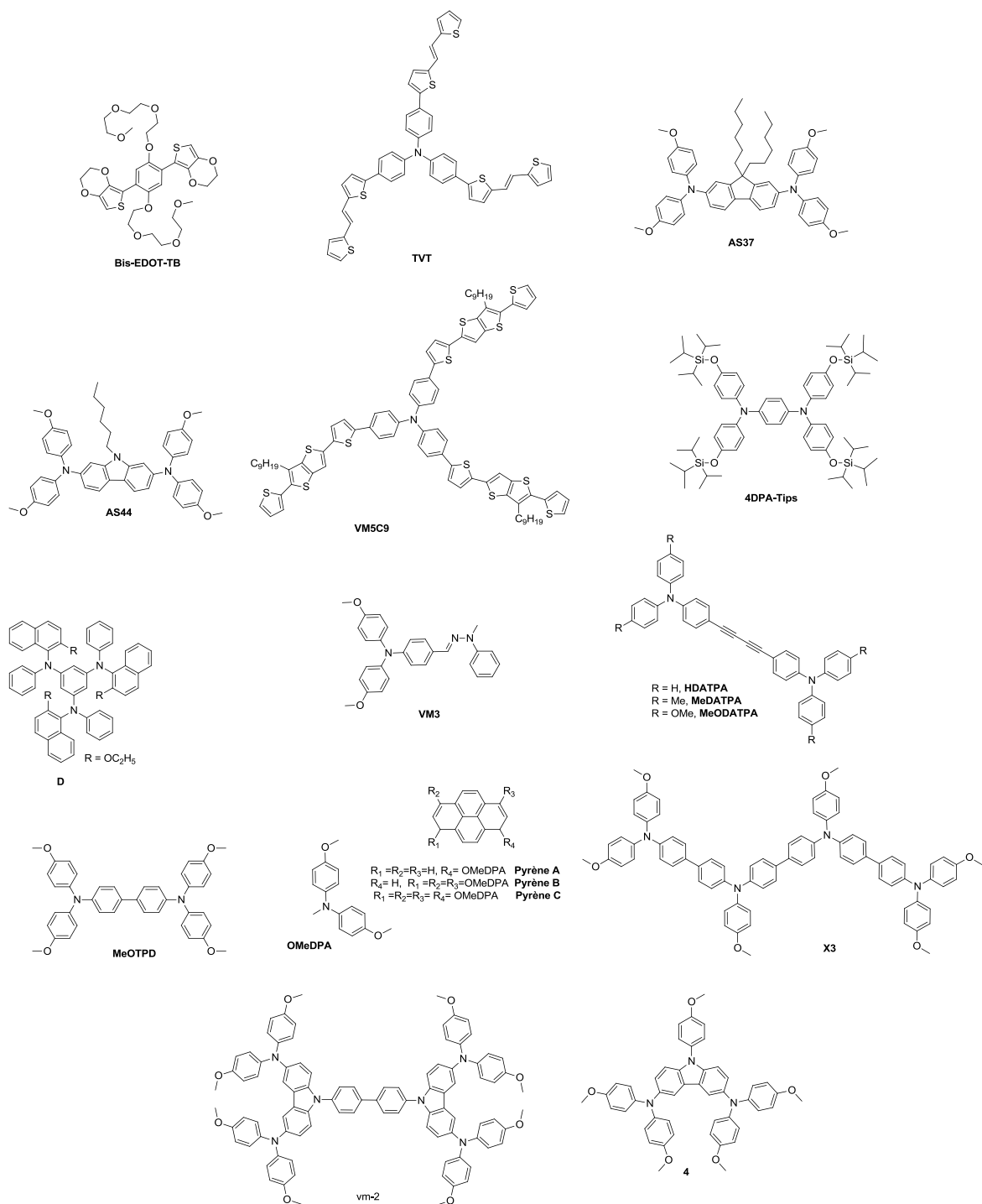


Schéma I-19 : structures chimiques des HTMs décrits à partir de 2011

	J_{SC} (mA.cm⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	η (%)	année
TiO ₂ / Z709/Bis-EDOT-TB	7.0	0.60	69	2.9	2011 ¹⁹⁷
TiO ₂ / SQ/TVT	0.6	0.48	64	0.19	2011 ²⁰²
TiO ₂ / Z-709/AS37	~ 5.5	~ 0.73	~ 62	~2.48	2012 ¹⁹⁸
TiO ₂ / Z-709/AS44	~ 6.0	~ 0.73	~ 67	~2.93	2012
TiO ₂ / D102/VM5C9	1.8	0.68	64	0.47	2012 ²⁰³
TiO ₂ / N3/4PDATips	3.5	0.89	59.7	1.9	2012 ²⁰⁴
TiO ₂ / N719/D	0.9	0.25	-	0.39	2012 ²⁰⁵
TiO ₂ / N719/VM3	0.33	0.52	43	0.075	2012 ²⁰⁶
TiO ₂ / D102/HDATPA	0.7	0.62	37	0.15	2013 ²⁰⁷
TiO ₂ / D102/MeDATPA	1.1	0.70	43	0.34	2013
TiO ₂ / D102/MeODATPA	1.9	0.89	67	1.16	2013
TiO ₂ / D102/MeOTPD	9.5	0.8	65	4.9	2013 ¹⁹⁹
TiO ₂ / LEG/X3	9.7	0.9	66	5.8	2013 ²⁰⁰
TiO ₂ /LEG/X19	9.6	0.79	62	4.5	2014
TiO ₂ /LEG/X51	9.3	0.92	70	6	2014
TiO ₂ /Pérovskite/PyrèneA	10.8	0.89	34.6	3.3	2013 ²⁰⁸
TiO ₂ /Pérovskite/PyrèneB	20.4	0.95	63.7	12.3	2013
TiO ₂ /Pérovskite/PyrèneC	20.2	0.89	69.4	12.4	2013
TiO ₂ /Pérovskite/X19	17.4	0.76	58	7.6	2014
TiO ₂ /Pérovskite/X51	16.8	0.88	66	9.8	2014

Tableau I-7 : récapitulatifs des performances obtenues avec les HTMs décrits à partir de 2011

Malgré l'augmentation des études traitant de nouveaux verres moléculaires ces dernières années, le spiro-OMeTAD reste à ce jour le HTM le plus utilisé pour les DSSC solides. Cependant son coût assez élevé (510€/g, chez Solaronix), pourrait constituer une limitation au développement à grande échelle des DSSC solides. Il est donc utile de développer de nouveaux HTMs performants à bas coût. Ce projet de thèse vise à développer de nouveaux HTMs performants à bas coût pour les DSSC solides. L'hétérocycle autour duquel sont conçus nos HTMs est le cycle carbazole. En effet, cet hétérocycle aromatique est bon marché (0.3€/g en moyenne chez Aldrich Sigma) et possède une réactivité très riche. Nous discuterons dans le prochain paragraphe d'une limitation importante des HTMs qui est le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé.

c) Le remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé

Le remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé par le HTM est un paramètre déterminant pour les DSSC solides. En effet, un faible taux de remplissage diminue la surface de contact entre le HTM et l'oxyde sensibilisé et limite le transfert de charge entre le colorant et le HTM (la régénération du colorant). Nous pouvons également citer la perte de chemins de conduction, cela va diminuer la quantité de charges collectées. De ce fait, un faible remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé limite les paramètres photovoltaïques du dispositif (densité de courant de court-circuit, facteur de forme, la tension de circuit ouvert...) et baisse donc le rendement de conversion de la cellule solaire²⁰⁹ comme le montre la Figure I-14.

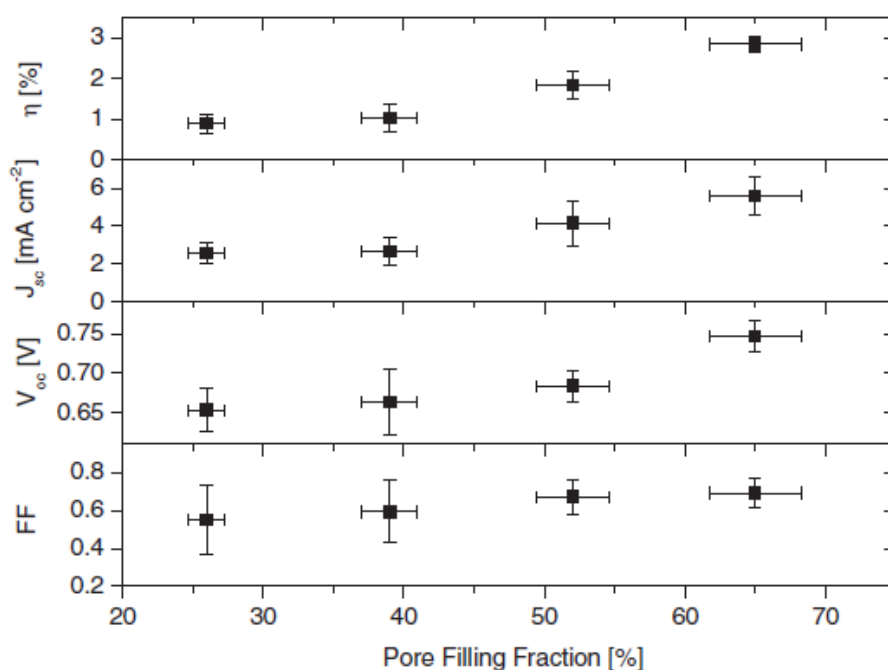


Figure I-14 : dépendance des paramètres photovoltaïques du taux de remplissage, pour une DSSC solide ($\text{TiO}_2/\text{Z907}/\text{Spiro-OMeTAD}$)²⁰⁹

Si l'infiltration des pores du TiO_2 sensibilisé peut se faire aisément de manière complète avec un électrolyte liquide, ce processus demeure plus difficile et souvent incomplet dans le cas d'un semi-conducteur solide. De ce fait l'épaisseur de l'oxyde poreux est d'environ 2 μm pour les DSSC solides alors qu'elle est de 10 μm avec un électrolyte. L'augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse pour une DSSC solide améliore certes l'absorption des photons mais augmente les recombinaisons du fait, entre autre, du remplissage incomplet des pores du TiO_2 sensibilisé²¹⁰. Les HTMs sont généralement déposés en solution dans le chlorobenzène à environ 200

mg/mL par spin coating. La solution du HTM est laissée environ une minute sur la photoanode (FTO/TiO₂ sensibilisé) avant de démarrer le spin coating²¹¹. Le processus de pénétration des pores est illustré par le schéma I-20. L'excès de la solution de HTM déposée sur le TiO₂ sensibilisé va agir comme un réservoir (épaisseur = t_{WET}). Pendant le temps d'attente d'environ une minute le taux de remplissage est d'environ 10% seulement (a). Pendant le spin coating la concentration du réservoir augmente du fait de l'évaporation du solvant. L'infiltration des pores se poursuit jusqu'à l'évaporation complète du solvant ou l'arrêt du remplissage (b). La fraction qui n'a pas pénétrée les pores forme la surépaisseur (T_{OL})^{212,213}.

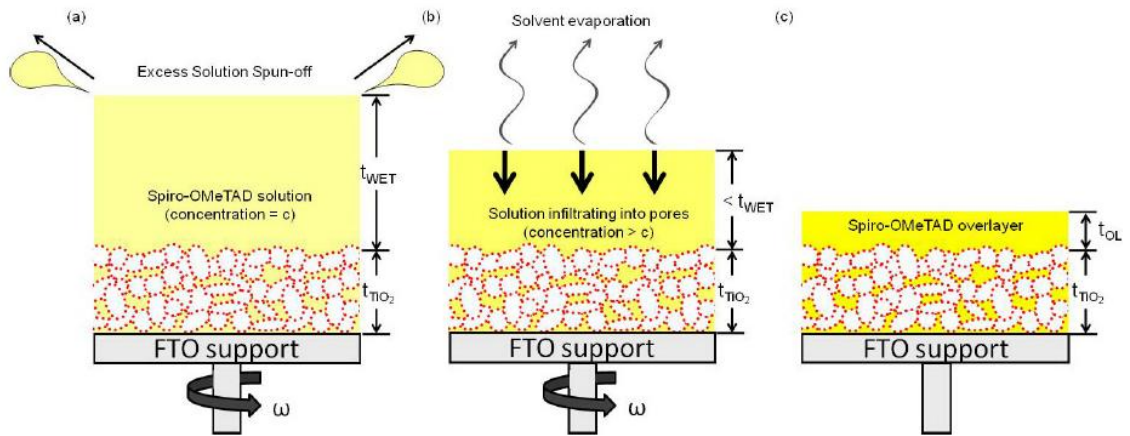


Schéma I-20 : illustration du processus de remplissage des pores de l'oxyde pendant le spin coating

Le taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé par le HTM peut être estimé par l'équation empirique (I-1)²¹³. Les paramètres t_{WET} , t_{OL} , t_{TiO_2} sont comme définis précédemment sur le schéma I-20. La concentration de la solution du HTM est notée c , P représente la porosité du TiO₂ et F le taux de remplissage des pores du TiO₂ par le HTM.

$$F = c + \frac{c * t_{WET} - t_{OL}}{t_{TiO_2} * P} \quad (I - 1)$$

Bien que le taux de remplissage des pores du TiO₂ par le HTM soit un paramètre important pour les DSSC solides, peu de techniques existent pour le mesurer. Schmidt-Mende *et. al.*²¹⁴ ont utilisé les images MEB des sections de cellules utilisant différent HTMs pour comparer de manière qualitative les remplissages de pores. Kroeze *et. al.*¹⁹⁵ ont utilisé les mesures de spectroscopie transitoire pour montrer que

le spiro-OMeTAD peut pénétrer des pores situés à 2 μm de profondeur. Des mesures ATG ont été réalisées également pour estimer le taux de remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé²¹⁵ I-Kang Ding *et. al.*²¹³ ont utilisé des mesures XPS pour quantifier le taux de remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé par le spiro-OMeTAD. Différentes méthodes ont été utilisées pour améliorer le remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé par le HTM. Nous pouvons citer la répétition du dépôt du HTM. L'idée est de faire plusieurs fois le spin coating du HTM ce qui permettra de dissoudre la surépaisseur (overlayer) et permettre le remplissage supplémentaire des pores. Malheureusement cette méthode a été peu concluante du fait que la répétition du spin coating dissout le HTM à l'intérieure des pores sans augmenter significativement le taux de remplissage²¹⁶. Il y a aussi la possibilité d'utiliser des solvants possédant une température d'ébullition élevée, ce qui permet de retarder l'évaporation pendant le spin coating et augmenter la durée de l'infiltration des pores pendant le spin coating. Cependant la limite de cette méthode reste la solubilité du HTM²¹⁷. Le recuit après dépôt du HTM permet d'augmenter le taux de remplissage. En effet, ce traitement thermique permet de « fondre » le film HTM et facilite le remplissage de l'oxyde poreux.²¹⁸ Pour finir, le phénomène de remplissage des pores du TiO_2 devrait être aussi considéré du point de vue du matériau en tenant compte des interactions que peuvent avoir le HTM avec la surface du TiO_2 sensibilisé.

Nous venons de faire l'état de l'art sur les verres moléculaires semi-conducteurs (HTM) utilisés pour les DSSC. Ces matériaux sont finalement peu étudiés en comparaison aux colorants et le spiro-OMeTAD reste de loin le HTM le plus utilisé pour l'élaboration des DSSC solides. Cependant, l'utilisation récente des sensibilisateurs de type pérovskite ouvre la voie à de nouveaux concepts de dispositifs photovoltaïques qui utilisent également des HTMs. Ces derniers pourraient faire l'objet d'un intérêt particulier avec l'essor des dispositifs utilisant les sensibilisateurs de type pérovskite. Par ailleurs, l'augmentation rapide des rendements de conversion des cellules à base de pérovskite pourrait conduire à une utilisation industrielle de cette technologie. Dans cette perspective, certains points restent à évaluer ; notamment la stabilité des dispositifs, la maîtrise du dépôt de la couche de pérovskite et certainement la question de la toxicité du plomb. En effet, les sensibilisateurs de type pérovskite utilisés contiennent tous du plomb qui appartient à la famille des métaux lourds.

Dans les trois autres chapitres qui suivent nous allons présenter les travaux réalisés lors de ce projet de thèse. Nous allons commencer par développer un chapitre qui s'intéresse aux verres moléculaires dérivés du carbazole substitué sur les positions 3, 6 et 9. L'objectif sera d'étudier l'effet des différents substituants du cycle carbazole sur les propriétés des HTMs résultants afin d'établir une relation structure /propriétés. Cela permettra de corrélérer les performances obtenues lors de l'utilisation des HTMs dans les DSSC solides aux structures chimiques de ces matériaux.

D. Références

- ¹Becquerel, E. *C.R. Acad.. Sci. Paris* **1839**, 9, 561
- ²Moser, J. *Monatsh. Chemie* **1887**, 8, 373.
- ³Chapin, D. M.; Fuller, C. S.; Pearson, G. L. *Journal of Applied Physics* **1954**, 25, 676.
- ⁴Kalyanasundaram, K. *Solar Cells* **1985**, 15, 93.
- ⁵O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- ⁶Grätzel, M. *Nature* **2001**, 414, 338.
- ⁷Gerischer, H.; Willig, F. *Top. Curr. Chem.* **1976**, 61, 31.
- ⁸Desilvestro, J.; Graetzel, M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 2988.
- ⁹Vlachopoulos, N.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, 110, 1216.
- ¹⁰Gerischer, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 771.
- ¹¹Matsumura, M., Nomura, Y., Tsubomura, H. *Bull. chem. Soc. Japan* **1977**, 50, 2533.
- ¹²Alonso, N., Beley, V. M., Chariter, P., Ern, V. *Rev. Phys. Appl.* **1981**, 16, 5.
- ¹³Willig, F.; Eichberger, R.; Sundaresan, N. S.; Parkinson, B. A. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 2702.
- ¹⁴Kubiak, P.; Fröschl, T.; Hüsing, N.; Hörmann, U.; Kaiser, U.; Schiller, R.; Weiss, C. K.; Landfester, K.; Wohlfahrt-Mehrens, M. *Small* **2011**, 7, 1690.
- ¹⁵Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters* **2006**, 45, L638.
- ¹⁶Wang, Z.-S.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Sugihara, H. *Chemistry of Materials* **2006**, 18, 2912.
- ¹⁷Yu, Q.; Wang, Y.; Yi, Z.; Zu, N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS Nano* **2010**, 4, 6032.
- ¹⁸Zeng, W.; Cao, Y.; Bai, Y.; Wang, Y.; Shi, Y.; Zhang, M.; Wang, F.; Pan, C.; Wang, P. *Chemistry of Materials* **2010**, 22, 1915.
- ¹⁹Yella, A.; Lee, H.-W.; Tsao, H. N.; Yi, C.; Chandiran, A. K.; Nazeeruddin, M. K.; Diau, E. W.-G.; Yeh, C.-Y.; Zakeeruddin, S. M.; Gratzel, M. *Science* **2011**, 334, 629.
- ²⁰Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humpbry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; N., V.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.

-
- ²¹Chen, C.-Y.; Wang, M.; Li, J.-Y.; Pootrakulchote, N.; Alibabaei, L.; Ngoc-le, C.; Decoppet, J.-D.; Tsai, J.-H.; Grätzel, C.; Wu, C.-G.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Nano* **2009**, 3, 3103.
- ²²Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 6050.
- ²³Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G. *Nanoscale* **2011**, 3, 4088.
- ²⁴Diguna, L. J.; Shen, Q.; Kobayashi, J.; Toyoda, T. *Applied Physics Letters* **2007**, 91, 023116.
- ²⁵Sung, S. D.; Lim, I.; Kang, P.; Lee, C.; Lee, W. I. *Chemical Communications* **2013**, 49, 6054.
- ²⁶Kuang, D.; Wang, P.; Ito, S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 7732.
- ²⁷Kern, R.; Kroon, J. M. I.; J.; Meyer, A.; Ferber, J. *Opto-Electronics Review*, **2000**, 8, 284
- ²⁸Hinsch, A.; Kroon, J. M.; Kern, R.; Uhlendorf, I.; Holzbock, J.; Meyer, A.; Ferber, J. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2001**, 9, 425.
- ²⁹Bowers, J. W.; Upadhyaya, H. M.; Nakada, T.; Tiwari, A. N. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94, 691.
- ³⁰Tadatsugu Minami, *Semiconductor Science and Technology* **2005**, 20, S35.
- ³¹Hu, J.; Gordon, R. G. *Journal of Applied Physics* **1992**, 71, 880.
- ³²Li, X.; Lin, H.; Li, J.; Li, X.; Cui, B.; Zhang, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, 13744.
- ³³Kijitori Yujiro ; Ikegami Masashi ; Miyasaka Tsutomu. *Chemistry Letters A.* **2007**, 36, 190.
- ³⁴Peng, B.; Jungmann, G.; Jäger, C.; Haarer, D.; Schmidt, H.-W.; Thelakkat, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248, 1479.
- ³⁵Shi, J.; Liang, J.; Peng, S.; Xu, W.; Pei, J.; Chen, J. *Solid State Sciences* **2009**, 11, 433.
- ³⁶Fahmi, A.; Minot, C.; Silvi, B.; Causa, M. *Physical Review B* **1993**, 47, 11717.
- ³⁷Kashyout, A. B.; Soliman, M.; Fathy, M. *Renewable Energy* **2010**, 35, 2914.
- ³⁸Zaban, A.; Aruna, S. T.; Tirosh, S.; Gregg, B. A.; Mastai, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 4130.

-
- ³⁹ Neale, N. R.; Frank, A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 3216.
- ⁴⁰ Lafont, U. Oxydes de titane mésoporeux: synthèse, caractérisation et modification de surface, ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER, 2009.
- ⁴¹ Schmidt-Mende, L.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Horiuchi, T.; Miura, H.; Ito, S.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 813.
- ⁴² Barbe, C. J.; Arendse, F.; Comte, P.; Jirousek, M.; Lenzmann, F.; Shklover, V.; Grätzel, M. *J. Am. Ceram. Soc* **1997**, *80*, 3157.
- ⁴³ H.Melhem, P.Simon, L.Beouch, F.Goubard, M.Boucharef, C.DiBin, Y. Leconte, B.Ratier, N.Herlin-Boime, J.Boucle, *Advanced Energy Materials*, **2011**, *1*, 908.
- ⁴⁴ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- ⁴⁵ 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. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 19191.
- ⁴⁶ Ito, S.; Liska, P.; Comte, P.; Charvet, R.; Péchy, P.; Bach, U.; Schmidt-Mende, L.; Zakeeruddin, S. M.; Kay, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chemical Communications* **2005**, 4351
- ⁴⁷ O'Regan, B. C.; Durrant, J. R.; Sommeling, P. M.; Bakker, N. J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 14001.
- ⁴⁸ Barnes, P. R. F.; Anderson, A. Y.; Koops, S. E.; Durrant, J. R.; O'Regan, B. C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 1126.
- ⁴⁹ Ferrere, S.; Zaban, A.; Gregg, B. A. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4490.
- ⁵⁰ Lana-Villarreal, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 5549.
- ⁵¹ Guo, P.; Aegerter, M. A. *Thin Solid Films* **1999**, *351*, 290.
- ⁵² Saito, M.; Fujihara, S. *Energy & Environmental Science* **2008**, *1*, 280.
- ⁵³ Magne, C. *optimisation de couches d'oxyde nano-structurees pour applications aux cellules solaires a colorant*, PIERRE ET MARIE CURIE, **2012**.
- ⁵⁴ Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, *Adv. Mater.* 2009, *21*, 4087
- ⁵⁵ N. G. Park, M. G. Kang, K. M. Kim, K. S. Ryu, S. H. Chang, D. K. Kim, J. van de Lagemaat, K. D. Benkstein, A. J. Frank, *Langmuir* 2004, *20*, 4246.

-
- ⁵⁶ Odobel, F.; Blart, E.; Lagree, M.; Villieras, M.; Boujtita, H.; El Murr, N.; Caramori, S.; Bignozzi, C. A. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 502.
- ⁵⁷ Anderson, S.; Constable, E. C.; Dare-Edwards, M. P.; Goodenough, J. B.; Hamnett, A.; Seddon, K. R.; Wright, R. D. *Nature* **1979**, *180*, 571.
- ⁵⁸ Desilvestro, J.; Graetzel, M.; Kavan, L.; Moser, J.; Augustynski, J. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 2988.
- ⁵⁹ Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humpbry-Baker, R.; Miiller, E.; Liska, P.; N., V.; Grätzel, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.
- ⁶⁰ Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Grätzel, M. *Chemical Communications* **1997**, 1705.
- ⁶¹ Nazeeruddin, M. K.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-Baker, R.; Jirousek, M.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Shklover, V.; Fischer, C.-H.; Grätzel, M. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 6298.
- ⁶² Jiang, K.-J.; Masaki, N.; Xia, J.; Noda, S.; Yanagida, S. *Chemical Communications* **2006**, 2460.
- ⁶³ 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. *Nano Today* **2010**, *5*, 169.
- ⁶⁴ Yu, Q.; Wang, Y.; Yi, Z.; Zu, N.; Zhang, J.; Zhang, M.; Wang, P. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6032.
- ⁶⁵ Nazeeruddin, M. K.; Humpbry-Baker, R.; Grätzel, M.; Wöhrle, D.; Schnurpfeil, G.; Schneider, G.; Hirth, A.; Trombach, N. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 230.
- ⁶⁶ Giribabu, L.; Vijay Kumar, C.; Gopal Reddy, V.; Yella Reddy, P.; Srinivasa Rao, C.; Jang, S.-R.; Yum, J.-H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 1611.
- ⁶⁷ Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **2010**, *14*, 759.
- ⁶⁸ Fungo, F.; Otero, L.; Durantini, E. N.; Silber, J. J.; Sereno, L. E. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 7644.
- ⁶⁹ Fungo, F.; Otero, L. A.; Sereno, L.; Silber, J. J.; Durantini, E. N. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 645.
- ⁷⁰ Horiuchi, T.; Miura, H.; Uchida, S. *Chemical Communications* **2003**, 3036.
- ⁷¹ Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12218.

-
- ⁷² Snaith, H. J.; Petrozza, A.; Ito, S.; Miura, H.; Grätzel, M. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1810.
- ⁷³ Ito, S.; Miura, H.; Uchida, S.; Takata, M.; Sumioka, K.; Liska, P.; Comte, P.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Chemical Communications* **2008**, 5194.
- ⁷⁴ Liu, X.; Cheng, Y.; Wang, L.; Cai, L.; Liu, B. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 7098.
- ⁷⁵ Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; Inoue, T.; Anderson, N. A.; Ai, X.; Lian, T.; Yanagida, S. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1806.
- ⁷⁶ Hagberg, D. P.; Edvinsson, T.; Marinado, T.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Chemical Communications* **2006**, 2245.
- ⁷⁷ Tian, H.; Yang, X.; Chen, R.; Zhang, R.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 11023.
- ⁷⁸ Tian, H.; Yang, X.; Pan, J.; Chen, R.; Liu, M.; Zhang, Q.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3461.
- ⁷⁹ Yum, J.-H.; Hagberg, D. P.; Moon, S.-J.; Karlsson, K. M.; Marinado, T.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *48*, 1576.
- ⁸⁰ Burschka, J.; Dualah, A.; Kessler, F.; Baranoff, E.; Cevey-Ha, N.-L.; Yi, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18042.
- ⁸¹ 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. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 16816.
- ⁸² Cai, N.; Moon, S.-J.; Cevey-Ha, L.; Moehl, T.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1452.
- ⁸³ Kwon, Y. S.; Lim, J.; Song, I.; Song, I. Y.; Shin, W. S.; Moon, S.-J.; Park, T. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 8641.
- ⁸⁴ Rhee, J. H.; Chung, C.-C.; Diau, E. W.-G. *NPG Asia Materials* **2013**, *5*, e68.
- ⁸⁵ Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6*, 1739.
- ⁸⁶ Semonin, O. E.; Luther, J. M.; Choi, S.; Chen, H.-Y.; Gao, J.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. *Science* **2011**, *334*, 1530.

-
- ⁸⁷. Beard, M. C.; Midgett, A. G.; Law, M.; Semonin, O. E.; Ellingson, R. J.; Nozik, A. J. *Nano Letters* **2009**, *9*, 836.
- ⁸⁸. Lee, H.; Leventis, H. C.; Moon, S.-J.; Chen, P.; Ito, S.; Haque, S. A.; Torres, T.; Nüesch, F.; Geiger, T.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2735.
- ⁸⁹. Dowland, S.; Lutz, T.; Ward, A.; King, S. P.; Sudlow, A.; Hill, M. S.; Molloy, K. C.; Haque, S. A. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2739.
- ⁹⁰. Chi, C.-F.; Chen, P.; Lee, Y.-L.; Liu, I.-P.; Chou, S.-C.; Zhang, X.-L.; Bach, U. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 17534.
- ⁹¹. Lee, Y. H.; Im, S. H.; Chang, J. A.; Lee, J.-H.; Seok, S. I. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 975.
- ⁹². Kim, S.; Im, S. H.; Kang, M.; Heo, J. H.; Seok, S. I.; Kim, S.-W.; Mora-Seró, I.; Bisquert, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 14999.
- ⁹³. Moon, S.-J.; Itzhak, Y.; Yum, J.-H.; Zakeeruddin, S. M.; Hodes, G.; Grätzel, M. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 1524.
- ⁹⁴. Chang, J. A.; Rhee, J. H.; Im, S. H.; Lee, Y. H.; Kim, H.; Seok, S. I.; Nazeeruddin, M. K.; Gratzel, M. *Nano Letters* **2010**, *10*, 2609.
- ⁹⁵. D. Weber, Z. *Naturforsch. B* **1978**, *33*, 1443.
- ⁹⁶. Mitzi, D. B.; Feild, C. A.; Harrison, W. T. ; Guloy, A. M. *Nature* **1994**, *369*, 467.
- ⁹⁷. CR Kagan, DB Mitzi, CD Dimitrakopoulos *Science* **1999**, *286*, 945.
- ⁹⁸. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. Novel Photoelectrochemical Cell with Mesoscopic Electrodes Sensitized by Lead-Halide Compounds. 214th ECS Meeting, Honolulu, Hawaii, Oct. 12–17, 2008.
- ⁹⁹ Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6050.
- ¹⁰⁰ Im, J.-H.; Lee, C.-R.; Lee, J.-W.; Park, S.-W.; Park, N.-G. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4088.
- ¹⁰¹ Lee, M. M., Teuscher, J., Miyasaka, T., Murakami, T. N. & Snaith, H. J *Science* **2012**, *338*, 643.
- ¹⁰². Snaith, H. J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3623.
- ¹⁰³. Bi, D.; Moon, S.-J.; Häggman, L.; Boschloo, G.; Yang, L.; Johansson, E. M. J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A. *RSC Advances* **2013**, *3*, 18762.

-
- ¹⁰⁴. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.-J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, 499, 316.
- ¹⁰⁵. Liu, M.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J. *Nature* **2013**, 501, 395.
- ¹⁰⁶ Jeon, N. J.; Noh, J. H.; Kim, Y. C.; Yang, W. S.; Ryu, S.; Seok, S. I. *Nature Materials* **2014**, 13, 897.
- ¹⁰⁷ Wojciechowski, K.; Saliba, M.; Leijtens, T.; Abate, A.; Snaith, H. J. *Energy & Environmental Science* **2014**, 7, 1142.
- ¹⁰⁸ Green, M. A.; Ho-Baillie, A.; Snaith, H. J. *Nature Photonics* **2014**, 8, 506.
- ¹⁰⁹ Snaith, H. J. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4, 3623.
- ¹¹⁰. Qiu, J.; Qiu, Y.; Yan, K.; Zhong, M.; Mu, C.; Yan, H.; Yang, S. *Nanoscale* **2013**, 5, 3245.
- ¹¹¹. Ball, J. M.; Lee, M. M.; Hey, A.; Snaith, H. J. *Energy & Environmental Science* **2013**, 6, 1739.
- ¹¹². Edri, E.; Kirmayer, S.; Cahen, D.; Hodes, G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, 4, 897.
- ¹¹³ Krüger, J.; Plass, R.; Cevey, L.; Piccirelli, M.; Grätzel, M.; Bach, U. *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 2085.
- ¹¹⁴ Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, 395, 583.
- ¹¹⁵. Snaith, H. J.; Schmidt-Mende, L. *Advanced Materials* **2007**, 19, 3187.
- ¹¹⁶ Park, T.; Haque, S. A.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *Chemical Communications* **2003**, 2878.
- ¹¹⁷. Yin, X.; Zhao, H.; Chen, L.; Tan, W.; Zhang, J.; Weng, Y.; Shuai, Z.; Xiao, X.; Zhou, X.; Li, X.; Lin, Y. *Surface and Interface Analysis* **2007**, 39, 809.
- ¹¹⁸. Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 2576.
- ¹¹⁹. Schlichthörl, G.; Huang, S. Y.; Sprague, J.; Frank, A. J. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8141.
- ¹²⁰. Snaith, H. J.; Moule, A. J.; Klein, C.; Meerholz, K.; Friend, R. H.; Grätzel, M. *Nano Letters* **2007**, 7, 3372.
- ¹²¹. Hardin, B. E.; Gaynor, W.; Ding, I.-K.; Rim, S.-B.; Peumans, P.; McGehee, M. D. *Organic Electronics* **2011**, 12, 875.
- ¹²². Bourdon, J. *The Journal of Physical Chemistry* **1965**, 69, 705.

-
- ¹²³. H. Gerischer, H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1968**, 72, 437.
- ¹²⁴. Hauffe, K.; Danzmann, H. J.; Pusch, H.; Range, J.; Volz, H. *Journal of the Electrochemical Society* **1970**, 117, 993.
- ¹²⁵. Huang, D. M.; Snaith, H. J.; Grätzel, M.; Meerholz, K.; Moulé, A. J. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106, 073112.
- ¹²⁶. Snaith, H. J.; Petrozza, A.; Ito, S.; Miura, H.; Grätzel, M. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 1810.
- ¹²⁷. Tachibana, Y.; Moser, J. E.; Grätzel, M.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 20056.
- ¹²⁸. Bach, U.; Tachibana, Y.; Moser, J.-E.; Haque, S. A.; Durrant, J. R.; Grätzel, M.; Klug, D. R. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 7445.
- ¹²⁹. Haque, S. A.; Park, T.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 89.
- ¹³⁰. Handa, S.; Wietasch, H.; Thelakkat, M.; Durrant, J. R.; Haque, S. A. *Chemical Communications* **2007**, 1725.
- ¹³¹. Haque, S. A.; Handa, S.; Peter, K.; Palomares, E.; Thelakkat, M.; Durrant, J. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 5740.
- ¹³². Snaith, H. J.; Moule, A. J.; Klein, C.; Meerholz, K.; Friend, R. H.; Grätzel, M. *Nano Letters* **2007**, 7, 3372.
- ¹³³. Hirata, N.; Kroeze, J. E.; Park, T.; Jones, D.; Haque, S. A.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *Chemical Communications* **2006**, 535.
- ¹³⁴. Peter, K.; Wietasch, H.; Peng, B.; Thelakkat, M. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2004**, 79, 65.
- ¹³⁵. Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Schmidt-Mende, L.; Orizu, C.; Ogier, S. D.; Carr, K.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 1832.
- ¹³⁶. Hagfeldt, A.; Grätzel, M. *Accounts of Chemical Research* **2000**, 33, 269.
- ¹³⁷. Grätzel, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 6841.
- ¹³⁸. Scher, H.; Montroll, E. W. *Physical Review B* **1975**, 12, 2455.
- ¹³⁹. Nelson, J. *Physical Review B* **1999**, 59, 15374
- ¹⁴⁰. Soedergren, S.; Hagfeldt, A.; Olsson, J.; Lindquist, S.-E. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, 5552.
- ¹⁴¹. Zhang, Q.; Dandeneau, C. S.; Zhou, X.; Cao, G. *Advanced Materials* **2009**, 21, 4087.
- ¹⁴². J.-M. Nunzi. *C. R. Physique* **2002**, 3, 523.

-
- ¹⁴³Houili, H. Approches numériques du transport de charges dans les semi-conducteurs organiques, Thesis, 2006.
- ¹⁴⁴Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical reviews* **2007**, 107, 953.
- ¹⁴⁵Malliaras, G. G.; Shen, Y.; Dunlap, D. H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 2582.
- ¹⁴⁶Cappelli, A.; Paolino, M.; Grisci, G.; Giuliani, G.; Donati, A.; Mendichi, R.; Boccia, A. C.; Botta, C.; Mróz, W.; Samperi, F.; Scamporrino, A.; Giorgi, G.; Vomero, S. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 9611.
- ¹⁴⁷K.Tennakone, G.R.R.A Kumara, A.R Kumarasinghe, K.G.U Wijayantha, P.M Sirimanne *Semicond. Sci. Technol.* **1995**, 10, 1689
- ¹⁴⁸Kumara, G. R. R. A.; Konno, A.; Senadeera, G. K. R.; Jayaweera, P. V. V.; De Silva, D. B. R. A.; Tennakone, K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2001**, 69, 195.
- ¹⁴⁹O'Regan, B.; Lenzmann, F.; Muis, R.; Wienke, J. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 5023.
- ¹⁵⁰Nezu, S.; Larramona, G.; Choné, C.; Jacob, A.; Delatouche, B.; Péré, D.; Moisan, C. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 6854.
- ¹⁵¹Meng, Q.-B.; Takahashi, K.; Zhang, X.-T.; Sutanto, I.; Rao, T. N.; Sato, O.; Fujishima, A.; Watanabe, H.; Nakamori, T.; Uragami, M. *Langmuir* **2003**, 19, 3572.
- ¹⁵²Sakamoto, H.; Igarashi, S.; Uchida, M.; Niume, K.; Nagai, M. *Organic Electronics* **2012**, 13, 514.
- ¹⁵³Bandara, J.; Weerasinghe, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 85, 385.
- ¹⁵⁴Christians, J. A.; Fung, R. C. M.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 758.
- ¹⁵⁵Chung, I.; Lee, B.; He, J.; Chang, R. P. H.; Kanatzidis, M. G. *Nature* **2012**, 485, 486.
- ¹⁵⁶Kumara, G. R. A.; Konno, A.; Shiratsuchi, K.; Tsukahara, J.; Tennakone, K. *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 954.
- ¹⁵⁷Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 1324.
- ¹⁵⁸Bouclé, J.; Ackermann, J. *Polymer International* **2012**, 61, 355.
- ¹⁵⁹Murakoshi, K.; Kogure, R.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1998**, 55, 113.

-
- ¹⁶⁰R. Cervini, Y. Cheng, G. Simon, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, 37,13.
- ¹⁶¹Kim, H.-S.; Wamser, C. C. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2006**, 5, 955.
- ¹⁶²Tan, S.; Zhai, J.; Xue, B.; Wan, M.; Meng, Q.; Li, Y.; Jiang, L.; Zhu, D. *Langmuir* **2004**, 20, 2934.
- ¹⁶³Haridas, K. R.; Ostrauskaite, J.; Thelakkat, M.; Heim, M.; Bilke, R.; Haarer, D. *Synthetic Metals* **2001**, 121, 1573.
- ¹⁶⁴Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2006**, 500, 296.
- ¹⁶⁵Gebeyehu, D.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Vangeneugden, D.; Kiebooms, R.; Vanderzande, D.; Kienberger, F.; Schindler, H. *Synthetic Metals* **2002**, 125, 279.
- ¹⁶⁶Kudo, N.; Honda, S.; Shimazaki, Y.; Ohkita, H.; Ito, S.; Bente, H. *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 183513.
- ¹⁶⁷Zafer, C.; Karapire, C.; Serdar Sariciftci, N.; Icli, S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005**, 88, 11.
- ¹⁶⁸Wang, M.; Wang, X. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 1782.
- ¹⁶⁹Zhang, W.; Cheng, Y.; Yin, X.; Liu, B. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, 212, 15.
- ¹⁷⁰Lancelle-Beltran, E.; Prené, P.; Boscher, C.; Belleville, P.; Buvat, P.; Sanchez, C. *Advanced Materials* **2006**, 18, 2579.
- ¹⁷¹Zhu, R.; Jiang, C.-Y.; Liu, B.; Ramakrishna, S. *Advanced Materials* **2009**, 21, 994.
- ¹⁷²Mor, G. K.; Kim, S.; Paulose, M.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Basham, J.; Grimes, C. A. *Nano Letters* **2009**, 9, 4250.
- ¹⁷³Heo, J. H., Im, S. H., Noh, J. H., Mandal, T. N., Lim, C.-S., Chang, J. A., Lee, Y. H., Kim, H.-J., Sarkar, A., Nazeeruddin, M. K., Gratzel, M. & Seok, S. I., *Nature Photon* **7** **2013**, 486-491.
- ¹⁷⁴Saito, Y.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Synthetic Metals* **131**, 185.
- ¹⁷⁵Saito, Y. *Electrochemistry Communications* **2004**, 6, 71.
- ¹⁷⁶Xia, J.; Masaki, N.; Lira-Cantu, M.; Kim, Y.; Jiang, K.; Yanagida, S. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 1258.
- ¹⁷⁷G. Tammann, *Z.Phys.Chem.* **1898**, 25, 441.
- ¹⁷⁸B.Rosenberg, *J.chem.phys.* **1959**, 31, 238.
- ¹⁷⁹D.Placzec, J.Mogill, *J.chem.phys.* **1966**, 45, 3028.
- ¹⁸⁰H. O. Wirth, R. Müller, W.Kern, *Makromol. Chem.* **1964**,77,90

-
- ¹⁸¹Y. Sano, K.Kato, M.Yokoyama, Y.Shirota, M.Mikawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1976**, 36, 137.
- ¹⁸²Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical reviews* **2007**, 107, 953.
- ¹⁸³Shirota, Y., Kobata, T., Noma, N. *Chem. Lett.*, **1989**, 1145
- ¹⁸⁴Higuchi, A.; Inada, H.; Kobata, T.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1991**, 3, 549.
- ¹⁸⁵Ishikawa, W.; Noguchi, K.; Kuwabarua, Y.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1993**, 5, 559.
- ¹⁸⁶Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 75.
- ¹⁸⁷Snaith, H. J.; Zakeeruddin, S. M.; Wang, Q.; Péchy, P.; Grätzel, M. *Nano Letters* **2006**, 6, 2000.
- ¹⁸⁸Hagen, J.; Schaffrath, W.; Otschik, P.; Fink, R.; Bacher, A.; Schmidt, H.-W.; Haarer, D. *Synthetic metals* **1997**, 89, 215.
- ¹⁸⁹J. Salbeck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 1667
- ¹⁹⁰Abkowitz, M. & Pai, D. M *Phil. Mag. B* **1986**, 53, 192.
- ¹⁹¹Redmond, G.; Fitzmaurice, D. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 1426.
- ¹⁹²Krüger, J.; Plass, R.; Grätzel, M.; Matthieu, H.-J. *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 367.
- ¹⁹³Im, J.-H.; Jang, I.-H.; Pellet, N.; Grätzel, M.; Park, N.-G. *Nature Nanotechnology* **2014**, 9, 927.
- ¹⁹⁴Senadeera, G. K. R.; Jayaweera, P. V. V.; Perera, V. P. S.; Tennakone, K. *Solar energy materials and solar cells* **2002**, 73, 103.
- ¹⁹⁵Kroeze, J. E.; Hirata, N.; Schmidt-Mende, L.; Orizu, C.; Ogier, S. D.; Carr, K.; Grätzel, M.; Durrant, J. R. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 1832.
- ¹⁹⁶Zhao, Y.; Chen, W.; Zhai, J.; Sheng, X.; He, Q.; Wei, T.; Bai, F.; Jiang, L.; Zhu, D. *Chemical Physics Letters* **2007**, 445, 259.
- ¹⁹⁷Song, I. Y.; Park, S.-H.; Lim, J.; Kwon, Y. S.; Park, T. *Chemical Communications* **2011**, 47, 10395.
- ¹⁹⁸Leijtens, T.; Ding, I.-K.; Giovenzana, T.; Bloking, J. T.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *ACS Nano* **2012**, 6, 1455.
- ¹⁹⁹Yang, L.; Xu, B.; Bi, D.; Tian, H.; Boschloo, G.; Sun, L.; Hagfeldt, A.; Johansson, E. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135, 7378.
- ²⁰⁰Xu, B.; Tian, H.; Bi, D.; Gabrielsson, E.; Johansson, E. M. J.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, 1, 14467.

-
- ²⁰¹ Xu, B.; Sheibani, E.; Liu, P.; Zhang, J.; Tian, H.; Vlachopoulos, N.; Boschloo, G.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 6629.
- ²⁰² Unger, E. L.; Morandeira, A.; Persson, M.; Zietz, B.; Ripaud, E.; Leriche, P.; Roncali, J.; Hagfeldt, A.; Boschloo, G. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 20172.
- ²⁰³ Metri, N.; Sallenave, X.; Plesse, C.; Beouch, L.; Aubert, P.-H.; Goubard, F.; Chevrot, C.; Sini, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 3765.
- ²⁰⁴ Sepehrifard, A.; Kamino, B. A.; Bender, T. P.; Morin, S. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 6211.
- ²⁰⁵ S. Mathew and K. R. Haridas, *Bull. Mater. Sci.* **2012**, *35*, 123.
- ²⁰⁶ Juozapavicius, M.; O'Regan, B. C.; Anderson, A. Y.; Grazulevicius, J. V.; Mimaite, V. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 23.
- ²⁰⁷ Planells, M.; Abate, A.; Hollman, D. J.; Stranks, S. D.; Bharti, V.; Gaur, J.; Mohanty, D.; Chand, S.; Snaith, H. J.; Robertson, N. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 6949.
- ²⁰⁸ Jeon, N. J.; Lee, J.; Noh, J. H.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Seok, S. I. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 19087.
- ²⁰⁹ Melas-Kyriazi, J.; Ding, I.-K.; Marchioro, A.; Punzi, A.; Hardin, B. E.; Burkhard, G. F.; Tétreault, N.; Grätzel, M.; Moser, J.-E.; McGehee, M. D. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 407.
- ²¹⁰ Fabregat-Santiago, F.; Bisquert, J.; Cevey, L.; Chen, P.; Wang, M.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 558.
- ²¹¹ Melhem, H.; Simon, P.; Beouch, L.; Goubard, F.; Boucharef, M.; Di Bin, C.; Leconte, Y.; Ratier, B.; Herlin-Boime, N.; Bouclé, J. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 908.
- ²¹² Snaith, H. J.; Humphry-Baker, R.; Chen, P.; Cesar, I.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 424003.
- ²¹³ Ding, I.-K.; Tétreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2431.
- ²¹⁴ Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2006**, *500*, 296.
- ²¹⁵ Thin Solid Films, vol.519 (January 2010): 1876-1881.

²¹⁶ Ding, I.-K. *Pore Filling and Light Trapping in Solid-state Dye-sensitized Solar Cells*; Stanford University, 2011.

²¹⁷ J. Kruger, *Interface Engineering in Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003

²¹⁸ Bailie, C. D.; Unger, E. L.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 4864.

II. Verres moléculaires à base de carbazole substitué

Dans ce chapitre, les matériaux étudiés possèdent un cœur carbazole fonctionnalisé sur les positions 3, 6 et 9 par différents substituants (alkyle, aryle, diarylamine...) dont le schéma II-1 donne une représentation générique. Selon la nature des substituants, ces derniers peuvent permettre d'étendre la conjugaison, de générer de fortes mobilités de charges, d'assurer des niveaux énergétiques adaptés à la régénération du colorant photo-oxydé, une forte interaction avec la surface de l'oxyde sensibilisé favorable pour le remplissage des pores de l'oxyde mésoporeux, de générer la propriété de verre moléculaire et d'assurer une bonne solubilité du matériau final.

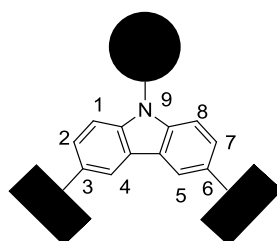


Schéma II-1 : structure générique des verres moléculaires à cœur carbazole 3, 6 et 9 substitués développés dans ce chapitre

La stratégie adoptée pour concevoir les verres moléculaires consistera à placer des groupements volumineux sur les positions 3 et 6 du carbazole central afin d'obtenir une structure tridimensionnelle nécessaire à l'obtention de verres moléculaires. En effet, cette structure en 3D défavorise l'empilement des molécules (interaction de type π -stacking) qui auront alors tendance à adopter une structure amorphe métastable. Des verres moléculaires dérivés du carbazole conçus selon cette stratégie ont été décrits dans la littérature^{1,2,3}; La figure II-1 présente quelques-unes de ces structures et leurs températures de transition vitreuse (T_g). De plus, les positions 3 et 6 du carbazole sont les plus réactives pour une substitution électrophile (effet +M de l'azote) cela facilite la synthèse de ces composés comparés aux analogues substitués sur les positions 2 et 7.

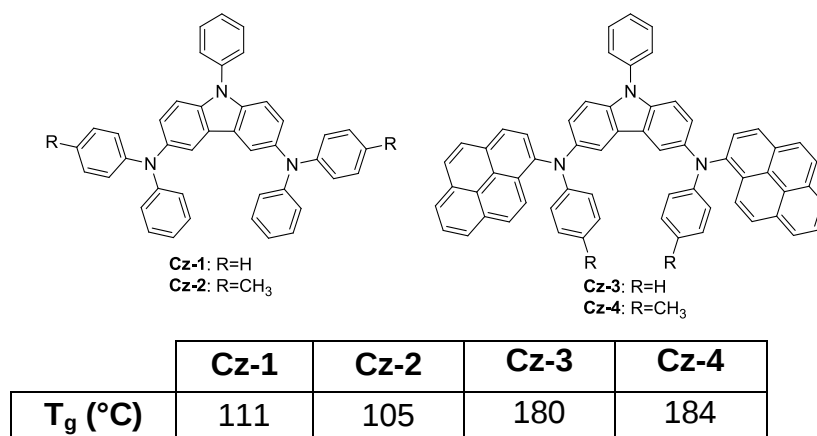


Figure II-1 : exemple de verres moléculaires ayant des structures proches des matériaux étudiés dans ce chapitre et leurs températures de transition vitreuse

Nos choix de substituants sur les positions 3 et 6 du motif carbazole s'inspirent du spiro-OMeTAD⁴ qui est le verre moléculaire de référence pour les DSSC solides. En effet, le spiro-OMeTAD est composé d'un cœur 9,9'-*spirobifluorene* substitué par des groupements diaryrylamine. De manière analogue, les matériaux que nous avons choisis d'élaborer possèdent une unité carbazole substituée également par ces mêmes fonctions. Le schéma II-2 illustre cette analogie entre le spiro-OMeTAD et les matériaux étudiés dans ce chapitre.

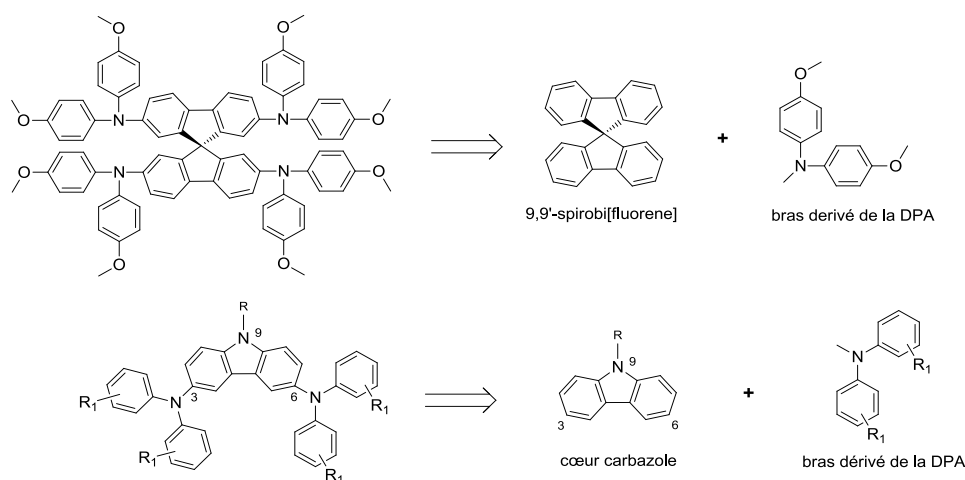


Schéma II-2 : conception des matériaux dérivés de carbazole et analogie avec la molécule de référence de spiro-OMeTAD

Le choix des groupements fonctionnels sur les positions 3, 6 et 9 est important pour optimiser les propriétés nécessaires à l'obtention de HTMs efficaces pour les DSSC solides. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence des différents

substituants du motif carbazole sur les propriétés des matériaux synthétisés puis de corréler ces propriétés aux performances photovoltaïques obtenues afin d'en déduire des relations structure/propriétés.

Le chapitre sera divisé en trois grandes parties : la synthèse des matériaux, leurs caractérisations afin d'établir leurs différentes propriétés physico-chimiques et enfin leurs utilisations en tant que HTMs dans les DSSC solides. Une attention particulière sera portée aux effets des substituants sur les propriétés observées.

A. Synthèse des verres moléculaire

Le cycle carbazole possède une réactivité riche: des substitutions électrophiles aromatiques peuvent avoir lieu sur les carbones des positions 1 à 8^{5,6,7}. Cependant, les positions 3 et 6 sont les plus réactives, du fait de l'orientation (para) relative à l'effet +M de l'azote. La fonction amine en position 9 peut subir une substitution nucléophile. Nous utiliserons la réactivité de ces trois positions pour concevoir les matériaux cibles dont les structures sont présentées sur le schéma II-3. La création de liaison C-N de la position 9 du cycle carbazole peut se faire par une substitution nucléophile à partir d'un halogénure d'alcane^{8,9} ou par un couplage de type Ullmann avec un aryle halogéné¹⁰. Quant aux liaisons C-N des positions 3 et 6 du cycle carbazole, elles peuvent être également formées par un couplage de type Ullmann¹⁰ à partir d'un dérivé du carbazole 3,6 dihalogéné et de diarylamine. La synthèse de composés de structures proches de celles étudiées dans ce chapitre a été décrite dans la littérature¹⁰.

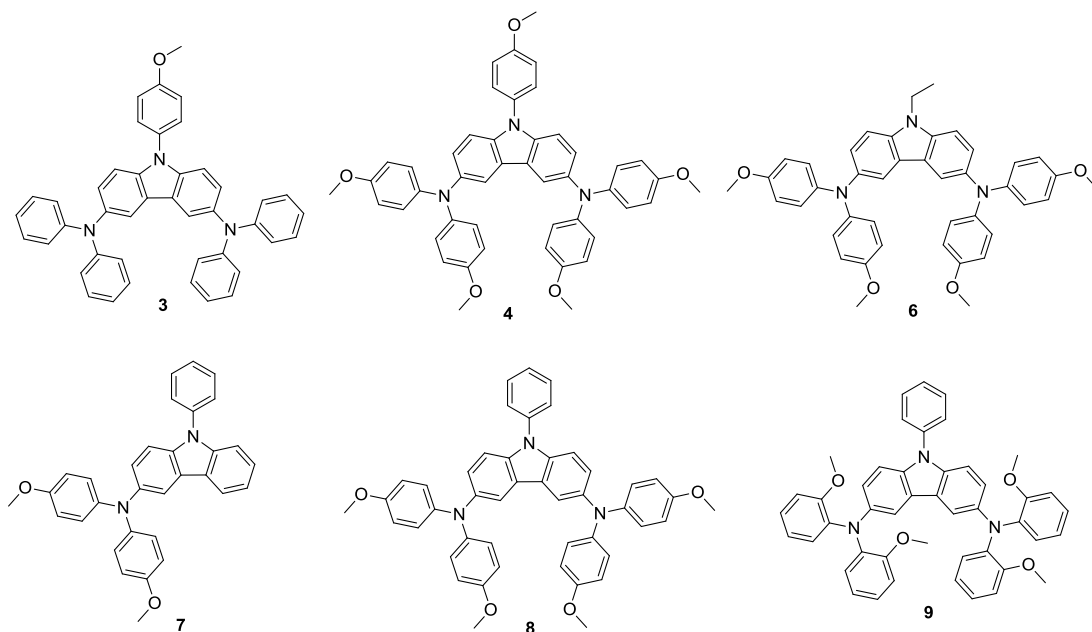


Schéma II-3 : structures chimiques des six molécules destinées à être utilisées comme HTMs des DSSC

Les synthèses des composés **3**, **4** et **6** sont présentées sur le schéma II-4. Les molécules **3** et **4** ont été élaborées en trois étapes à partir du cycle carbazole. La première étape de cette synthèse est un couplage C-N de type Ullmann permettant de fixer un groupement phényle sur la position 9 du carbazole pour donner le composé **1**, ce type de réaction est largement décrit dans la

littérature^{10,11,12}. Cette étape a été réalisée dans l'*ortho*-dichlorobenzène en présence du cuivre, du carbonate de potassium (K_2CO_3) et d'un éther couronne le 18-crown-6, le rendement de la réaction est de 77%¹⁰. La deuxième étape est une iodation dans l'*acide acétique glacial* en présence de l'*iodure de potassium* (KI) et de l'*iodate de potassium* (KIO_3). Cette réaction correspond à une substitution électrophile aromatique sur les positions 3 et 6 du carbazole central¹³. En effet, les positions 3, 6, 1 et 8 sont les plus réactives pour une substitution électrophile sur l'unité carbazole à cause de l'orientation de la fonction amine en position 9 (ortho et para directeur). Cependant les positions ortho sont défavorisées du fait de l'encombrement stérique, d'où la réaction largement majoritaire sur les positions para avec un rendement de 98%¹⁰. La dernière étape de la synthèse est à nouveau un couplage C-N des groupements diarylamine sur les positions 3 et 6 du cycle carbazole du composé **2**.

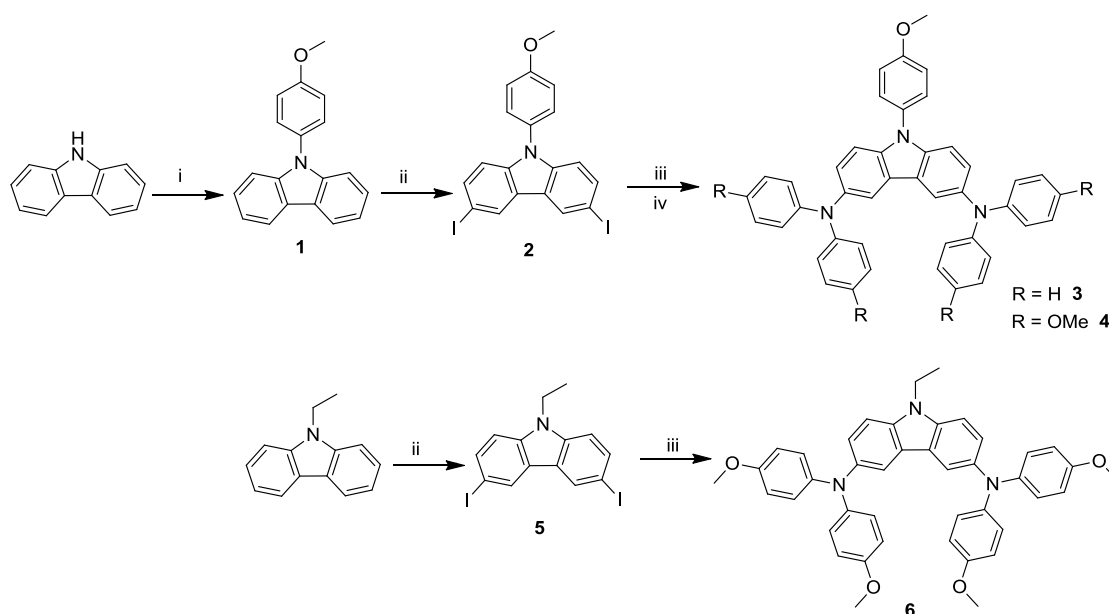


Schéma II-4 : voie de synthèse des matériaux **3**, **4** et **6** ; (i) 1-iodo,4-méthoxybenzène, K_2CO_3 , Cu, *o*-dichlorobenzène, 18-crown-6, 180°C. (ii) KI, KIO_3 , AcOH, 85°C. (iii) 4,4'-diméthoxydiphénylamine, NaOtBu, $Pd(OAc)_2$, toluène, 110°C (iv) diphénylamine, K_2CO_3 , Cu, *o*-dichlorobenzène, 180°C

Pour la molécule **3**, l'introduction des *diphénylamine* se fait dans les conditions d'Ullmann identiques à celles de la première étape avec un rendement de 69%. La synthèse du composé **3** a déjà été réalisée par le groupe de J.V. Grazulevicius¹⁰, le spectre RMN 1H et ^{13}C obtenus correspondent à ceux déjà publiés. Quant à la molécule **4**, la dernière étape de sa synthèse est un couplage C-N du type Buchwald-Hartwig permettant de fixer des 4,4'-diméthoxydiphénylamine sur les

positions 3 et 6 du carbazole central^{14,15}. En effet, le couplage d'Ullmann a également été testé pour la synthèse de la molécule **4** mais les rendements obtenus n'étaient pas satisfaisants (inférieurs à 50%). Le couplage de type Buchwald-Hartvig a été donc privilégié. Cette réaction a été effectuée dans le toluène en présence d'*acétate de palladium* ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) catalytique, du ligand *tri-tert-butylphosphine* ($\text{P}(\text{tBu})_3$) et de la base forte *Sodium tertbutoxide* (NaO^tBu) avec un rendement de 77%. Les différentes analyses effectuées (RMN, masse, analyse élémentaire) dont les détails sont présentés dans la partie expérimentale, confirment l'obtention du composé **4**. En particulier, sur le spectre RMN ^1H (dans l'acétone- D_6) de la molécule **4** représenté à la figure II-2, nous observons deux singulets à 3.71 ppm et 3.90 ppm. Le premier correspond aux douze protons (a) des méthoxy des *4,4'-diméthoxydiphénylamine* en positions 3 et 6 du cycle carbazole, alors que le dernier représente les trois protons (b) du méthoxy appartenant au phényle de la position 9 du cœur carbazole. Les protons (c) aromatiques des *4,4'-diméthoxydiphénylamine* sortent entre 6.90 ppm et 6.75 ppm sous forme de deux signaux dont l'intégration de chacun correspond à huit protons. Du fait de la symétrie dans la molécule **4**, les protons du cycle carbazole sortent sous forme de trois signaux intégrant chacun pour deux protons. Le premier signal (d1) à 7.08 ppm correspond à un doublet dédoublé, le second (d2) signal à 7.43 ppm représente un doublet alors que le dernier signal (d3) à 7.61 ppm est un singulet. Le proton d3 sort sous forme d'un singulet car il n'est pas couplé en J^3 avec d'autres protons, le proton d2 couplé en J^3 avec un proton d1 sort en doublet alors que ce dernier possède également un couplage en J^4 avec le proton d3 ; d'où le doublet dédoublé. Les protons (e) aromatiques du phényle en position 9 sont situés à 7.18 ppm avec une intégration de 4 qui est cohérente avec le nombre de protons aromatiques. Les différents signaux que nous venons de décrire correspondent effectivement à l'ensemble des protons de la molécule **4**.

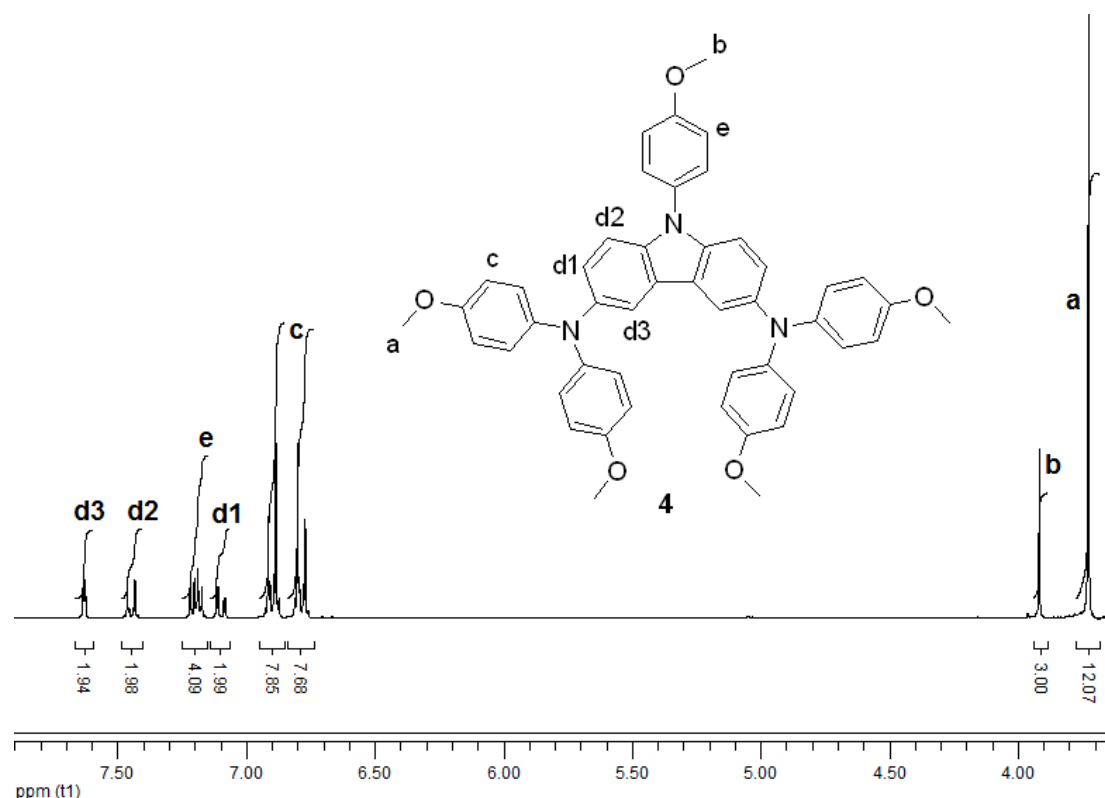


Figure II-2 : spectres RMN ^1H des matériaux **4** dans l'acétone D-6. Les signaux correspondant aux différents systèmes sont identifiés par des lettres.

La synthèse de la molécule **6** est similaire à celle de la molécule **4** et se fait seulement en deux étapes en partant du 9-éthyl-carbazole commercial (cf. Schéma II-4). La diiodation se fait avec un rendement de 86% et le couplage C-N à 69%. Comme pour le composé **4**, les différentes analyses effectuées (RMN, masse, analyses élémentaires) dont les détails sont présentés dans la partie expérimentale, confirment l'obtention du composé **6** (figure II-3). La comparaison des spectres RMN ^1H (dans l'acétone D₆) des composés **4** et **6** révèle de nombreuses similarités car ces deux matériaux ne diffèrent que par leurs substituants en position 9 du cycle carbazole central. Les protons identiques pour les deux molécules sortent à 3.72 ppm (a), entre 6.93 ppm et 6.77 ppm (c), à 7.17 ppm protons (d1), à 7.47 ppm protons (d2) et à 7.68 ppm (d3). Nous observons un léger déblindage des protons de la molécule **6** en comparaisons avec ceux du composé **4**. Cela s'explique par l'effet mésomère donneur +M du groupement méthoxy du phényle en position 9 de l'unité carbazole qui enrichit plus en électron la molécule **4** que l'effet donneur inductif +I de l'alkyle de la molécule **6**. En plus des signaux précédents, nous observons sur le spectre RMN ^1H du composé **6** un quadruplet à 4.42 ppm représentant deux

hydrogènes et un triplet à 1.42 ppm associé à trois protons (f) décrivant le groupement éthyle sur la position 9 du cycle carbazole.

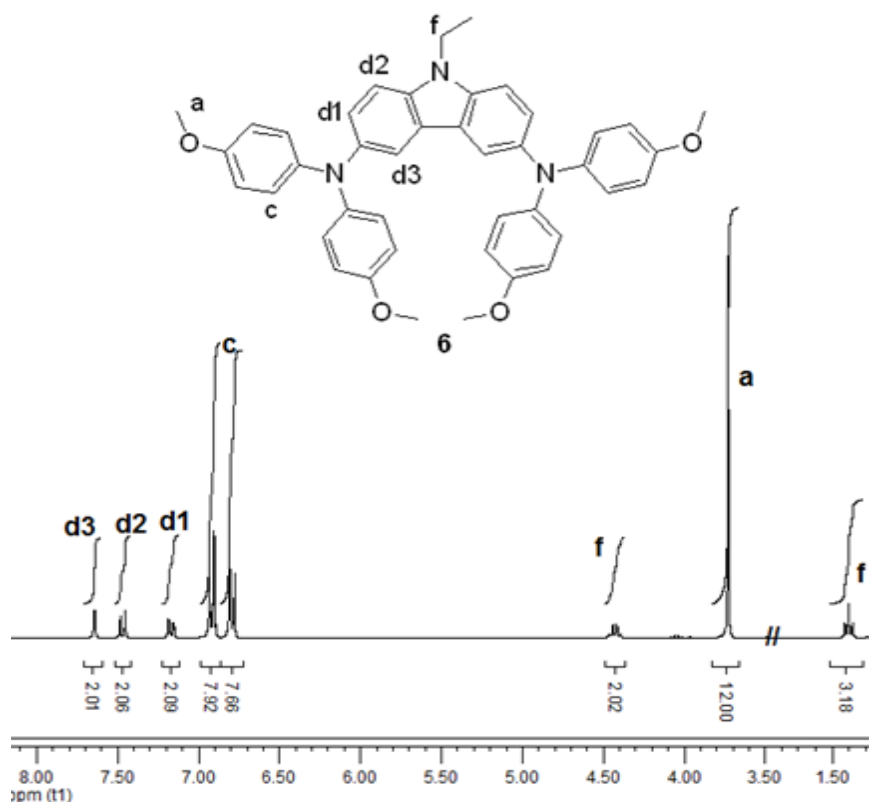


Figure II-3 : spectres RMN 1H du matériau 6 dans l'acétone D-6. Les signaux correspondant aux différents systèmes sont identifiés par des lettres.

La synthèse des trois autres molécules (7, 8 et 9) a été réalisée par nos partenaires lituaniens dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire **PCM2E** et l'Université Technologique de Kaunas (**KTU**). Les voies de synthèse utilisées sont très proches de celles que nous avons présentées précédemment. Les détails de ces synthèses sont décrits dans la littérature^{16,17}.

B. Caractérisations physico-chimiques des verres moléculaires

L'objectif de cette partie, est d'établir les différentes caractérisations des matériaux synthétisés dans le but de les utiliser dans les DSSC comme HTMs en combinaison avec le colorant **D102**. Les propriétés visées pour les HTMs sont : i) une bonne solubilité pour permettre un dépôt en solution ii) une absorption en dehors de la plage d'absorption du colorant (éviter les effets d'écran), iii) un comportement de verre moléculaire afin d'optimiser le remplissage des pores du TiO₂ mésoporeux et garantir une meilleure qualité d'interface TiO₂ sensibilisé/HTM, iv) une bonne stabilité thermique v) une capacité à s'oxyder de manière réversible sans dégradation rapide et des niveaux d'énergie permettant la régénération du colorant et vi) une bonne mobilité de charge. Un intérêt particulier sera porté à la relation structure/propriétés en étudiant les effets des différents substituants du cœur carbazole sur les propriétés physico-chimiques des matériaux. Les différentes propriétés établies permettront ensuite de rationaliser les résultats obtenus lors de l'utilisation des matériaux en dispositif.

Dans un premier temps, nous évaluerons la solubilité des matériaux dans les solvants usuels. Nous discuterons ensuite de leurs propriétés thermiques et optiques. Nous nous intéresserons pour finir aux propriétés électrochimiques.

1. Solubilité : effet de la position des méthoxy des diarylamines

La solubilité est nécessaire pour les matériaux destinés à être utilisés dans les DSSC comme HTMs. En effet, ces matériaux sont généralement mis en solution dans le chlorobenzène pour être déposés sur le TiO₂ sensibilisé. C'est la méthode classique de remplissage des pores du TiO₂ utilisé pour le Spiro-OMeTAD¹⁸. De plus, une faible solubilité est défavorable au remplissage par le HTM des pores de TiO₂. Il a en effet été montré qu'une augmentation de la concentration de la solution permettait d'augmenter le remplissage des pores, avec pour le Spiro-OMeTAD une concentration optimale de 200 mg/mL dans le chlorobenzène assurant un remplissage d'environ 60-65%¹⁹.

Des tests de solubilité des six verres moléculaires ont été effectués dans le THF, le dichlorométhane, le chloroforme, l'O-dichlorobenzène, le chlorobenzène, le toluène, l'acétone. Tous les composés synthétisés sont solubles dans ces solvants. Compte tenu des faibles quantités de matière disponibles, nous avons privilégié l'utilisation

des matériaux pour réaliser les dispositifs et élargir les tests de caractérisations plutôt que d'estimer précisément la solubilité de chaque molécule. Néanmoins, ces comparaisons qualitatives peuvent permettre de déceler des difficultés de solubilité dans certains cas et les relier aux faibles performances obtenues lors de la réalisation ultérieure des cellules solaires.

Dans les conditions du dépôt des HTMs que nous avons utilisées lors de la fabrication des dispositifs photovoltaïques, à savoir 200 mg/mL dans le chlorobenzène (cf. partie Expérimentale), le matériau **9** possède une solubilité très partielle à température ambiante alors que les autres composés sont totalement solubles dans les mêmes conditions. Pour essayer de comprendre cette difficulté de solubilité du composé **9** dans le chlorobenzène, nous avons comparé sa solubilité avec celle du composé **8**. Cette démarche est motivée par la ressemblance entre les structures des deux molécules. En effet les matériaux **8** et **9** ne diffèrent que par la position des groupements méthoxy des diarylamine substituant le carbazole central en positions 3 et 6 (cf. Schéma II-3). Le composé **9** possède les groupements méthoxy en position *ortho* des diarylamine alors qu'ils sont situés en position *para* sur la molécule **8**. Les résultats observés indiquent que la position *para* est plus favorable à la solubilité dans le chlorobenzène. Cette différence de solubilité pourrait s'expliquer par les variations géométriques induites par les positions des groupements méthoxy qui modifieraient les interactions intermoléculaires des molécules conjuguées, celles-ci étant augmentées avec la molécule **9**. Des études supplémentaires par modélisation devront être faites pour étayer ce point.

Pour finir, les résultats observés montrent l'importance que les variations structurales peuvent avoir sur les propriétés des matériaux et en l'occurrence la solubilité. S'il conviendrait de déterminer les limites de solubilité de chaque matériau, ces résultats permettent d'ores et déjà de privilégier la position *para* pour les méthoxy des diarylamine qui substituent les positions 3 et 6 du carbazole central pour tendre vers un remplissage optimal des pores de l'oxyde mésoporeux.

2. Propriétés thermiques

Le premier objectif est d'étudier les propriétés thermiques des molécules afin de confirmer ou d'infirmer les propriétés spécifiques de verres moléculaires des six molécules. L'importance de cette propriété pour la réalisation de DSSC solide a été

discutée dans le paragraphe I-C. Le deuxième objectif sera d'estimer la stabilité thermique des matériaux. Cela permettra d'évaluer leurs tenues à haute température de fonctionnement du dispositif photovoltaïque. Les propriétés thermiques des matériaux ont été étudiées grâce à des mesures d'analyse thermogravimétrique (ATG) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La première mesure permet d'estimer la température de dégradation (T_d) des molécules et renseigne sur leur stabilité thermique. Quant à la deuxième mesure, elle permettra d'évaluer les températures de transition vitreuse (T_g) des composés et indique s'ils présentent un comportement amorphe spécifique.

La figure II-4 représente le thermogramme obtenu avec le composé **3**. Lors du premier balayage en température, nous observons une transition endothermique caractéristique d'une transition vitreuse à 98°C. Le refroidissement qui fait suite au premier balayage n'indique aucune cristallisation sur la gamme de mesure considérée (entre 20°C et 200°C). Un comportement similaire a été observé pour les matériaux **4**, **6**, **7**, **8** et **9** avec des températures de transitions vitreuses respectivement de 85°C, 68°C, 65°C, 97°C et 89°C (Cf. tableau II-1). Ces résultats montrent que les six molécules synthétisées possèdent un comportement de verre moléculaire c'est-à-dire l'existence d'une structure amorphe métastable au-delà de la température ambiante (cf. § I-C). Ces températures de transition vitreuse restent néanmoins plus basses que celle du verre moléculaire de référence pour les DSSC solides, le Spiro-OMeTAD, qui possède une T_g de 120°C⁴. En effet, le Spiro-OMeTAD est composé de plus de cycles aromatiques rigides que nos verres moléculaires dérivés du carbazole. La comparaison des masses molaires du Spiro-OMeTAD (1226 g.mol⁻¹) avec nos verres moléculaires (727 g.mol⁻¹ au maximum pour le **4**) permet de se rendre compte de cette différence.

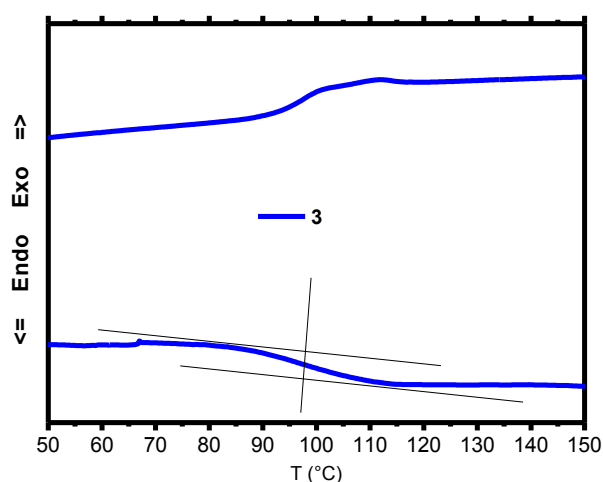


Figure II-4 : Thermogramme des mesures DSC du matériau **3**, balayage à 10°C/min sous atmosphère d'Azote.

La figure II-5 présente les mesures d'analyse thermogravimétrique de la molécule **3** réalisées sous atmosphère d'azote. D'après ce thermogramme, aucune perte significative de masse n'est observée jusqu'à près de 360°C. Au-dessus de cette température, la dégradation continue de la molécule est visible. Il est à noter que cette dégradation se fait de manière complète sans passage par un produit intermédiaire. La température de dégradation T_d a été définie comme la température pour laquelle une perte de masse de 5% est enregistrée. Selon ces critères, une T_d de 378°C a été obtenue pour la molécule **3**. Un comportement similaire a été observé pour les molécules **4**, **6**, **7**, **8** et **9** et leurs températures de décomposition respectives sont 392°C, 362°C, 388°C, 444°C et 440°C (Cf. Tableau II-1). Les T_d des matériaux sont toutes au-dessus des 360°C, cela indique qu'ils possèdent une bonne stabilité thermique.

	T_g (°C)	T_d (°C)
3	98	378
4	85	392
6	68	362
7	65	388
8	97	444
9	89	440

Tableau II-1 : Récapitulatif des températures de transition vitreuse (T_g) et de dégradation (T_d) des trois matériaux. Les températures de dégradation sont prises à 5% de perte de masse.

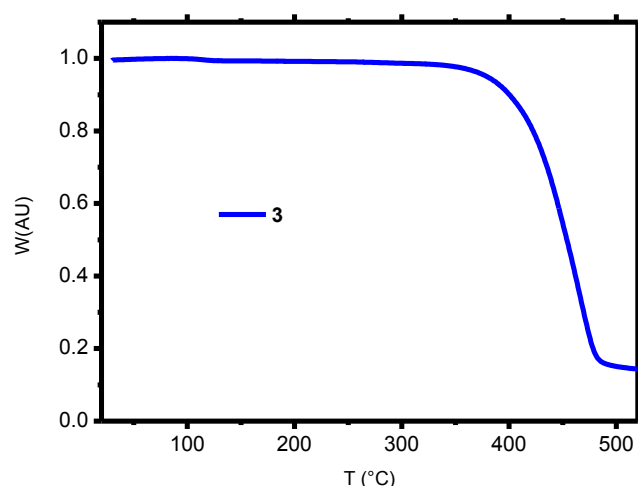


Figure II-5 : Thermogramme des mesures ATG du matériau 3, balayage à 10°C/min sous atmosphère d'Azote.

Nous venons de montrer grâce aux mesures de DSC et d'ATG que les matériaux synthétisés possèdent tous des propriétés de verre moléculaire et une bonne stabilité thermique. Nous allons analyser plus en détail les relations structures/propriétés thermiques des matériaux.

a) Effet du nombre de substituants en positions 3 et 6

Les composés **7** et **8** ne diffèrent l'une de l'autre que par le nombre de substituant sur le carbazole central. Le composé **7** possède un substituant diarylamine en position 3 du carbazole central alors que la molécule **8** est composée d'un cœur carbazole disubstitué en positions 3 et 6 (Cf. Schéma II-3). La température de transition vitreuse du carbazole disubstitué est de 97°C, plus de 30°C supérieure à celle du carbazole monosubstitué (65°C). Cette différence peut s'expliquer par la présence de noyaux aromatiques supplémentaires des diarylamines, ces derniers

étant considérés comme des groupements plutôt rigides (comparé à une longue chaîne alkyle). En effet l'augmentation de la masse molaire par ajout de groupements rigides, aura tendance à augmenter la température de transition vitreuse comme le montre la littérature²⁰. En ce qui concerne les températures de dégradation, la même tendance a été observée. Un écart de plus de 50°C est observé entre le composé monosubstitué **7** et le disubstitué **8**.

b) Influence des groupements méthoxy

La présence des groupements méthoxy a plutôt tendance à faire baisser la valeur de la T_g (comparaison des molécules **3** et **4**), nous avons observé un écart de 13°C entre les deux molécules. Des tendances semblables ont été observées sur d'autres structures chimiques comportant des arylamines comparables^{21,22}. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence de méthoxy diminue la rigidité de la molécule, ce qui aura tendance à baisser la T_g . Cependant la présence des groupements méthoxy semble augmenter légèrement la température de dégradation comme cela a également été observé sur d'autres dérivés de carbazole de structures chimiques proches des matériaux étudiés dans ce chapitre²³. En ce qui concerne la position des groupements méthoxy (*ortho* ou *para* de la diarylamine molécules **9** et **8** respectivement), peu d'écart a été observé entre les T_g (8°C) et les T_d (4°C) des deux matériaux. Notons que le faible écart entre les T_d semble logique du fait que les liaisons chimiques sont identiques sur les deux molécules. En somme, la position des groupements méthoxy a peu d'effet sur les propriétés thermiques des verres moléculaires étudiés.

c) Influence de la nature des substituants en position 9

Nous étudions l'effet du substituant en position 9 du carbazole grâce aux molécules **6** et **8** portant respectivement sur cette position un groupement éthyle et un groupement phényle (cf. schéma II-3). La température de transition vitreuse du carbazole substitué par un phényle est de 97°C, supérieure à celle du carbazole portant le groupement éthyle qui est de 68°C soit un écart de plus de 30°C entre les T_g des deux molécules. En ce qui concerne la température de dégradation (T_d), le composé **8** portant un groupement phényle présente une température de dégradation plus élevée que l'analogue ayant un groupement éthyle. Un écart de près de 80°C est observé entre les deux valeurs. En ajoutant des substituants rigides

comme le phényle, la température de transition vitreuse aura tendance à augmenter par rapport à une substitution par une chaîne alkyle. En ce qui concerne l'analyse thermogravimétrique, la liaison C-N en position 9 du cycle carbazole semble plus forte dans le cas du phényle que celui de l'éthyle. Les tendances de T_d observées concordent avec les résultats obtenus dans la littérature avec les molécules de la même famille portant des groupements phényle (T_d de 357°C)³ ou un groupement hexyle (T_d de 326°C)¹.

3. Propriétés optiques

Le but de cette étude est d'évaluer les zones d'absorption des verres moléculaires synthétisés et de les comparer à l'absorption du colorant **D102**. En effet dans les dispositifs DSSC, la fonction d'absorption étant assurée par le colorant, une forte absorption de la couche du HTM peut faire un écran au colorant réduisant ainsi la quantité de photons absorbés. Pour ce faire, des mesures d'absorption UV-Vis ont été effectuées sur des solutions des verres moléculaires (dans le THF à 10^{-5} M) et du colorant **D102** (à 10^{-4} M dans l'acétonitrile) (cf. figure II-6).

Les spectres d'absorption des verres moléculaires possèdent des maxima d'absorption entre 303 nm et 318 nm et des bandes d'absorption de faibles intensités entre 350 nm et 400 nm. (cf. Tableau II-2). Les gaps optiques des verres moléculaires sont estimés à partir des spectres d'absorption grâce aux λ_{onset} ²⁴, les valeurs des gaps optiques se situent autour de 3 eV. Nous observons peu d'écart entre les valeurs de gaps optiques d'une manière globale.

L'absorption maximale des verres moléculaires correspond à la transition $^1S_2 \leftarrow ^1S_0$ et l'épaule aux faibles énergies est attribué à la transition $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$ du système carbazole^{25,26,27}. Pour sa part, le colorant **D102** présente deux bandes d'absorption dont la plus intense se situe à 501 nm et la plus faible à 368 nm. Les absorptions maximales de nos verres moléculaires ne sont donc pas dans la même gamme de longueur d'onde que l'absorption maximale du colorant **D102**. Cependant un léger recouvrement existe entre la fin de la deuxième bande d'absorption du **D102** (la plus faible) et le début des absorptions des verres moléculaires. Notons que cela aura peu d'effet sur l'absorption du colorant car les verres absorbent très peu dans la zone du recouvrement. En termes d'absorption, nous pouvons donc dire que nos verres moléculaires sont compatibles avec le colorant **D102**. Si l'on pousse l'analyse

plus en détails, certaines variations des substituants du carbazole ont engendré des modifications notables sur les absorptions des matériaux; ce point sera discuté dans les paragraphes qui suivent.

	λ (nm)	λ_{onset}	$E_{g,\text{opt}}$ (eV)
3	318, 385	418	2.97
4	308, 374	424	2.93
6	308, 373	430	2.88
7	303, 373	401	3.1
8	308, 386	410	3.03
9	318, 392	418	2.97
D102	368, 501	-	-

Tableau II-2 : récapitulatif des longueurs d'onde maximales d'absorption des six HTMs et du colorant D102 obtenues en solution diluée respectivement dans le THF et l'acétonitrile

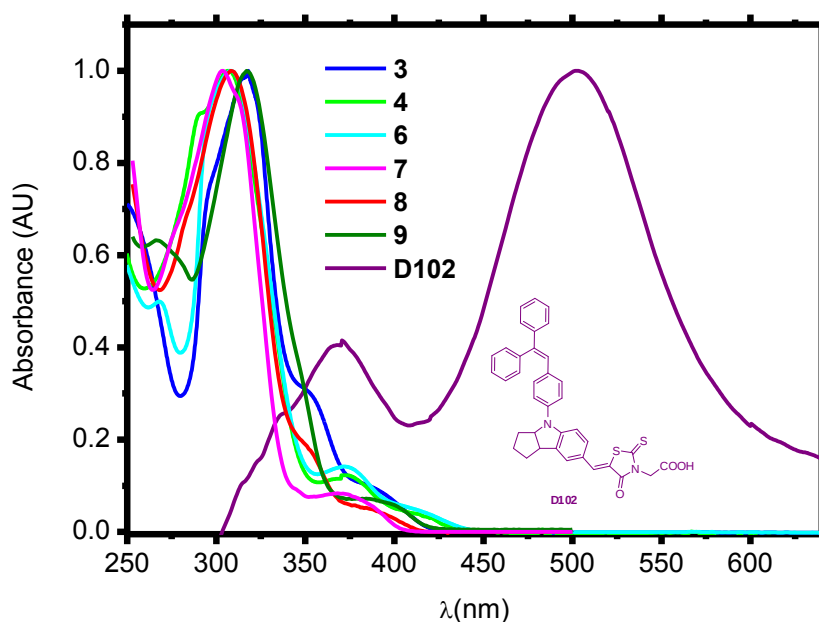


Figure II-6 : spectres d'absorption UV-Visible des six HTMs en solution à 10^{-5} M dans le THF (comparés au spectre du D102 en solution dans l'acétonitrile à 10^{-4} M)

Les spectres d'absorption des molécules **3** et **4** (présence ou non des groupements méthoxy sur les fonctions diphenylamine), présentent certaines similarités, mais il est possible d'observer un décalage bathochrome de 10 nm du

maximum d'absorption pour le composé **4** (cf figure II-7). Cette différence peut s'expliquer par les contributions électroniques des diarylamines des positions 3 et 6 des cœurs carbazole. Le verre moléculaire **4** possédant des 4,4'-diméthoxydiphénylaminés est plus riche en électron (du fait de l'effet mésomère donneur +M des groupements méthoxy) que le composé **3** dont le carbazole central porte des diphénylaminés (sans groupement méthoxy). Des résultats similaires de l'effet des groupements méthoxy sur le déplacement bathochrome du spectre d'absorption ont été obtenus sur d'autres structures chimiques proches^{23,28}. Nous avons également étudié par modélisation (Geometry optimization: jaguar, Time dependent DFT: gaussian09, Basis set: 6-311G**, DFT Exchange correlation functional: B3LYP) l'effet des groupements méthoxy des diarylamines sur les propriétés des molécules possédant un cœur central bithiophène et terthiophène substituées par des diarylamines. Nous avons observé la même tendance à savoir une diminution du gap en présence des unités méthoxy (communication privée).

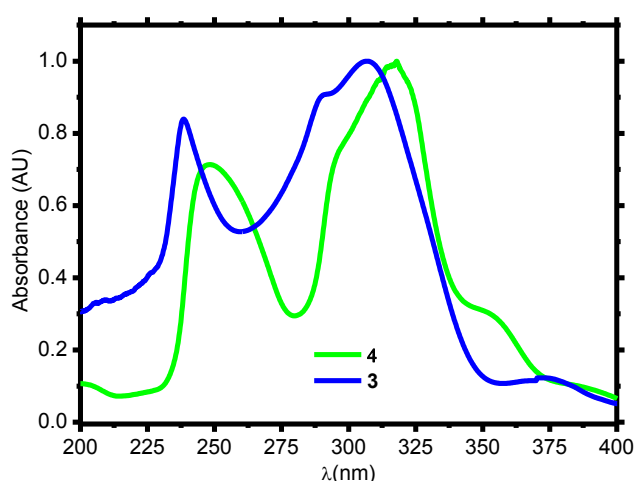


Figure II-7 : spectres d'absorption UV-Visible des molécules **3** et **4** en solution à 10-5 M dans le THF

Dans le cas des molécules **7** et **8** portant respectivement une ou deux 4,4'-diméthoxydiphénylaminés, nous observons peu d'écart entre les longueurs d'onde d'absorption maximale (303 nm et 308 nm respectivement pour **7** et **8**) (cf. figure. II-8 et Tableau II-2). Cette même tendance est observée au niveau des

gaps optiques qui possèdent quasiment la même valeur (3.03 eV et 3.1 eV respectivement pour les composés **8** et **7**).

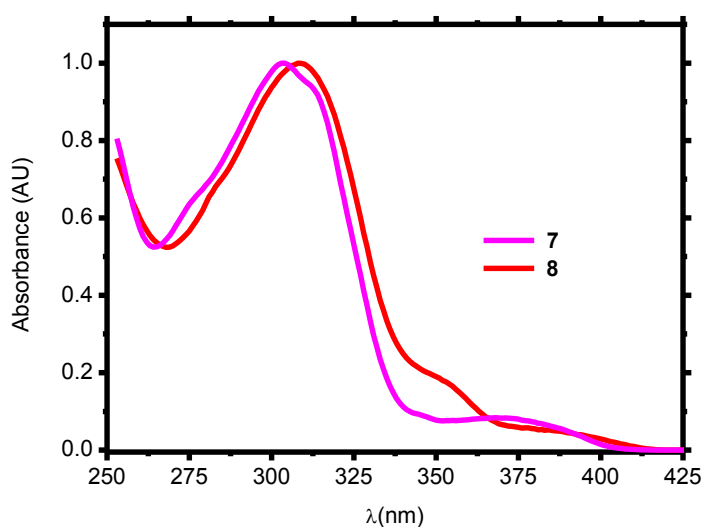


Figure II-8 : spectres d'absorption UV-Visible des molécules **7** et **8** en solution à 10^{-5} M dans le THF

Quant aux deux molécules **6** et **8** (comportant respectivement un groupement éthyle ou phényle en position 9 du cycle carbazole), leurs spectres d'absorption sont très proches et possèdent quasiment la même longueur d'onde d'absorption maximale (à 308 nm). Cependant il existe une légère différence entre les valeurs des gaps optiques des deux molécules liée à l'épaule observée sur la molécule **8** qui déplace légèrement le pied de la bande d'absorption (Figure II-9). Nous avons obtenu respectivement 2.88 eV et 3.03 eV pour les verres moléculaires **6** et **8**. Notons que cet écart reste dans le même sens que celui entre les valeurs des gaps optiques du 9-éthylcarbazole et du 9-phénylcarbazole 3.47 eV et 3.57 eV respectivement^{29,30} (un gap optique plus élevé pour le dérivé comportant un phényle).

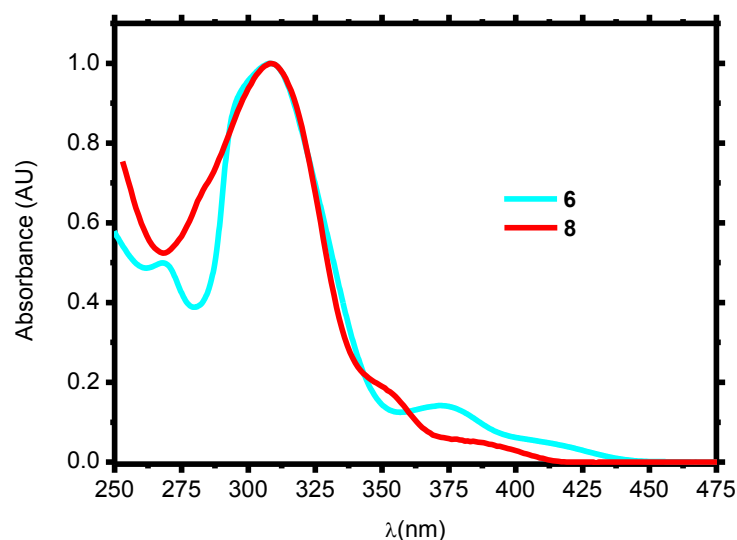


Figure II-9 : spectres d'absorption UV-Visible des molécules 6 et 8 en solution à 10^{-5} M dans le THF

En résumé, nous avons établi les caractéristiques optiques des verres moléculaires et étudié les effets des différents substituants de l'unité carbazole sur leurs propriétés optiques. Nous avons obtenus des λ_{max} autour de 310 nm et des valeurs de gaps optiques autour de 3.eV. Ces études concernaient principalement les effets de la nature et le nombre de substituants des positions 3 et 6 et la nature du substituant en position 9. Notons que l'influence sur les valeurs des gaps optiques des matériaux reste faible (Cf. tableau II-2).

4. Propriétés électrochimiques

L'objectif est d'évaluer les comportements électrochimiques des verres moléculaires synthétisés. En effet, pour pouvoir les utiliser comme HTMs des DSSC, ces matériaux doivent avoir la capacité de s'oxyder de manière réversible sans dégradation. De plus, leurs niveaux énergétiques HOMO doivent se situer au-dessus de celui du colorant pour pouvoir le régénérer (cf. § I-C). Pour ce faire, des mesures de voltammétrie cyclique ont été effectuées sur les verres **3**, **4**, **6**, **7**, **8** et **9** ainsi que sur le colorant **D102** dans les mêmes conditions. Les mesures ont été réalisées grâce à un système à trois électrodes où l'électrode de travail est un disque de platine (1 cm de diamètre), la contre électrode est un fil de platine et la référence un fil d'argent (cf. Partie expérimentale)

La figure II-10 représente les voltamogrammes à 50 mV.s^{-1} d'une solution à 10^{-3} M du verre moléculaire **3** et du colorant **D102** (en insertion) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{NEt}_4\text{BF}_4$ $0,1\text{M}$ dont les potentiels mesurés sont calibrés par rapport au couple ferrocénium/ferrocène. Le voltamogramme du verre moléculaire présente deux vagues d'oxydation pendant le balayage anodique et deux vagues de réduction associées lors du balayage cathodique. Les écarts entre les potentiels de pics ($E_a - E_c$) sont respectivement de 80 mV et 67 mV respectivement pour le premier et pour le deuxième système redox. Ces valeurs sont supérieures à la valeur de 56 mV caractéristiques d'un système monoélectronique réversible obtenu à 25°C ³¹. Cela traduit un comportement « quasi réversible » des deux systèmes redox. Le premier système est attribué à la formation du radical cation du carbazole^{32,33}. Le deuxième système redox pourrait être lié à la formation du radical dication du carbazole ou à l'oxydation des fonctions diarylamine³⁴. Le potentiel de demi vague ($E_{1/2}$) du premier système redox du verre moléculaire **3**, estimé à $0,15\text{V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$, a été obtenu en faisant la demi-somme des potentiels du pic anodique (E_a) et du pic cathodique (E_c) (cf. Equation 1). A partir du $E_{1/2}$ de la première vague d'oxydation quasi réversible du verre moléculaire, il est possible d'estimer le niveau énergétique HOMO (E_{HOMO} (eV)) d'après l'équation 2 ; la valeur de -4.8eV correspond au niveau énergétique HOMO du ferrocène³⁵. Le niveau énergétique du verre moléculaire **3** est ainsi évalué à -4.95 eV .

De la même manière, le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ du colorant **D102** a été déterminé à $0.41\text{V}/\text{Fc}^+/\text{Fc}$ (figure II-10 insert) et son niveau énergétique HOMO a été estimé à -5.21 eV . Notons que cette valeur correspond aux résultats décrits dans la littérature validant ainsi nos conditions de mesures³⁶. Les paramètres électrochimiques correspondant aux autres verres moléculaires sont présentés dans le tableau II-3. Les niveaux énergétiques HOMO -4.84 eV , -4.77 eV , -5.12 eV , -4.95 eV et -4.95 eV ont été calculés pour les verres moléculaires **4**, **6**, **7**, **8** et **9** respectivement. Ces valeurs de niveaux HOMO sont comparables à celles des matériaux de structures proches décrits dans la littérature^{2,37}. Les niveaux énergétiques HOMO des verres moléculaires étant au-dessus de celui du colorant **D102**, ils sont donc tous susceptibles de le régénérer (cf. § I-C). Notons aussi que les niveaux énergétiques HOMO identiques pour les matériaux **8** et **9** indiquent que la position des groupements méthoxy des diarylamine n'a pas d'effet significatif sur les

propriétés électrochimiques des verres moléculaires comme nous l'avons mis en évidence lors de l'évaluation des gaps optiques des deux matériaux dans la partie B-3. La plupart des verres moléculaires étudiés ici présentent des comportements électrochimiques comparables à celui du matériau **3** à savoir deux systèmes redox successifs (molécules **4**, **6**, **8** et **9**). Seule la molécule **7** possède un seul système redox et il est à noter que c'est la seule molécule qui est monosubstituée (nous discuterons ce comportement plus en détail plus loin). Les paragraphes suivants traiteront des effets de la nature, du nombre et de la position des différents substituants de l'unité carbazole sur les propriétés électrochimiques des verres moléculaires comme nous l'avons étudié pour les propriétés thermiques et optiques.

$$E_{1/2} = (E_{An} + E_{Ca})/2 \quad (\text{Equation-1})$$

$$E_{HOMO} = -(e(E_{1/2}) + 4.8 \text{ eV}) \quad (\text{Equation-2})$$

$E_{1/2}$: potentiel d'oxydation

E_{An} : potentiel du pic anodique

E_{Ca} : potentiel du pic cathodique

E_{HOMO} : niveau énergétique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée

e : la charge électronique

	E^1_{ox} (mV)	E^1_{red} (mV)	$E^1_{1/2}$ (mV)	$E^2_{1/2}$ (mV)	E_{HOMO} (eV)
3	190	110	150	400	-4.95
4	80	4	42	230	-4.84
6	14	-64	-25	185	-4.77
7	360	280	320	-	-5.12
8	190	120	155	330	-4.95
9	191	122	156	331	-4.95
D102	440	380	410	-	- 5.21

Tableau II-3 : les potentiels d'oxydation et les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO des six HTMs et du colorant D102

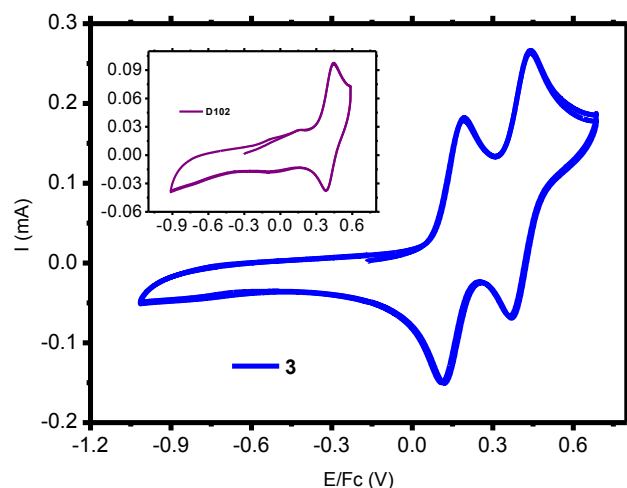


Figure II-10 : voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution du verre moléculaire **3** et du colorant D102 (10^{-3} M) dans une solution de $N(Et)_4 BF_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile

a) Nature des substituants en positions 3 et 6

Les voltamogrammes des verres moléculaires **3** et **4** représentés sur la figure II-11 montrent des allures comparables, avec deux systèmes redox quasi réversibles comme expliqué précédemment. Les potentiels $E_{1/2}$ des deux systèmes du composé **3** se situent à 150 mV/Fc :Fc⁺ et 400 mV/Fc :Fc⁺ respectivement pour le premier et le deuxième système redox. En ce qui concerne la molécule **4**, le premier système redox est situé à 42 mV/Fc :Fc⁺ et le deuxième à 230 mV/Fc :Fc⁺. Nous proposons l'attribution du premier système redox à l'oxydation du motif carbazole comme Ambrose *et al.* a pu le décrire pour de nombreuses molécules de carbazole 3,6 disubstitués^{32,33}.

Tous ces paramètres ainsi que les niveaux énergétiques HOMO sont résumés dans le tableau II-3. Le verre moléculaire **4** s'oxyde donc à des potentiels plus faibles que son analogue **3**. Cela s'explique par les effets donneurs électroniques +M des groupements méthoxy présents sur les diarylamine qui tendent à enrichir en électron l'unité carbazole de la molécule **4** par rapport à celle de la molécule **3** lors de l'oxydation quasi réversible du premier système. De la même manière, et en suggérant que le deuxième système correspond à l'oxydation des unités diarylamine, les groupements méthoxy donneurs abaissent le potentiel d'oxydation du groupement 4,4'-diméthoxydiphénylamine comme cela a été décrit par Sini *et al.*²¹.

Le niveau énergétique HOMO du verre moléculaire **4** estimé à -4.84 eV est par conséquent au-dessus de celui du matériau **3** qui se trouve à -4.95 eV. Notons que ces niveaux énergétiques sont situés bien au-dessus de celui du colorant **D102** permettant une régénération de ce dernier. Par ailleurs, du fait de la position relative des deux niveaux énergétiques, la V_{OC} de la cellule DSSC utilisant le verre moléculaire **3** comme HTM est attendue plus élevée que celle du dispositif photovoltaïque contenant le matériau **4**. (cf. partie C)

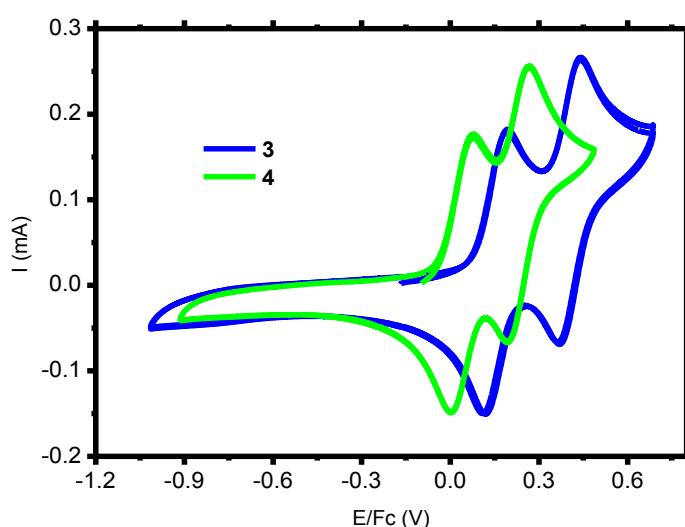


Figure II-11 : voltammogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution des verres moléculaires **3** et **4** à 10^{-3} M dans une solution de $N(Et)_4BF_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile

b) Nombre de substituants en positions 3 et 6

Les voltammogrammes des deux verres moléculaires **7** et **8** (un ou deux 4,4'-diméthoxydiphénylamine sur les positions 3 ou 3 et 6 du carbazole) représentés sur la figure II-12 montrent un comportement quasi réversible comme pour la précédente étude. Notons que dans la gamme de potentiel considérée (-1V à +1V), deux systèmes redox ont été observés pour le composé disubstitué **8** alors qu'un seul système a été obtenu avec la molécule monosubstituée **7**. Par ailleurs, en ce qui concerne le matériau **7**, pour lequel la position 6 réactive du cœur carbazole est disponible, aucune formation de dimère n'a été remarquée comme cela peut être le cas pour les dérivés du carbazole monosubstitué.³⁸ En effet, la littérature indique que les radicaux cation de carbazole monosubstitués mène généralement à la formation d'un biscarbazole électrogénéré à l'interface avec l'électrolyte (et pouvant

précipiter dans certain cas sur l'électrode)^{39,40,38}. Nous faisons l'hypothèse que le système redox de la molécule **7** est celui du motif *4,4'-diméthoxydiphénylamine* car il est très décalé par rapport au premier système redox du carbazole. Les potentiels $E_{1/2}$ des deux systèmes redox du composé **8** se situent à 155 mV et 330 mV. En ce qui concerne la molécule **7**, son « premier » système redox est à 320 mV, très proche de celui du second système redox de la molécule **8** et en accord avec l'attribution du signal au motif *4,4'-diméthoxydiphénylamine*. Le verre moléculaire **8** s'oxyde donc à des potentiels plus faibles que le verre moléculaire **7** puisque la disubstitution de groupement donneur stabilise la molécule et abaisse son potentiel d'oxydation à des valeurs inférieures à celle de l'oxydation du motif *4,4'-diméthoxydiphénylamine*. Le niveau énergétique HOMO du verre moléculaire **8** estimé à -4.84 eV est par conséquent au-dessus de celui du monosubstitué **7** qui se trouve à -5.12 eV. Ces valeurs des niveaux HOMO se situent au-dessus de celui du colorant **D102**, les deux verres moléculaires peuvent alors régénérer ce colorant lorsqu'ils seront utilisés comme des HTMs. Cependant le composé monosubstitué **7** pour lequel la $\Delta G_{(\text{dye-HTM})} < 0,1$ eV aura une régénération du colorant moins efficace comparée au verre moléculaire **8** ayant une $\Delta G_{(\text{dye-HTM})}$ de 0.26 eV (Cf. § I-B-2-a). Du fait de la position relative des niveaux énergétiques HOMO, la V_{OC} de la DSSC utilisant le verre moléculaire **7** comme HTM est attendu plus élevée que celui du dispositif photovoltaïque contenant le matériau **8** (Cf. § I-B-2-a).

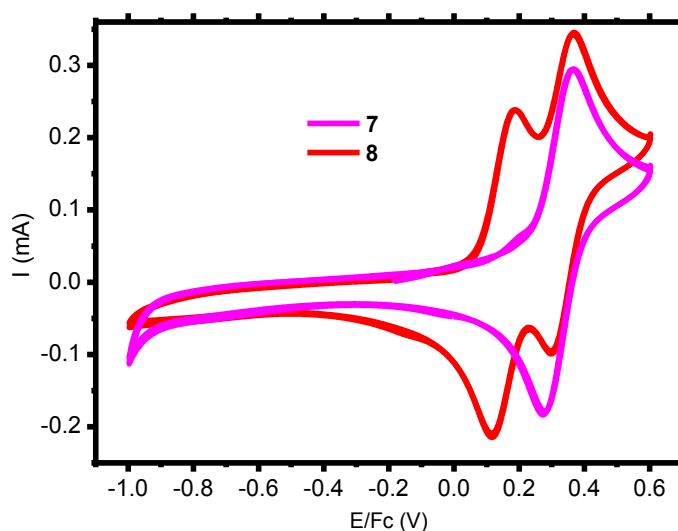


Figure II-12 : voltammogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution des verres moléculaires **7** et **8** (10^{-3} M) dans une solution de $\text{BF}_4\text{N}(\text{Et})_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile

c) *Nature des substituants en position 9*

Comme dans la partie B-2-c, cette étude est réalisée grâce aux composés **6** et **8** qui ne diffèrent que par la nature de substituant en position 9 du cycle carbazole (phényle ou éthyle).

Les voltamogrammes des verres moléculaires **6** et **8** représentés sur la figure II-13 montrent des allures comparables avec un comportement quasi réversible comme expliqué précédemment. Les potentiels $E_{1/2}$ des deux systèmes redox du composé **6** se situent à -25 mV et 185 mV respectivement pour chacun des deux systèmes redox. En ce qui concerne la molécule **8**, le premier système est obtenu à 155 mV et le deuxième à 330 mV. Notons que le verre moléculaire **6** s'oxyde à des potentiels plus faibles que la molécule **8**. Pour expliquer cela, il convient de considérer l'influence des substituants de la position 9 sur la capacité du doublet de l'azote de cette même position à enrichir le cycle carbazole en électron par l'effet +M. Lorsque la position 9 est substituée par un groupement alkyle, l'effet +I de ce dernier tend à renforcer la densité électronique du doublet de l'azote, celui-ci pourra alors plus enrichir le cycle carbazole. Dans le cas d'une substitution par un groupement phényle, ce dernier a un effet - M. Le doublet de l'azote est alors également délocalisé vers le phényle, il donc moins disponible pour enrichir le cycle carbazole par effet +M. Le niveau énergétique HOMO du verre moléculaire **6** estimé à -4.77 eV est par conséquent au-dessus de celui du matériau **8** qui se trouve à -4.95 eV. Tous les paramètres électrochimiques ainsi que les niveaux énergétiques sont résumés dans le tableau II-3. Par ailleurs, ces valeurs des niveaux HOMO se situent au-dessus de celui du colorant **D102**, les deux verres moléculaires peuvent alors régénérer ce colorant lorsqu'ils seront utilisés comme des HTMs. Du fait de la position relative des niveaux énergétiques HOMO, la V_{OC} de la DSSC utilisant le verre moléculaire **8** comme HTM est attendu plus élevée que celui du dispositif photovoltaïque contenant le matériau **6**.

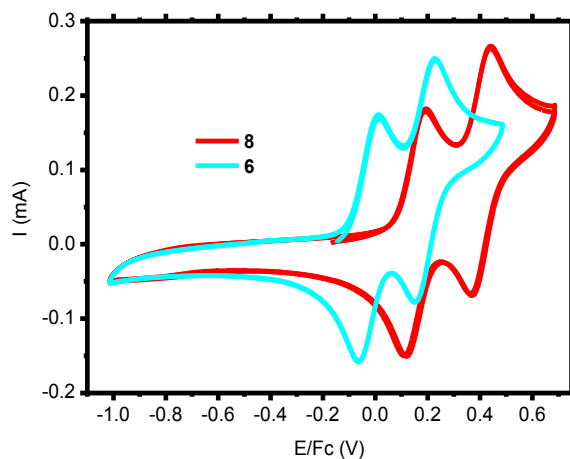


Figure II-13 : voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution des verres moléculaires 6 et 8 (10^{-3} M) dans une solution de $\text{BF}_4\text{N}(\text{Et})_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile

En résumé, nous avons établi les caractéristiques électrochimiques des verres moléculaires et étudié les effets des substituants de l'unité carbazole. Nous avons obtenu des niveaux énergétiques HOMO compris entre -4.77 eV et -5.12 eV. Ces études concernent principalement la nature et le nombre de substituant des positions 3 et 6 et la nature du substituant en position 9. Les substituants des positions 3, 6 et 9 ont eu des effets sur les potentiels d'oxydation des composés selon la nature de leurs effets électroniques plus ou moins donneur d'électron. En ce qui concerne la position des groupements méthoxy des diarylamine, nous n'avons pas observé d'effet notable sur les propriétés électrochimiques. Ces résultats concordent avec les valeurs des gaps optiques déterminés dans la partie B-3-a, même si par ailleurs d'après Sini *et al.* les groupements méthoxy en *para* conduisent à des potentiels plus bas pour des structures chimiques ne présentant pas d'unité carbazole²¹.

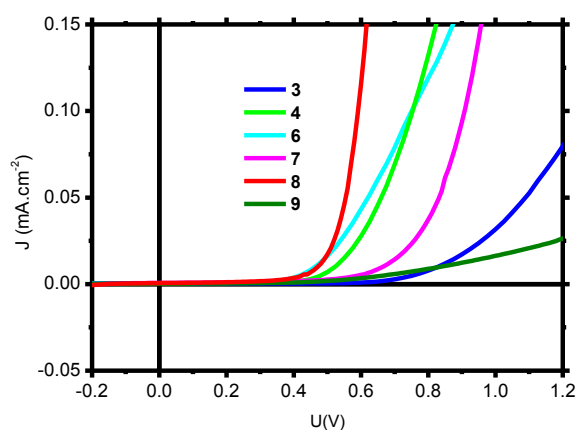
C. Utilisation des matériaux comme HTMs des DSSC

Les six verres moléculaires synthétisés ont été utilisés comme HTMs pour les dispositifs DSSC en combinaison avec le colorant **D102**. Notre objectif est de montrer la pertinence de ces structures chimiques pour réaliser des DSSC solides performantes. Sachant que tous les verres moléculaires de ce chapitre sont synthétisés à partir d'une unité carbazole, notre deuxième objectif sera d'étudier les effets des différents substituants sur les performances du dispositif pour pouvoir orienter les synthèses ultérieures et mieux comprendre les relations structures/propriétés/performances. Les mesures J-V sont faites dans l'obscurité et sous illumination (AM 1.5 G). Les mesures ont été réalisées au laboratoire XLIM de Limoges dans l'équipe du Dr. J. Bouclé. Les détails expérimentaux de la fabrication des dispositifs sont présentés dans la partie expérimentale du document. La composition de la cellule est la suivante : FTO/TiO₂/D102/HTM/Au. Les solutions utilisées pour l'élaboration de la couche de transport de trous possèdent une concentration en HTM de 200 mg/mL dans le chlorobenzène, en présence d'additifs communément utilisés pour les DSSC à savoir le *bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium* (LiTFSI) et le *4-terbutylpyridine*⁴¹ (cf. partie expérimentale).

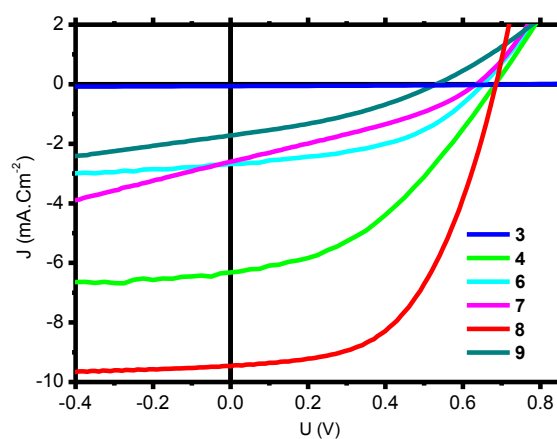
Les six dispositifs ont montré une caractéristique de diode dans l'obscurité et un effet photovoltaïque sous illumination avec l'apparition d'un courant photogénéré. Les caractéristiques J-V dans l'obscurité et sous illumination présentent des allures très différentes (figures II-14), mettant en évidence l'influence des propriétés physico-chimiques des verres moléculaires sur les performances des dispositifs. Les densités de courant de court-circuit (J_{sc}) obtenues sont de 0.32 mA.cm⁻², 6.32 mA.cm⁻², 2.68 mA.cm⁻², 2.63 mA.cm⁻², 9.47 mA.cm⁻² et 4.31 mA.cm⁻² respectivement pour les HTMs **3**, **4**, **6**, **7**, **8** et **9**. Les valeurs des tensions de circuit ouvert (V_{oc}) obtenues avec les HTMs **3**, **4**, **6**, **7**, **8** et **9** sont respectivement 0.86V, 0.68V, 0.65V, 0.63V, 0.69V et 0.53V et des rendements de conversion photovoltaïque de 0.12%, 1.75%, 0.82%, 0.54%, 3.44% et 0.32%. L'ensemble des paramètres photovoltaïques des dispositifs DSSC est présenté dans le tableau II-4.

	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	R_{SH} (Ω)	R_s (Ω)	Rdt. (%)
3	0.32	0.86	44	49722	4429	0.12
4	6.32	0.68	41	2502	301	1.75
6	2.67	0.65	47	5601	424	0.82
7	2.63	0.63	32	1808	593	0.54
8	9.47	0.69	53	5952	99	3.44
9	1.72	0.53	35	2990	946	0.32

Tableau II-4 : paramètres photovoltaïques des dispositifs utilisant les verres moléculaires synthétisés comme HTMs en combinaison avec le colorant D102



a)



b)

Figure II-14 : caractéristiques J-V a) dans le noir et b) sous illumination (AM 1.5 G) des dispositifs utilisant les verres moléculaires synthétisés comme HTMs en combinaison avec le colorant D102

1. Effet de la nature des substituants des positions 3 et 6

En suivant la même démarche que dans le paragraphe B-3-a, notre objectif ici sera d'étudier l'effet de la nature des substituants des positions 3 et 6 du cœur carbazole sur les propriétés des verres moléculaires molécules **3** et **4**.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II-4 et sur la figure II-15. Les courbes J-V des deux dispositifs dans l'obscurité (figure II-15a) révèlent des caractéristiques de diodes avec des tensions de seuil très différentes : 0.6V et 0.4V respectivement avec les HTMs **3** et **4**. Sous illumination, l'effet photovoltaïque produit par le dispositif utilisant le HTM **3** est si faible que sa courbe J-V représentée en bleu (cf. figure II-15b) est quasiment confondue avec l'axe des abscisses ($J_{SC} = 0,32 \text{ mA.cm}^{-2}$). Par contre, la cellule utilisant le HTM **4** présente un effet photovoltaïque bien plus important ($J_{SC} = 6.32 \text{ mA.cm}^{-2}$). Pour expliquer cette différence entre les deux HTMs, nous faisons l'hypothèse d'un faible taux de remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé par le HTM **3** dû à l'absence des groupements méthoxy sur ses diarylamine (cf. Schéma II-3). En effet, les groupements méthoxy des diarylamine des HTMs sont susceptibles d'avoir des interactions fortes avec la surface polaire du TiO_2 , ce qui serait favorable au remplissage des pores. D'ailleurs la résistance série très élevée obtenue avec la cellule contenant le HTM **3** (4429Ω contre 301Ω avec le HTM **4**) est en accord avec la tendance d'un remplissage incomplet des pores du TiO_2 sensibilisé^{42,43}. Ce remplissage très incomplet conduit à une perte importante de chemins de conduction et donc de charges collectées aux électrodes d'où la faible valeur de J_{SC} obtenue. C.T. Weisspfennig et. *al.* ont récemment montré par des études de simulation l'effet prépondérant du remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé sur la valeur du courant de court-circuit. Pour des J_{SC} inférieures à 1mA.cm^{-2} , le taux de remplissage est inférieur à 20%⁴⁴. Même si nous n'avons pas quantifié le taux de remplissage de la molécule **3** dans la couche de TiO_2 mésoporeuse et que d'autres paramètres peuvent expliquer la différence de J_{SC} , il est vraisemblable que le remplissage soit moindre qu'avec la molécule **4** (des études récentes du **PCM2E** sur l'évaluation du remplissage en utilisant la relation empirique décrite dans chapitre bibliographique, § I-C-3-c) tendent à confirmer cette hypothèse (communication privée). Notons par ailleurs que la mobilité des trous a également une influence sur la J_{SC} et que cette mobilité a tendance à être améliorée en présence de groupements méthoxy²³. Il est donc vraisemblable que la valeur élevée de J_{SC} obtenue pour le dispositif utilisant la molécule **4** soit liée à un remplissage amélioré ainsi qu'à une mobilité de trous plus importante. Les différences de V_{OC} (0.86V et 0.68V respectivement avec les HTMs **3** et **4**) semblent en accord avec l'écart des niveaux énergétiques HOMO des deux matériaux. Le niveau HOMO du verre moléculaire **3** est estimé à - 4.95 eV alors que celui du composé **4** est à - 4.84

eV. Sachant que la valeur de la V_{OC} est limitée par la différence entre le niveau énergétique HOMO du verre moléculaire et le niveau de Fermi du TiO_2 ⁴⁵, une élévation du niveau énergétique HOMO du matériau (molécule **4** par rapport à **3**) va diminuer la valeur du V_{OC} . Une autre raison qui pourrait expliquer cette différence entre les performances des verres moléculaires est la «force motrice» de la régénération $\Delta G_{(dye-HTM)}$ (cf. § I-B-2-a). Nous avons obtenu $\Delta G_{(dye-HTM)} = 0.26$ eV pour le HTM **3** et 0.37 eV pour le HTM **4**. Le fait d'obtenir une «force motrice» de régénération plus élevée pour le HTM **4** pourrait conduire à une cinétique de régénération du colorant plus favorable pour ce dernier. Une régénération plus favorable du colorant tend à augmenter le courant photogénéré. D'après la littérature, une valeur d'au moins 0,3 eV serait nécessaire pour une régénération optimale^{46,47}. Notons enfin que le facteur de forme est légèrement supérieur avec le HTM **3** (44% contre 41% avec le HTM **4**) dû à une très bonne valeur de résistance shunt (49722 Ω contre 4429 Ω avec le HTM **4**). Il est possible que les recombinaisons soient moins nombreuses pour le HTM **3** du fait de la faible quantité de charges à acheminer. Le rendement de conversion photovoltaïque est de 0.12% pour le verre moléculaire sans groupement méthoxy sur les diarylamines et de 1.75% pour celui possédant des méthoxy en para des diarylamines.

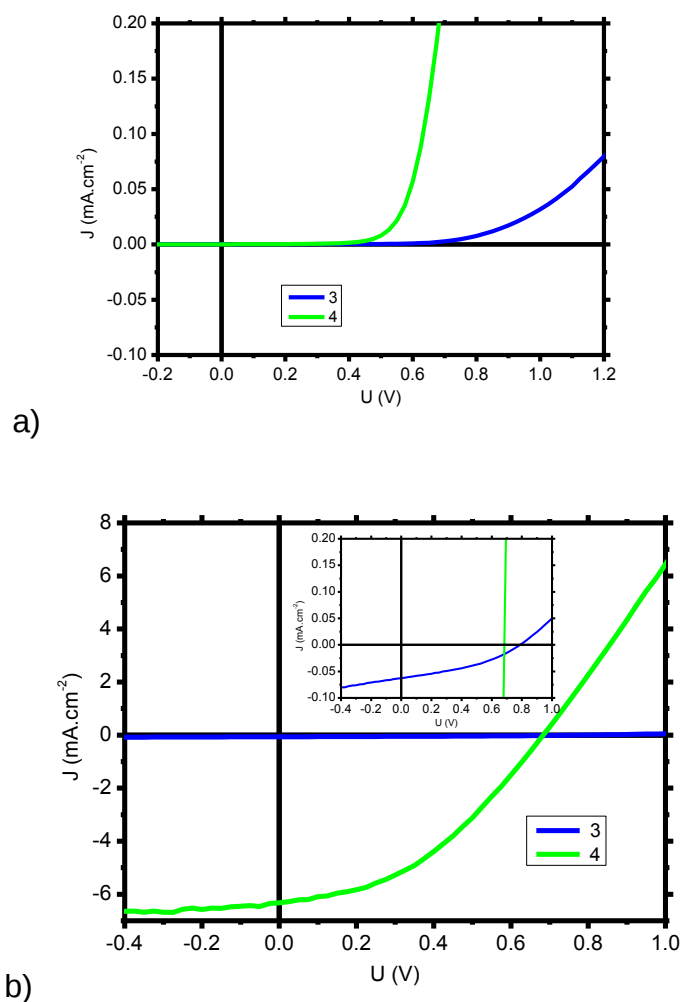


Figure II-15 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 3 (bleu) ou le HTM 4 (vert).

En résumé, nous avons mis en évidence les effets bénéfiques des groupements méthoxy des diarylamine sur les performances des HTMs dérivés du carbazole utilisés dans les DSSC solides (0.12% et 1.75% respectivement avec les HTMs **3** et **4**). Ce gain en rendement de conversion pourrait être dû à une amélioration du remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé et une meilleure régénération du colorant⁴⁸.

2. Effet du nombre de diarylaminés en positions 3,6 du carbazole

Les résultats comparatifs des molécules **7** et **8** (une ou deux fonctions 4,4'-diméthoxydiphénylamine) obtenus sont présentés dans le tableau II-4 et sur la figure II-16.

Au niveau des courbes J-V dans l'obscurité, les deux dispositifs présentent des caractéristiques de diodes mais avec des tensions de seuil différentes 0.4V et 0.3V respectivement pour le HTM **7** et **8** (Figure II-16a). Cela pourrait indiquer que la couche active contenant le HTM **8** assure une mobilité de charge plus importante que celle de la molécule monosubstituée **7**. Sous illumination, la caractéristique J-V relative au verre moléculaire **8** présente une forme différente de celle représentant la molécule **7** (Figure II-16b). Nous observons une résistance série plus faible pour le dispositif contenant la molécule **8** (99Ω contre 593Ω pour le HTM **7**) qui conforte l'hypothèse d'une résistivité plus importante pour la couche contenant le composé **7**. De plus, les études de mobilité effectuées grâce à des mesures de temps de vol (TOF), par le groupe de J.V Grazulevicius avec qui nous collaborons donnent une valeur de $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ pour la molécule **8** pour un champ électrique de $6.4 \cdot 10^5 \text{ V cm}^{-1}$, dix fois supérieure à celle de la molécule **7** ($4.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$)¹⁷. (Cf. Figure II-17). Cette différence de propriétés de transport de charges explique en partie la différence entre les courants de court-circuit (J_{SC}) 2.63 mA.cm^{-2} et 9.47 mA.cm^{-2} respectivement avec les HTMs **7** et **8**. Notons aussi que le niveau énergétique HOMO du HTM **7** (-5,12eV) très proche de celui du **D102** (-5.21 eV) pourrait conduire à une régénération du colorant moins efficace et limitant ainsi la J_{SC} . Pour finir, il est possible d'avoir un remplissage des pores de TiO_2 sensibilisé plus élevé avec le verre moléculaire **8** possédant 2 fois plus de groupements méthoxy que le verre moléculaire **7**. En effet, les groupements méthoxy en nombre plus important pourraient avoir plus d'affinité avec la surface du TiO_2 sensibilisé et donc favoriser le remplissage des pores. Des études précises sur le taux de remplissage doivent néanmoins être réalisées pour confirmer cette hypothèse. La résistance shunt (R_{SH}) obtenue avec la cellule DSSC contenant le composé **8** est au moins 3 fois plus élevée que celle obtenue avec le matériau **7**. Nous observons par conséquent des facteurs de forme de 53% et 32% respectivement avec les verres moléculaires **8** et **7**. Il y a donc plus de perte par recombinaison dans la couche active contenant le matériau **7**. Cela pourrait alors s'expliquer par la difficulté à acheminer les charges pour la couche contenant le HTM **7** du fait de la faible mobilité de ce verre

moléculaire. En effet, si le transport de charges est trop lent, la probabilité de recombinaison pourrait être augmentée. D'après les valeurs estimées des niveaux énergétiques HOMO des deux molécules (-5.12 eV et -4.95 eV respectivement pour **7** et pour le **8**) la V_{OC} du dispositif associant le carbazole monosubstitué est supposée être supérieure à celle obtenue pour le carbazole disubstitué. Cependant, c'est le contraire qui est observé. La recombinaison de charge plus importante dans le dispositif contenant le verre moléculaire monosubstitué pourrait expliquer cette baisse de la V_{OC} ⁴⁹. Au final, le rendement de conversion photovoltaïque est de 0.54% pour le carbazole monosubstitué et de 3.44% pour le carbazole disubstitué.

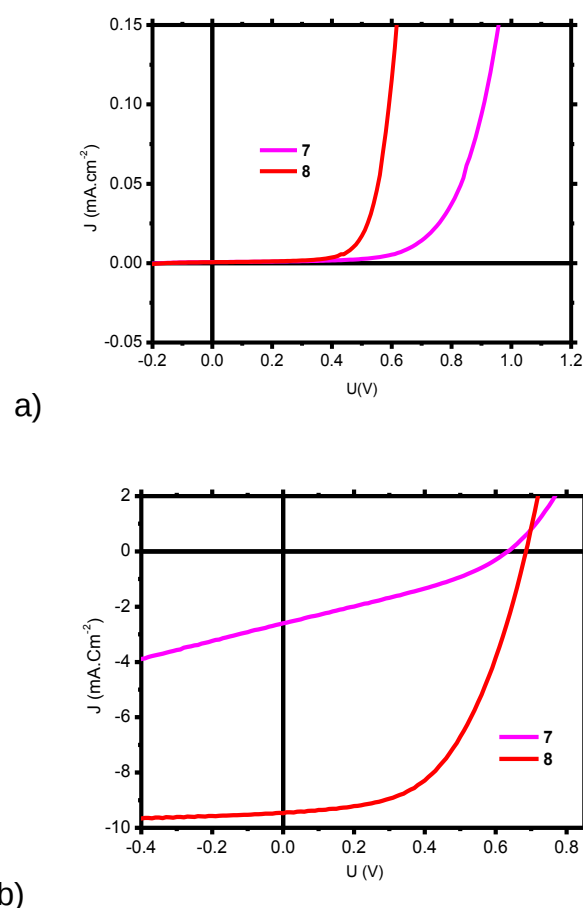


Figure II-16 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 7 ou le HTM 8.

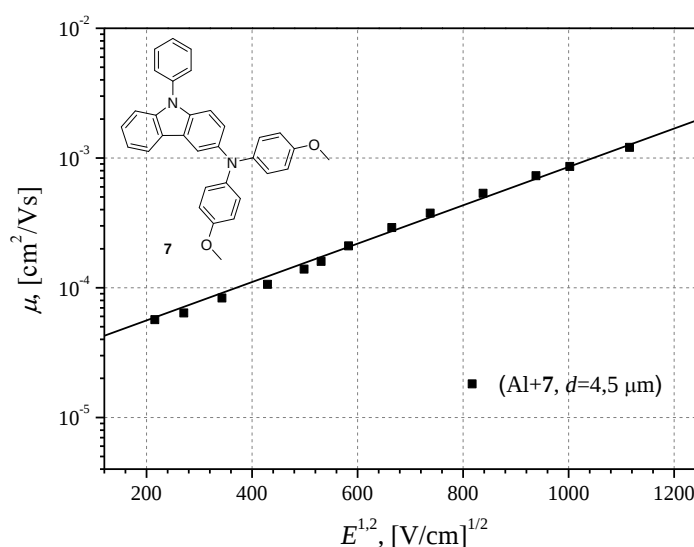


Figure II-17 : dépendance de la mobilité du HTM 7 en fonction du champ électrique. Mesures effectuée par réalisée par le groupe du professeur J.V Grazulevicius de l'Université Technologique de Kaunas.

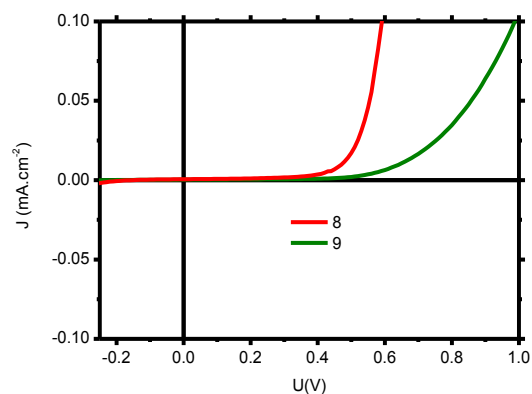
En résumé, nous venons de montrer que le verre moléculaire **8** permet d'obtenir de meilleures performances photovoltaïques en tant que HTM de DSSC comparé au matériau **7** dérivé de carbazole monosubstitué. Nous avons suggéré pour expliquer cette différence, une meilleure mobilité de trou pour la molécule disubstituée **8** grâce à une délocalisation électronique plus étendue. La disubstitution des positions 3 et 6 par des diarylamine portant des groupements méthoxy semble donc favorable (par rapport à une monosubstitution) pour l'obtention de HTMs performants dérivés du carbazole.

3. Effet des positions des méthoxy des diarylamine

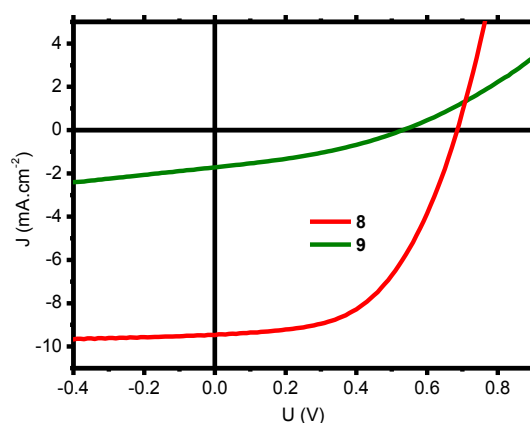
Notre objectif est d'étudier l'effet de la position (*ortho* ou *para*) des groupements méthoxy des diarylamine sur les propriétés des HTMs des DSSC en comparant les HTMs **8** et **9** (cf. Schéma II-2). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II-4 et la figure II-18.

En considérant la courbe J-V dans l'obscurité, les deux dispositifs présentent bien des caractéristiques de diodes mais avec des tensions de seuil différentes : 0.4V environ avec le HTM **8** et 0.6V pour le HTM **9**. Une tension de seuil plus élevée pour cette dernière indique une tendance plus résistive de la couche contenant le HTM **9**. Sous illumination, la cellule contenant le HTM **8** montre un effet photovoltaïque plus important avec un courant de court-circuit (J_{SC}) de 9.47 mA.cm^{-2}

plus élevé qu'avec le composé **9** (1.72 mA.cm^{-2}) et un facteur de forme (FF) plus élevé (53% et 35%). Pour expliquer ces importantes différences entre ces deux HTMs qui ne diffèrent pourtant que par la position des groupements méthoxy des diarylamine, nous invoquons la difficulté de solubilité du HTM **9** dans le chlorobenzène (cf. §.II-B-1). En effet, une mauvaise solubilité tend à générer des agrégats dans la solution du dépôt, ce qui est défavorable pour le remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé (obstruction des pores par les particules insolubles). De plus ces agrégats peuvent constituer des pièges qui favorisent la recombinaison dans la couche du HTM^{50,46}. Nous observons en effet une résistance série 9 fois plus élevée pour la cellule contenant le HTM **9** (946Ω contre 99Ω pour la cellule du HTM **8**). Sachant que les mobilités de trous sont dans les mêmes ordres de grandeurs ($10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ sous un champ électrique de $6.4 \cdot 10^5 \text{ V.cm}^{-1}$)^{16,17}, le fait d'avoir une résistance série plus élevée pour le dispositif contenant le HTM **9** peut être attribué à un faible remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé⁴². Cela peut indiquer un remplissage très incomplet des pores du TiO_2 sensibilisé par le verre moléculaire **9**. De plus, la résistance shunt 2 fois plus faible dans la cellule du HTM **9** indique plus de recombinaisons pour ce dispositif. Les valeurs de facteurs de forme (35% avec le HTM **9** contre 53% avec le HTM **8**) sont par conséquent en accord avec cette tendance. Un autre fait qui confirme cette tendance à des recombinaisons plus importantes dans la cellule contenant le HTM **9** est la valeur de la V_{OC} . La cellule réalisée avec le verre moléculaire **8** donne une V_{OC} supérieure à celle obtenue avec le composé **9** (0.69V contre 0.53V). Or d'après les mesures électrochimiques, les valeurs estimées des niveaux HOMO des molécules sont quasi similaires. Cette baisse de la V_{OC} observée avec le verre moléculaire **9** est donc vraisemblablement la conséquence d'une recombinaison de charges plus importante⁴⁹. Au final, les rendements de conversion photovoltaïque sont de 3.44% et 0.32% respectivement pour **8** et **9**.



a)



b)

Figure II-18 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 8 (rouge) ou le HTM 9 (olive).

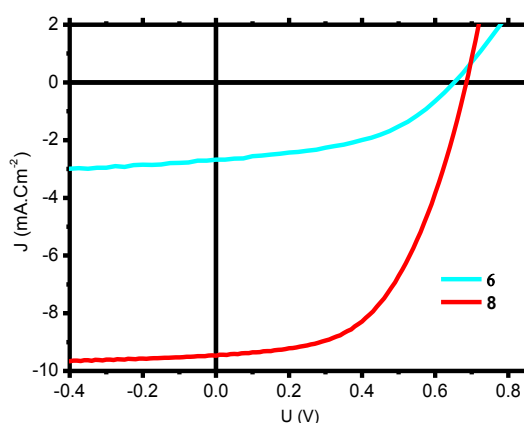
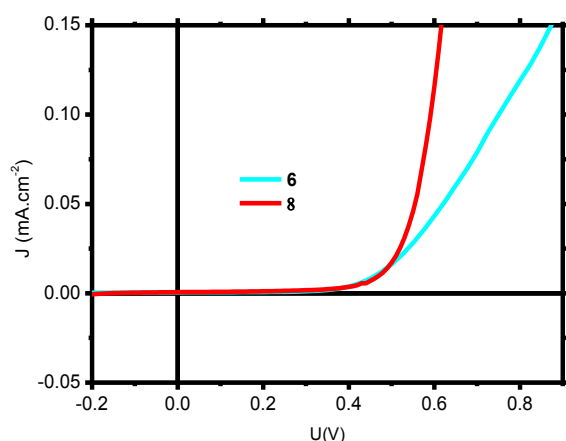
En résumé, les résultats obtenus montrent que la position *para* est la plus favorable pour les méthoxy des diarylamine des positions 3 et 6 du cœur carbazole. La présence des groupements méthoxy en position *para* des diarylamine améliore particulièrement la solubilité de la molécule, ce qui influence la qualité du remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé et affecte ainsi les autres paramètres photovoltaïques tels que la R_{sh} , la R_s et le FF.

4. Effet de la nature des substituants en position 9 du carbazole

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la nature des substituants (éthyle ou phényle) de la position 9 (du carbazole) grâce aux verres moléculaires **6** et **8**.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau II-4 et la figure II-19. Les courbes J-V dans l'obscurité, des deux dispositifs présentent des caractéristiques de diodes avec quasiment la même tension de seuil d'environ: 0.4V. Sous illumination, les deux courbes J-V présentent là encore des V_{OC} très proches (0.68V et 0.69V respectivement avec les HTMs **6** et **8**). Or d'après les résultats électrochimiques, la V_{OC} du dispositif du HTM **8** est attendue légèrement supérieure à celle obtenue avec le composé **6**. Les valeurs des résistances shunt (R_{SH}) des deux cellules sont également assez proches : 5601 Ω et 5952 Ω respectivement avec les HTMs **6** et **8**. Cependant nous pouvons noter une nette différence entre les valeurs des résistances série (R_S), puisque le dispositif contenant le HTM **6** présente une R_S au moins 4 fois supérieure à celle de la cellule utilisant le HTM **8** (424 Ω et 99 Ω respectivement avec les HTMs **6** et **8**). Un facteur de forme un peu plus important est par conséquent obtenu avec le HTM **8** : 53% contre 47% avec le HTM **6**. Si l'on considère que le remplissage est identique (bonne solubilité des deux matériaux et groupements méthoxy sur les diarylamine favorisant les interactions avec la surface du TiO_2 sensibilisé), la diminution de la R_S pour la cellule contenant le HTM **8** pourrait indiquer une mobilité de trous plus importante pour la couche contenant ce matériau. Cette diminution de la R_S suit l'augmentation de la J_{SC} , car une J_{SC} au moins 3 fois plus élevée a été obtenue avec le HTM **8** (9.47 mA.cm⁻²) en comparaison avec le HTM **6** (2.67 mA.cm⁻²) ce qui constitue la différence notable pour ces deux matériaux. La conversion photovoltaïque 4 fois plus élevée obtenue avec le HTM **8** (3.44% contre 0.82%) s'explique essentiellement par cette différence entre les J_{SC} . La présence d'un groupement phényle en position 9 du cœur carbazole tendrait à augmenter les interactions de type π -stacking dans la molécule **8** comparée à **6** qui possède un éthyle. Une plus forte interaction intermoléculaire aurait tendance à plus structurer et « compacter » les molécules les unes par rapport aux autres, ce qui générerait une plus forte mobilité des charges pour le HTM **8** comme l'a montré la littérature⁵¹. Des mesures de mobilité de charges devront être faites pour valider cette hypothèse. Néanmoins, les meilleures conversions photovoltaïques ont été clairement obtenues avec les semi-conducteurs ayant un groupement aryle sur la position 9 de l'azote du cœur carbazole. Ce résultat montre que la nature des substituants en position 9 du cœur carbazole a un réel effet sur les performances des DSSC. Les groupements aryles seront donc les substituants préférentiels de la position 9 du cœur carbazole.

a)



b)

Figure II-19 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 8 (rouge) ou le HTM 6 (bleu).

5. Verre moléculaire 8 VS Spiro-OMeTAD

Le tableau II-5 présente les propriétés du spiro-OMeTAD et du verre moléculaire **8**. Notons que les mesures de mobilités par la technique de temps de vol (TOF) n'ont pas été effectuées rigoureusement dans les mêmes conditions, les ordres de grandeurs permettent juste de donner une tendance⁵². Quant aux niveaux HOMO des deux composés, ils ont été mesurés par voltammétrie dans les mêmes conditions. Les autres données concernant le spiro-OMeTAD ont été prises de la littérature¹⁸. Le spiro-OMeTAD possède une T_g plus élevée que le verre moléculaire **8** (un écart de 24°C). Les deux HTMs ne font pas d'écran à l'absorption du colorant **D102** et possèdent des niveaux énergétiques HOMO adaptés pour la régénération du colorant.

	μ (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	T _g (°C)	E _(HOMO) (eV)	λ_{max} (nm)
8	$\sim 10^{-3}$	97	- 4.77	308
Spiro-OMeTAD	$\sim 10^{-4}$	121	- 4.95	375

Tableau II-5 : comparatif des propriétés du verre moléculaire **8** et du spiro-OMeTAD

Les paramètres photovoltaïques obtenus avec les deux HTMs en combinaison avec le colorant **D102** sont résumés sur le tableau II-6 et la figure II-20. La résistance série (R_S) de la cellule de **8** est de 99 Ω alors que celle du spiro-OMeTAD est de 142 Ω . La faible valeur R_S observée avec la molécule **8** (comparativement au spiro-OMeTAD) indique une plus faible résistivité pour la couche contenant ce matériau. Cette tendance reste cohérente avec la valeur de la mobilité des charges plus élevée pour le **8** et également avec la tension de seuil plus faible pour ce matériau (cf. courbe J-V dans l'obscurité 0.4V et 0.6V respectivement avec le **8** et le spiro-OMeTAD). Au niveau de la résistance shunt (R_{SH}), nous observons une grande différence car le dispositif incluant le spiro-OMeTAD possède une R_{SH} au moins trois fois supérieure à celle obtenue avec le **8** (5952 Ω et 19070 Ω). Cela indiquerait que les recombinaisons sont plus nombreuses pour la cellule utilisant le composé **8**. Nous avons obtenu par conséquent un facteur de forme (FF) un peu plus élevé avec le spiro-OMeTAD (57% et 54%), néanmoins cette différence reste limitée aux vues de l'écart important entre les valeurs des R_{SH} . La valeur du courant de court-circuit (J_{SC}) obtenu avec le dispositif du **8** est supérieure à celle du spiro-OMeTAD (9.47 mA.cm⁻² et 7.18 mA.cm⁻²). Cette bonne valeur de J_{SC} en dépit d'une tendance à une recombinaison plus importante (en comparaison avec le spiro-OMeTAD) pourrait s'expliquer par les meilleures propriétés de transport pour le **8**. Les charges arrivent à être extraites car la mobilité de ce HTM est élevée. Les tensions de circuit ouvert (V_{OC}) sont de 0.69V et 0.86V respectivement pour **8** et le spiro-OMeTAD. L'écart entre les V_{OC} est en accord avec le niveau énergétique HOMO plus bas pour le spiro-OMeTAD (cf. Tableau II-6). Au final, les rendements de conversion photovoltaïque obtenus avec les deux HTMs restent très proches : 3.44% et 3.53% respectivement pour **8** et le spiro-OMeTAD (les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions le même jour).

	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	R_{SH} (Ω)	R_s (Ω)	Rdt. (%)
8	9.47	0.69	53	5952	99	3.44
spiro-OMeTAD	7.18	0.86	57	19070	142	3.53

Tableau II-6 : comparatif des paramètres photovoltaïques des cellules DSSC contenant les HTMs 8 et le spiro-OMeTAD

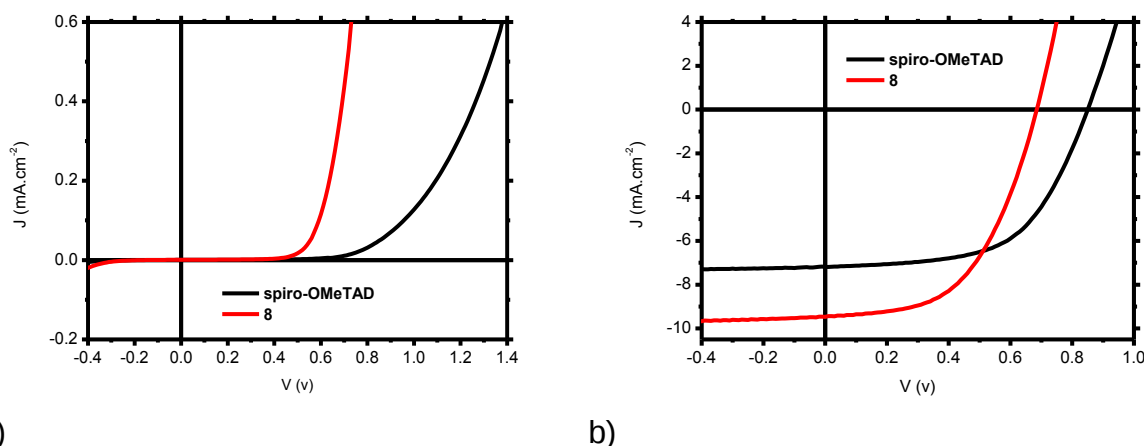


Figure II-20 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le HTM 8 (rouge) ou le spiro-OMeTAD (noir).

Pour tenter de mieux comprendre la différence entre les propriétés photovoltaïques des deux dispositifs, nous avons étudié la cinétique des porteurs de charges grâce à des mesures de photo-courant/photo-tension résolues en temps (transient photovoltage/photocurrent decay). Cette technique consiste à évaluer la réponse électrique transitoire du dispositif suite à une courte perturbation lumineuse. Cette mesure permet d'obtenir des informations sur les recombinaisons interfaciales des porteurs de charges (durée de vie des porteurs) et sur le processus de transport des charges (temps de transit) dans la couche active du dispositif en fonctionnement. En pratique un pulse lumineux est envoyé sur la cellule grâce à une diode pulsée et nous mesurons la décroissance de la photo-tension ou du photo-courant induits aux bornes de la cellule. La figure II-21 présente la décroissance typique de la photo-tension transitoire d'un dispositif DSSC⁵³. A partir de la courbe de décroissance modélisée par une fonction exponentielle, on peut estimer les temps caractéristiques. Les photo-tensions et photo-courants sont mesurés aux bornes de la cellule. En condition de circuit ouvert (courant nul dans le dispositif), la décroissance informe sur le temps de recombinaison alors que la cinétique d'extraction des charges aux électrodes est évaluée en circuit fermé.

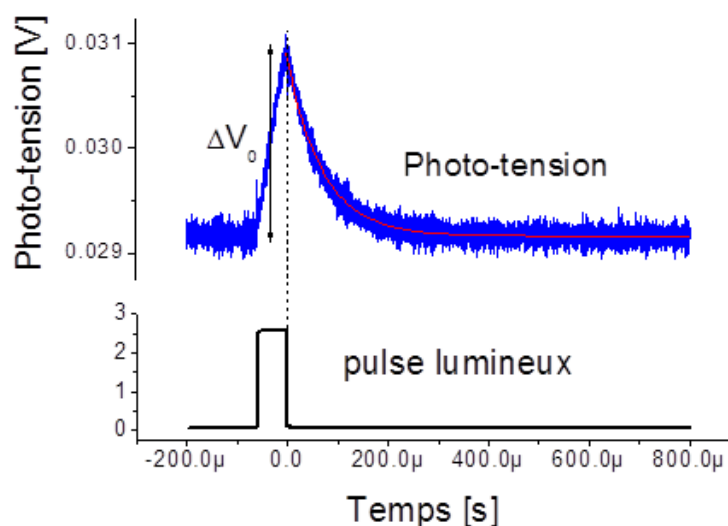


Figure II-21 : décroissance typique de la photo-tension en fonction du temps d'un dispositif photovoltaïque⁵³

La figure II-22 représente l'étude comparative de l'évolution des temps de recombinaison des charges en fonction de l'intensité lumineuse reçue par les cellules contenant le spiro-OMeTAD ou le HTM **8**¹⁷. La courbe en insert présente l'évolution du temps d'extraction des charges aux électrodes. Pour la cinétique d'extraction des charges, les deux dispositifs présentent des temps de transit des charges assez proches car nous n'observons pratiquement pas de différence entre les mesures (*cf.* courbe en insert). En ce qui concerne le temps de recombinaison, les mesures sont assez proches mais avec une légère différence entre les pentes des droites de tendance relatives des cellules. En effet, la recombinaison des charges pour le matériau **8** est légèrement plus lente que dans le cas du spiro-OMeTAD pour des faibles intensités lumineuses. Cependant lorsque l'intensité lumineuse augmente, la recombinaison devient un peu plus rapide pour le dispositif contenant le verre moléculaire **8**. Cette observation est en accord avec la valeur de la R_{SH} plus faible obtenue avec ce matériau traduisant une recombinaison plus importante et par conséquent un léger écart entre les facteurs de formes des deux dispositifs. Le fait d'obtenir des recombinaisons un peu plus rapides avec le HTM **8** peut s'expliquer par plusieurs raisons et notamment le fait que les conditions de fabrication de dispositif utilisées sont optimisées pour le spiro-OMeTAD et non par rapport au HTM **8**. Cependant, le fait d'avoir observé avec le HTM **8** des cinétiques proches de celles spiro-OMeTAD montre une forte potentialité de ce dérivé de carbazole.

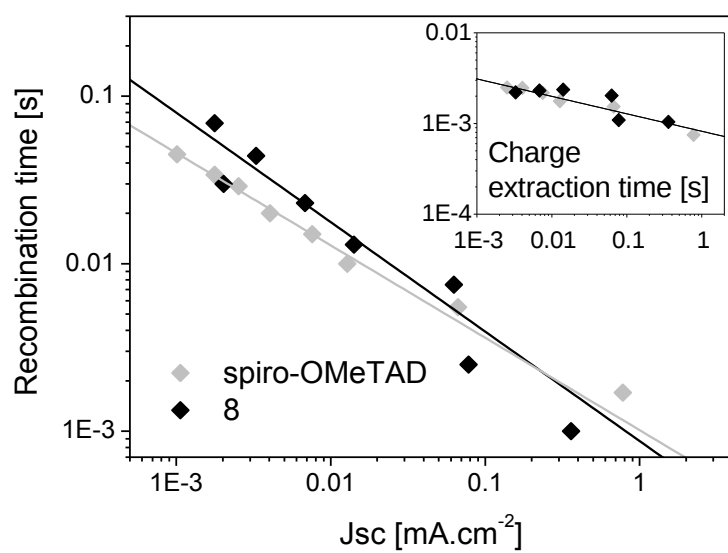


Figure II-22 : temps de recombinaisons et d'extraction (insert) de charges du HTM 8 (noir) et du spiro-OMeTAD (gris)

Conclusion du chapitre

Nous avons étudié les effets des différents substituants des positions 3, 6 et 9 du cœur carbazole sur les propriétés des verres moléculaires dérivés du carbazole. La disubstitution du cœur carbazole en positions 3 et 6 par des diarylamine assure un effet bénéfique sur les propriétés thermiques et électrochimiques des verres moléculaires. En effet, cela a permis d'obtenir des HTMs avec des températures de transition vitreuse plus élevées et des niveaux énergétiques HOMO mieux adaptés pour la régénération du colorant **D102** par comparaison avec le dérivé monosubstitué. La nature des diarylamine a également joué un rôle important sur les propriétés des HTMs et celles portant des groupements méthoxy se sont avérées les plus profitables aux propriétés du carbazole. La présence de ces groupements méthoxy semble être particulièrement appropriée pour le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé du fait d'une interaction forte avec la surface polaire de l'oxyde. Mais, la seule présence des groupements méthoxy n'est pas suffisante, il faut également que ces derniers soient situés sur la position adéquate pour avoir les effets bénéfiques. A ce titre, la position *para* semble être préférable car la position *ortho* diminue de manière importante la solubilité du HTM dans le chlorobenzène (solvant du dépôt du HTM). Il en ressort alors que la *4,4'-diméthoxydiphénylamine* peut être intéressant comme substituant des positions 3 et 6 du cœur carbazole. En ce qui concerne les substituants de la position 9 du cœur carbazole, leurs influences ont été notables sur les propriétés thermiques et probablement sur les propriétés de transport de charges des verres moléculaires. Les groupements aryles placés en position 9 du carbazole central ont permis d'avoir des verres moléculaires ayant une température de transition vitreuse plus élevée et une température de dégradation plus haute que lors de la substitution par un groupement alkyle. Cela pourrait s'expliquer par la rigidité des groupements aryles et la force de leurs liaisons avec l'azote de la position 9 du cycle carbazole. La présence des aryles en positions 9 pourrait aussi avoir un effet bénéfique sur le transport des charges car des courants plus élevés ont été obtenus avec les HTMs ayant un groupement aryle en position 9 du cœur carbazole.

Bien que certaines de nos hypothèses restent à confirmer par des mesures expérimentales, des tendances dégagées de nos études nous pouvons définir une structure type de verres moléculaires dérivés du carbazole pouvant conduire à des

HTMs performants pour les DSSC. Cette structure comporte une unité carbazole substituée en position 3 et 6 par des 4,4'-diméthoxydiphénylaminés (cf. Schéma II-6) et la position 9 porte un groupement aryle. Les résultats obtenus montrent que cette famille de verres moléculaires est très prometteuse comme HTMs pour les DSSC solides performants. En particulier la molécule **8** a permis d'avoir en DSSC solides quasiment le même rendement de conversion que celle utilisant le spiro-OMeTAD et cela sans optimisation de la fabrication du dispositif du HTM **8**. Le chapitre suivant s'appuiera sur cette structure pour mettre en place un concept de synthèse d'une famille de verres moléculaires dérivés du carbazole 3,6 substitué. L'utilisation de ce concept de synthèse permettra l'accès à des matériaux de structures plus complexes.

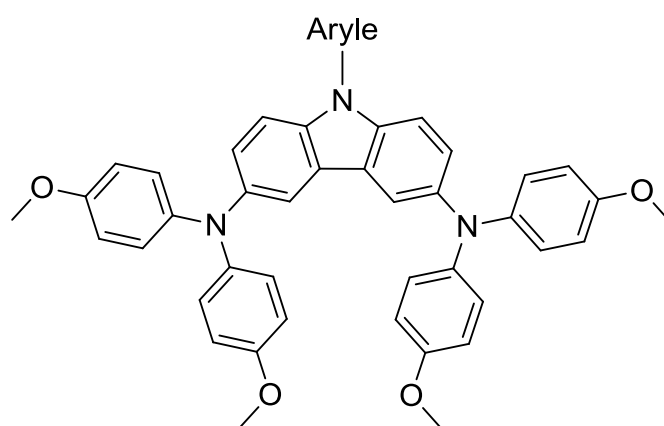


Schéma II-5 : structure type de verre moléculaire dérivé du carbazole pouvant donner des HTMs performants pour les DSSC

D. Références

- ¹ Grigalevicius, S.; Blazys, G.; Ostrauskaite, J.; Grazulevicius, J. V. *Synthetic Metals* **2002**, *128*, 127.
- ² Thomas, K. R. J.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Ko, C.-W. *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1949.
- ³ Grigalevicius, S.; Buika, G.; Grazulevicius, J. V.; Gaidelis, V.; Jankauskas, V.; Montrimas, E. *Synthetic metals* **2001**, *122*, 311.
- ⁴ Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- ⁵ Taylor, R. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* **1968**, 1559.
- ⁶ Bonesi, S. M.; Erra-Balsells, R. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **2001**, *38*, 77.
- ⁷ Bonesi, S. M.; Erra-Balsells, R. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1997**, *34*, 877.
- ⁸ Petrov, R. R.; Knight, L.; Chen, S.-R.; Wager-Miller, J.; McDaniel, S. W.; Diaz, F.; Barth, F.; Pan, H.-L.; Mackie, K.; Cavasotto, C. N.; Diaz, P. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2013**, *69*, 881.
- ⁹ D. Bogdal, J. Pielichowski, K. Jaskot, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 1553
- ¹⁰ Matoliukstyte, A.; Grazulevicius, J. V.; Reina, J. A.; Jankauskas, V.; Montrimas, E. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *98*, 324.
- ¹¹ Tsai, Y.-L.; Chang, C.-C.; Kang, C.-C.; Chang, T.-C. *Journal of Luminescence* **2007**, *127*, 41.
- ¹² Suzuki, K.; Hori, Y.; Kobayashi, T. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2008**, *350*, 652.
- ¹³ Tucker, S. H. *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 546.
- ¹⁴ Yamamoto, T.; Nishiyama, M.; Koie, Y. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 2367.
- ¹⁵ Watanabe, M.; Yamamoto, T.; Nishiyama, M. *Chemical Communications* **2000**, 133.
- ¹⁶ Tomkeviciene, A.; Puckyte, G.; Grazulevicius, J. V.; Degbia, M.; Tran-Van, F.; Schmaltz, B.; Jankauskas, V.; Bouclé, J. *Synthetic Metals* **2012**, *162*, 1997.
- ¹⁷ Puckyte, G.; Schmaltz, B.; Tomkeviciene, A.; Degbia, M.; Grazulevicius, J. V.; Melhem, H.; Bouclé, J.; Tran-Van, F. *Journal of Power Sources* **2013**, *233*, 86.
- ¹⁸ Udo, B. Diplom-Chemiker, Universität Konstanz, 2000.
- ¹⁹ Carol Olson, Dirk Veldman, Klaas Bakker, and Frank Lenzmann, *International Journal of Photoenergy*, 2011, 1 (2011).

-
- ²⁰ Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 75.
- ²¹ Keruckas, J.; Lygaitis, R.; Simokaitiene, J.; Grazulevicius, J. V.; Jankauskas, V.; Sini, G. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3015.
- ²² Gudeika, D.; Grazulevicius, J. V.; Sini, G.; Bucinskas, A.; Jankauskas, V.; Miasojedovas, A.; Jursenas, S. *Dyes and Pigments* **2014**, *106*, 58.
- ²³ Sakalyte, A.; Simokaitiene, J.; Tomkeviciene, A.; Keruckas, J.; Buika, G.; Grazulevicius, J. V.; Jankauskas, V.; Hsu, C.-P.; Yang, C.-H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4856.
- ²⁴ Y. Wei, Q. Zhang, Y. Jiang, J. Yu, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2009**, *210*, 769
- ²⁵ Belletête, M.; Bédard, M.; Leclerc, M.; Durocher, G. *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 99.
- ²⁶ Bonesi, S. M.; Erra-Balsells, R. *Journal of luminescence* **2001**, *93*, 51.
- ²⁷ He, J.; Liu, H.; Dai, Y.; Ou, X.; Wang, J.; Tao, S.; Zhang, X.; Wang, P.; Ma, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 6761.
- ²⁸ Planells, M.; Abate, A.; Hollman, D. J.; Stranks, S. D.; Bharti, V.; Gaur, J.; Mohanty, D.; Chand, S.; Snaith, H. J.; Robertson, N. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 6949.
- ²⁹ Sun, J.; Jiang, H.; Zhang, J.; Tao, Y.; Chen, R. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 977.
- ³⁰ Lee, C.-C.; Leung, M.; Lee, P.-Y.; Chiu, T.-L.; Lee, J.-H.; Liu, C.; Chou, P.-T. *Macromolecules* **2012**, *45*, 751.
- ³¹ Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods and applications*; Wiley-Interscience: New York; London, 2000.
- ³² Ambrose, J. F.; Nelson, R. F. *Journal of the Electrochemical Society* **1968**, *115*, 1159.
- ³³ Ambrose, J. F.; Carpenter, L. L.; Nelson, R. F. *Journal of the Electrochemical Society* **1975**, *122*, 876.
- ³⁴ Manifar, T.; Rohani, S.; Duque, R.; Jennings, C.; Saban, M. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 2590.
- ³⁵ Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bässler, H.; Porsch, M. and Daub, J. *Advanced Materials* **1995**, *7*, 551.
- ³⁶ Zhu, R.; Jiang, C.-Y.; Liu, B.; Ramakrishna, S. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 994.

-
- ³⁷ Leijtens, T.; Ding, I.-K.; Giovenzana, T.; Bloking, J. T.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *ACS Nano* **2012**, 6, 1455.
- ³⁸ Lav, T. X.; Tran-Van, F.; Vidal, F.; Peralta, S.; Chevrot, C.; Teyssié, D.; Grazulevicius, J. V.; Getautis, V.; Derbal, H.; Nunzi, J.-M. *Thin Solid Films* **2008**, 516, 7223.
- ³⁹ Lav, T.-X.; Tran-Van, F.; Bonnet, J.-P.; Chevrot, C.; Peralta, S.; Teyssié, D.; Grazulevicius, J. V. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, 859.
- ⁴⁰ Tran-Van, F.; Lav, T.-X.; Chevrot, C.; Teyssié, D.; Vidal, F.; Getautis, V.; Grazulevicius, J. V. *The European Physical Journal Applied Physics* **2007**, 37, 271.
- ⁴¹ Krüger, J.; Plass, R.; Cevey, L.; Piccirelli, M.; Grätzel, M.; Bach, U. *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 2085.
- ⁴² Schmidt-Mende, L.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2006**, 500, 296.
- ⁴³ Ding, I.-K.; Tétreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Advanced Functional Materials* **2009**, 19, 2431.
- ⁴⁴ Weisspfennig, C. T.; Hollman, D. J.; Menelaou, C.; Stranks, S. D.; Joyce, H. J.; Johnston, M. B.; Snaith, H. J.; Herz, L. M. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24, 668.
- ⁴⁵ Jiang, X.; Karlsson, K. M.; Gabrielsson, E.; Johansson, E. M. J.; Quintana, M.; Karlsson, M.; Sun, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 2944.
- ⁴⁶ Haque, S. A.; Park, T.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 89.
- ⁴⁷ Katoh, R.; Furube, A.; Hara, K.; Murata, S.; Sugihara, H.; Arakawa, H.; Tachiya, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 12957.
- ⁴⁸ Degbia, M.; Schmaltz, B.; Bouclé, J.; Grazulevicius, J. V.; Tran-Van, F. *Polymer International* **2014**, 63, 1387.
- ⁴⁹ Perera, V. P. S.; Tennakone, K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2003**, 79, 249.
- ⁵⁰ Malliaras, G. G.; Shen, Y.; Dunlap, D. H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *Applied Physics Letters* **2001**, 79, 2582.
- ⁵¹ Cappelli, A.; Paolino, M.; Grisci, G.; Giuliani, G.; Donati, A.; Mendichi, R.; Boccia, A. C.; Botta, C.; Mróz, W.; Samperi, F.; Scamporrino, A.; Giorgi, G.; Vomero, S. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 9611.

⁵² Poplavskyy, D.; Nelson, J. *Journal of Applied Physics* **2003**, 93, 341.

⁵³. Hussein MELHEM. Thèse N° 62-2011, Université de Limoges: Limoges, 2011.

III. Verres moléculaires à base du synthon carbazole

Dans ce chapitre, nous visons deux objectifs principaux. Le premier est de démontrer la faisabilité d'une voie originale de synthèse de verres moléculaires semi-conducteurs à partir d'un intermédiaire mis en évidence grâce au chapitre II, le *N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine* (cf. Schéma III-1). Le deuxième objectif sera de montrer que les matériaux conçus à partir de cet intermédiaire sont des HTMs performants pour les DSSC solides. Dans l'objectif de réaliser une série de verres moléculaires, nous avons développé une stratégie de synthèse permettant de les préparer facilement. Le point commun de ces molécules est l'unité *N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine* présentée sur le schéma III-1. Cette unité sera appelée synthon dans le reste du chapitre. Pour bien comprendre notre démarche, il convient d'expliquer l'origine de ce synthon de base et de préciser le concept de synthèses de verres moléculaires qui en découle.

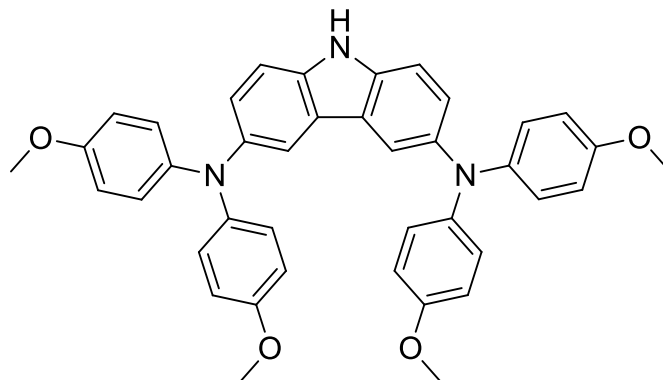


Schéma III-1 : structure du synthon permettant l'élaboration des verres moléculaires semi-conducteurs

Pourquoi cet intermédiaire pour concevoir des HTMs performants?

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés au choix des substituants des positions 3, 6 et 9 carbazole. Nous avons mis en évidence qu'une structure chimique possédant une unité carbazole disubstituée sur les positions 3 et 6 par la *4,4'-diméthoxydiphénylamine* et possédant des groupements aryles en position 9 constitue une base intéressante pour la conception de nouveaux HTMs

performants pour l'élaboration de DSSC solides. Le synthon du schéma III-1 provient de la structure type définie dans le chapitre précédent.

Notre stratégie de synthèse, consistera à exploiter la réactivité de la fonction amine secondaire en position 9 du cycle carbazole du synthon pour le greffer à des espaceurs difonctionnels (que nous appelons aussi unités centrales difonctionnelles dans le texte). Cela permettra d'obtenir de manière aisée, des molécules de structures complexes comportant deux synthons séparés par un espaceur. Ce point sera plus développé dans la partie synthèse.

Comme dans les chapitres précédents, ce chapitre sera divisé en trois parties. La première décrira la stratégie de synthèse adoptée afin de préparer les molécules cibles. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation des verres moléculaires afin d'établir leurs différentes propriétés physico-chimiques. Nous discuterons enfin les performances photovoltaïques obtenues en DSSC tout solide en relation avec les propriétés et structures chimiques des HTMs.

A. Synthèse des verres moléculaires

Le but de notre démarche est de synthétiser, en peu d'étapes, les molécules cibles dont les structures sont présentées sur le schéma III-2.

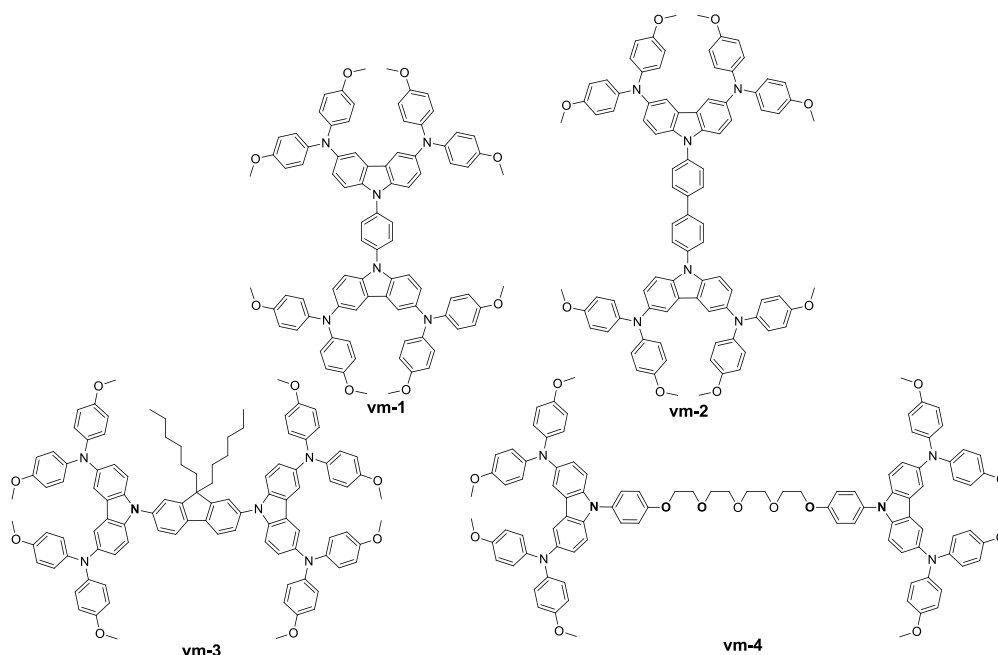


Schéma III-2 : structures chimiques des molécules vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 étudiées dans ce chapitre.

Ces molécules peuvent être décrites comme un cœur difonctionnel (l'espaceur) avec une première couronne constituée de deux carbazoles puis une deuxième couronne constituée de fonctions 4,4'-diméthoxydiphénylamine (Cf. Schéma III-3). En fait, ces molécules peuvent être vues comme des dendrimères de génération 2.

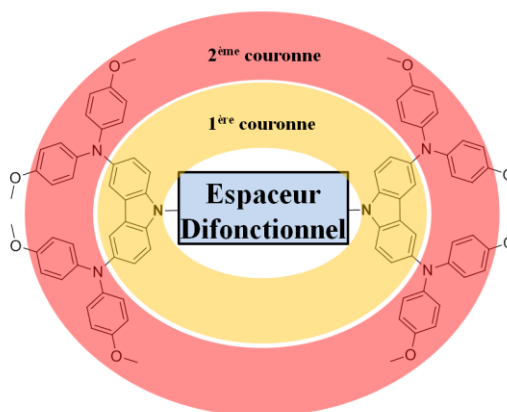


Schéma III-3 : une vision des molécules cibles en termes de dendrimères

Dans la littérature, la synthèse de dendrimères est principalement décrite selon deux voies : la voie divergente¹ partant du coeur et en introduisant la première puis la deuxième génération ou la voie convergente² qui commence par la préparation de l'extérieur de la molécule pour terminer par le greffage sur le coeur. Ces deux stratégies de synthèse permettant d'obtenir les molécules cibles sont présentées sur le schéma III-4. La synthèse divergente débute par l'introduction de l'unité carbazole sur l'espaceur difonctionnel par le biais de la fonction amine secondaire en position 9 du carbazole. Ensuite, il s'agit d'une tétra-halogénéation des positions 3 et 6 des deux carbazole afin de pouvoir introduire, lors de la dernière étape les fonctions *4,4'-diméthoxydiphénylamine*. Cette stratégie a très rapidement montrée ces limites car dès la seconde étape, dépendant de l'espaceur, la solubilité des molécules tétra-halogénées chute dramatiquement. Cette observation pose un réel problème car la réaction de greffage des fonctions diphénylamine devient très difficile (élévation de la température de réaction, utilisation de solvant à haut point d'ébullition). De plus, sachant que la dernière étape conduit à l'introduction de 4 fonctions diphénylamine, le rendement de la réaction devient un paramètre limitant.

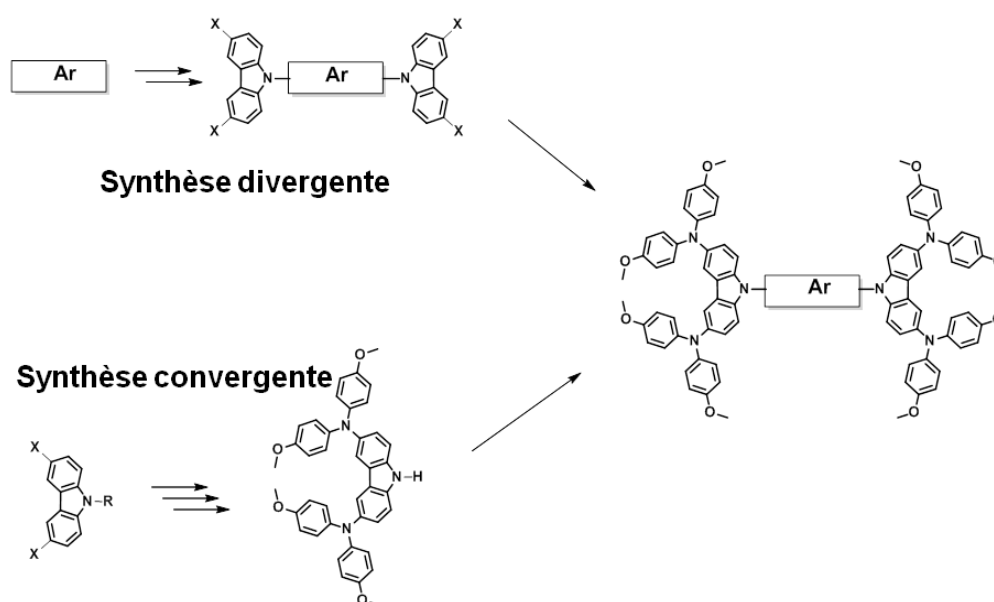


Schéma III-4 : les deux voies principales de synthèse des molécules cibles

La voie de synthèse convergente débute avec la protection de la fonction amine du carbazole afin d'éviter les réactions secondaires lors de l'introduction des fonctions diphénylamine. Ensuite, une réaction de diiodation suivie de l'introduction

des *4,4'*-diméthoxydiphénylamine a lieu. La dernière étape avant l'introduction de l'espaceur est une réaction de déprotection (obtention du synthon). Cette voie est plus longue (2 étapes supplémentaires) car elle nécessite une étape de protection/déprotection. Cependant, elle permet de s'affranchir des problèmes de solubilité rencontrés lors de la synthèse divergente. De plus si nous considérons l'ensemble de la synthèse des molécules cibles, la voie convergente est plus rapide car une fois le synthon préparé, ce dernier est directement utilisé pour l'obtention des composés finaux.

Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse du synthon carbazole puis son utilisation pour préparer les verres moléculaires dont les structures sont représentées au Schéma III-2.

1. Synthèse du « building block »

Le schéma III-5 décrit la voie de synthèse détaillée permettant de préparer le synthon. Il est obtenu en 4 étapes avec un rendement global de 60%. Le point essentiel de cette synthèse est la formation de la liaison C-N permettant de fixer le groupement *4,4'*-diméthoxydiphénylamine sur les positions 3 et 6 de l'unité carbazole tout en gardant la position 9 non réactive. Pour ce faire, la stratégie adoptée est de passer par un dérivé 3,6 dihalogéné de carbazole dont la position 9 est protégée au préalable et de faire réagir ce dernier avec le *4,4'*-diméthoxydiphénylamine dans un couplage C-N³. En effet, la protection de l'amine en position 9 du carbazole est nécessaire afin d'éviter des réactions secondaires⁴ lors de l'étape de greffage des *4,4'*-diméthoxydiphénylamine sur les positions 3 et 6 du cycle carbazole.

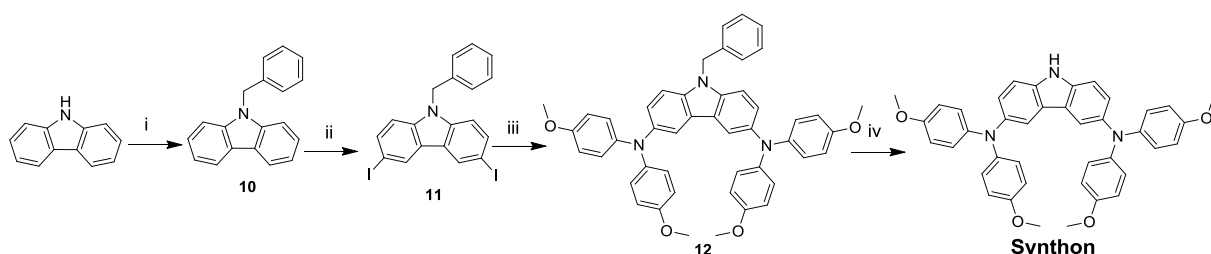


Schéma III-5 : voie de synthèse du synthon carbazole; (i) bromobenzyle, NaH, THF, T.A (ii) KI, KIO₃, AcOH, 85°C (iii) *4,4'*-diméthoxydiphénylamine, NaO^tBu, P(^tBu)₃, Pd(OAc)₂, toluène, 110°C (iv) KO^tBu, THF, DMSO, O₂.

La première étape de synthèse est la protection de l'amine secondaire du carbazole. La protection de l'amine en position 9 peut être effectuée avant ou après l'étape d'iodation. Cette dernière possibilité reste envisageable si le groupement protecteur n'est pas sensible aux conditions de l'iodation utilisée. Sachant que le carbazole non substitué est peu soluble dans l'acide acétique (solvant de l'étape d'iodation), nous avons donc privilégié l'iodation après la protection de l'amine ce qui augmente la solubilité (du dérivé de carbazole substitué) dans l'acide acétique et facilite ainsi la réaction d'iodation. Il existe plusieurs groupements protecteurs d'amine : le groupement acétyle⁵, ter-butyloxycarbonyl (Boc)⁶, carbamate, benzyle⁷. Notre premier choix s'était porté sur un groupement acétyle, très répandu dans la littérature. La réaction de déprotection, qui se fait généralement en milieu basique faible⁸ s'est montrée incompatible avec la réaction d'introduction des unités diphénylamine (étape 3). En effet, il semblerait que les conditions basiques (utilisation de NaOtBu) de cette dernière déprotège partiellement la molécule et que des réactions secondaires aient lieu. Notre deuxième choix s'est ainsi porté sur le groupement benzyle. La réaction de protection se fait à partir de bromure de benzyle, par réaction de substitution nucléophile en présence d'hydruure de sodium. Le composé **10** a été obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement supérieur à 90%

La deuxième étape est une réaction d'iodation selon la méthode décrite par Tucker et al.⁹ également utilisée dans le chapitre précédent (*cf.* chapitre II-A). Cette réaction d'iodation se fait sélectivement sur le noyau carbazole et aucune iodation n'a été constatée sur le noyau aromatique du groupement benzyle. Du fait de l'effet donneur +M de l'azote, l'unité carbazole est plus enrichie en électron que le noyau benzénique du groupement benzyle. Ce dernier est par conséquent, moins réactif pour une substitution électrophile aromatique. Le composé **11** a été obtenu sous forme d'un solide blanc (95% de rendement) dont le spectre RMN ¹H est en accord avec celui décrit dans la littérature¹⁰. En particulier, il présente deux protons (provenant du carbazole) de moins que celui de la molécule **10** indiquant ainsi que l'iodation a bien été effectuée sur le cycle carbazole. De plus, nous observons un singulet à 8.6 ppm (dans l'acétone D₆) correspondant aux deux protons des positions 4 et 5 du carbazole (protons les plus déblindés du cycle carbazole) ; cela confirme que l'iodation a effectivement eu lieu sur les positions 3 et 6 du carbazole

La troisième étape permet le greffage des *4,4'-diméthoxydiphénylamine*s sur les positions 3 et 6 du composé **11** pour obtenir le composé **12**. C'est un couplage C-N catalysé au palladium comme dans le chapitre II (cf. II-A).¹¹. Le composé **12** a été obtenu après purification par colonne chromatographique, sous forme d'un solide jaune (avec un rendement de 90%).

Les différentes analyses (RMN, Masse, Analyse élémentaire) dont les détails sont présentés dans la partie expérimentale confirment la structure chimique du produit de la réaction. Nous pouvons noter, en RMN ^1H , la présence des signaux caractéristiques des protons aromatiques des diarylamine entre 6.95 ppm et 6.79 ppm et du singulet représentant leurs groupements méthoxy à 3.74 ppm ainsi que les systèmes du carbazole (les protons **d** de la figure III-1). Ces trois signaux sont identiques à ceux des composés **4** et **6** du chapitre précédent (cf. II-A). Il y a également la présence des protons du benzyle : le CH_2 sortant à 5.61 ppm sous la forme d'un singulet et les cinq protons aromatiques à 7.30 ppm donnant un signal complexe. Les différents signaux ainsi obtenus possèdent des intégrations et des multiplicités en accord avec la structure chimique (cf. figure III-1)

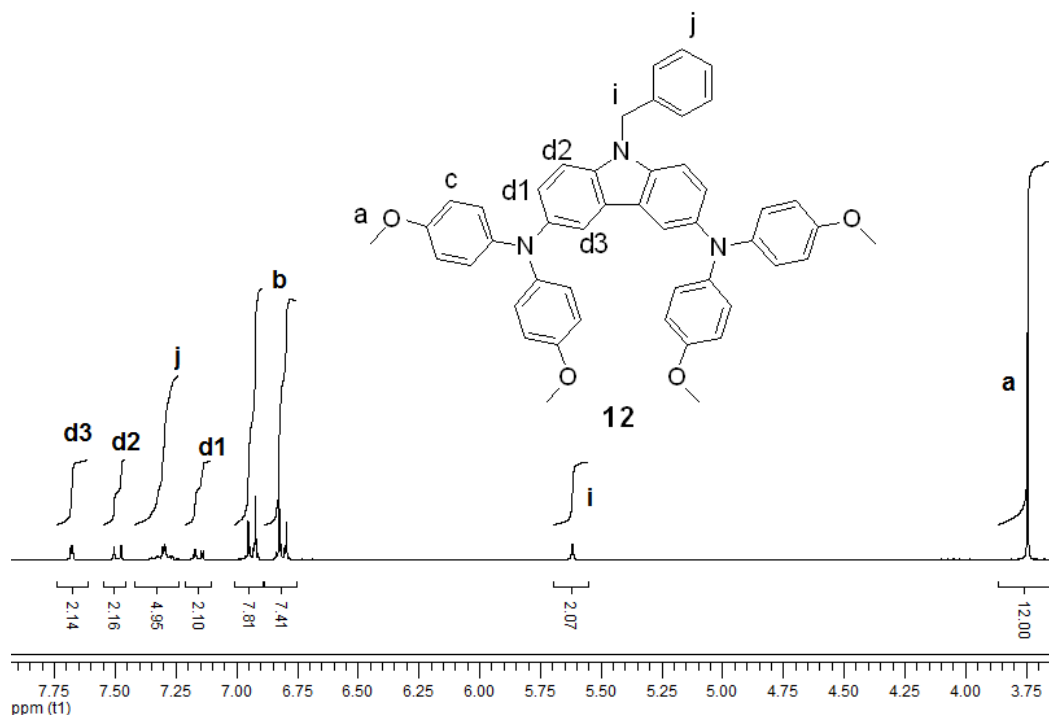


Figure III-1 : spectre RMN ^1H du composé **12** dans l'acétone- D_6

La dernière étape de la synthèse du synthon carbazole est la déprotection de l'amine en position 9 du cycle carbazole. Cette réaction de débenzylation a été réalisée dans un mélange DMSO/THF à température ambiante en présence de la *tert-butoxyde de potassium* sous flux de dioxygène¹². Après purification par colonne chromatographique, le produit final est obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement d'environ 70%. Notons que ce rendement reste un peu limité car nous n'avons pas optimisé les conditions opératoires utilisées vis-à-vis de notre substrat de départ (composé **12**). Les différentes analyses effectuées confirment la structure chimique attendue (*Cf.* expérimentale). En particulier, la comparaison du spectre RMN ¹H du produit final purifié avec le composé protégé **12** révèle la disparition des signaux appartenant au groupement protecteur (signaux i et j). Nous pouvons aussi noter la présence du proton de l'amine secondaire en position 9 du cycle carbazole à 10.25 ppm, caractéristique d'un proton labile (NH du carbazole), confirmant la déprotection (*cf.* figure III-2, proton **f**).

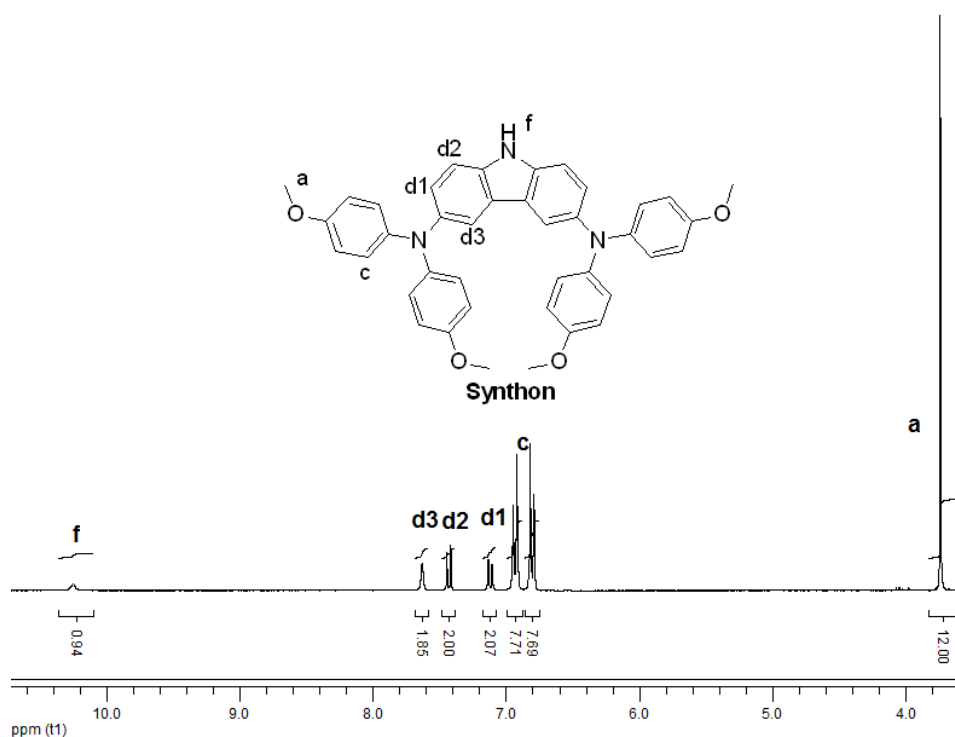


Figure III-2 : spectre RMN ¹H du synthon carbazole dans l'acétone-D6

En résumé, nous avons validé la synthèse du synthon carbazole en quatre étapes à partir du carbazole avec un rendement global de 60% environ. Dans la partie suivante, la réactivité de l'amine secondaire du synthon sera exploitée pour

concevoir quatre molécules cibles judicieusement choisies pour une application en tant que HTMs dans des DSSC solides.

2. Utilisation de la brique de construction

Bien qu'il n'existe pas de règles fixes établies pour concevoir des verres moléculaires, de nombreux travaux se sont intéressés à cette question notamment Shirota et son équipe^{13,14,15,16,17}. Plusieurs topologies ont été utilisées pour élaborer des verres moléculaires dont quelques-unes sont présentées sur le Schéma III-6¹⁸. Ces topologies peuvent servir de base pour orienter notre conception de verres moléculaires à partir du synthon carbazole. Le schéma III-7¹⁹ donne quelques exemples de structures typiques de verres moléculaires correspondant aux différentes topologies et le tableau III-1¹⁹ récapitule les températures de transition vitreuse (T_g) des molécules correspondantes. Les T_g sont variables selon la structure, la nature des groupements, la masse molaire des verres moléculaires.

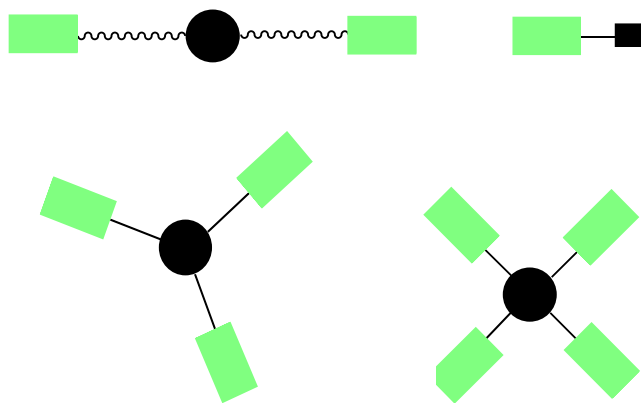


Schéma III-6 : exemples de topologies typiques des verres moléculaires (a) topologie linéaire ; (b) molécule en étoile ; (c) topologie croisée¹⁹

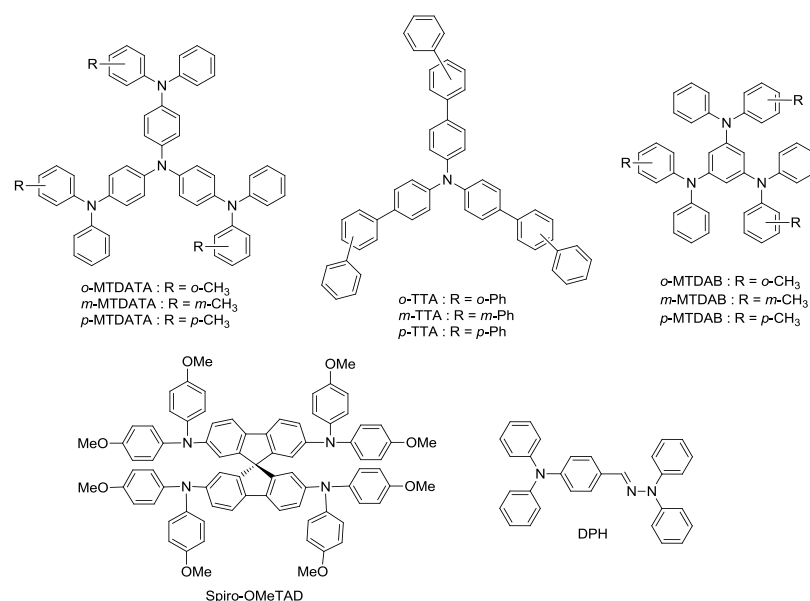


Schéma III-7 : quelques exemples typiques des verres moléculaires de différentes topologies. MTDATA, TTA et MTDAB (étoile) ; Spiro-OMeTAD (croisée) et DPH (linéaire)

	T _g (°C)
p -MTDATA	80
p -TTA	132
p -MTDAB	58
Spiro-OMeTAD	120
DPH	50

Tableau III-1 : températures de transition vitreuse (T_g) des verres moléculaires dont les structures sont présentées au schéma III-11

Nous avons, dans ce chapitre, élaboré quatre verres moléculaires possédant deux synthons carbazole en s'inspirant du spiro-OMeTAD qui est le HTM de référence pour les DSSC. La structure du spiro-OMeTAD est composée de deux cycles fluorènes 2,7 substitués reliés par les positions 9. Le plan passant par la position 9 des cycles fluorènes est un plan de symétrie car les deux dérivés de fluorènes sont identiques (cf. Schéma III-8). Il est important de noter la similitude entre les dérivés du fluorène 2,7 substitués et notre synthon. En effet le cycle fluorène du spiro-OMeTAD et le cycle carbazole du synthon sont substitués par les mêmes diarylamines possédant des groupements méthoxy en *para*. Cela permettra de construire des verres moléculaires ayant des fonctions chimiques très proches du

Spiro-OMeTAD. Nos verres moléculaires semi-conducteurs pourront ainsi posséder certaines propriétés physico-chimiques similaires à celles du Spiro-OMeTAD telles qu'un bon taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé permettant d'élaborer des DSSC solides performantes.

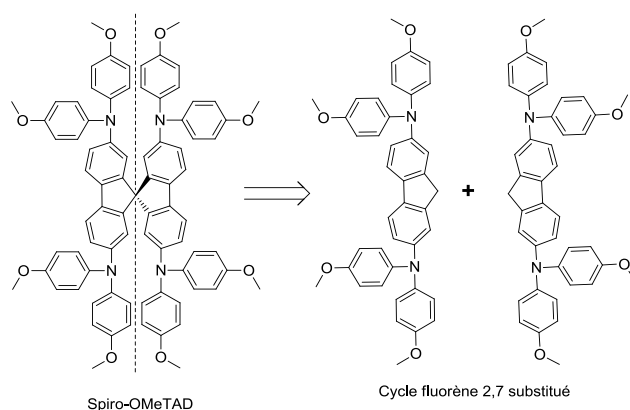


Schéma III-8 : découpage du spiro-OMeTAD en deux cycles fluorène 2,7 substitués

De plus, contrairement au spiro-OMeTAD où les deux cycles fluorènes sont directement reliés en position 9 ; les verres moléculaires décrits dans ce chapitre sont constitués de deux synthons carbazole reliés par un centre difonctionnel. Dans le cas du spiro-OMeTAD, il y a une rupture de la conjugaison dans la molécule à cause du centre spiro. Or en utilisant le synthon carbazole combiné à un centre difonctionnel conjugué, il est possible de concevoir des verres moléculaires semi-conducteurs ayant une conjugaison étendue sur toute la molécule. Ce qui est favorable pour les propriétés de transport de charges.

a) Les espaceurs difonctionnels des verres moléculaires

De nombreux verres moléculaires semi-conducteurs sont composés d'une structure centrale et de groupements périphériques (cf. Schéma III-7). Dans ce chapitre, les unités centrales difonctionnelles utilisées sont des groupements aryles iodés à leurs deux extrémités pour permettre leur couplage avec la fonction amine secondaire du synthon carbazole. Les conditions de ce couplage seront discutées plus loin dans le document. Les espaceurs difonctionnels permettront de conférer à chaque matériau des propriétés particulières telles qu'une plus forte solubilité, une délocalisation électronique plus étendue, une rigidité plus ou moins importante...

Les structures chimiques de ces espaceurs difonctionnels sont présentés sur le Schéma III-9 ; nous présenterons par la suite les motivations de ces choix et les synthèses (cf. Schéma III-10 & III-11)

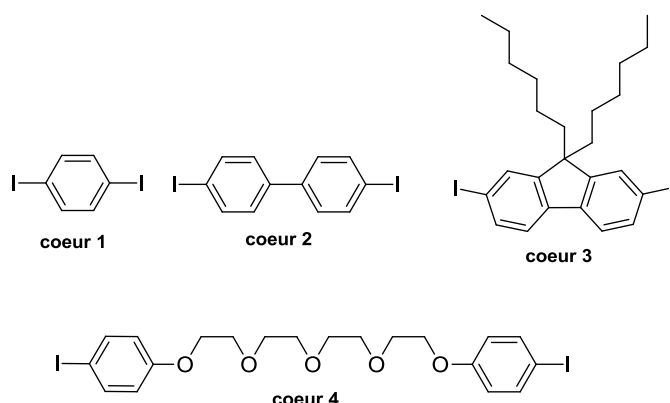


Schéma III-9 : les espaceurs difonctionnels des verres moléculaires

(1) Espaceurs difonctionnels rigides à base de phényle

Les deux espaceurs difonctionnels dérivés de phényle que nous allons utiliser sont des produits commerciaux. Il s'agit du *1,4-diiodobenzène* et du *4,4'-diiodobiphenyl* respectivement **cœur 1** et **cœur 2** (Cf. Schéma III-9). L'intérêt des centres de type aromatique est d'étendre la délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule selon le nombre d'unité phényle.

(2) Espaceur difonctionnel dérivé du fluorène

Le **cœur 3** (*9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorene*) est dérivé du fluorène, unité présente dans le verre moléculaire de référence le spiro-OMeTAD et également dans de nombreux semi-conducteurs organiques^{20,21}. Du fait de son aromaticité, le cycle fluorène permet aussi d'étendre la délocalisation électronique du verre moléculaire final. La présence des groupements hexyles sur la position 9 du cycle fluorène permet d'augmenter la solubilité de la molécule finale (par limitation des interactions intermoléculaires de type π -stacking). Le fait d'avoir une bonne solubilité est un critère nécessaire pour un verre moléculaire destiné à être utilisé comme HTM des DSSC. Le **cœur 3** a été préparé en deux étapes à partir du fluorène selon la voie de synthèse du Schéma III-10 largement décrite dans la littérature^{22,23}. (Cf. Partie expérimentale).

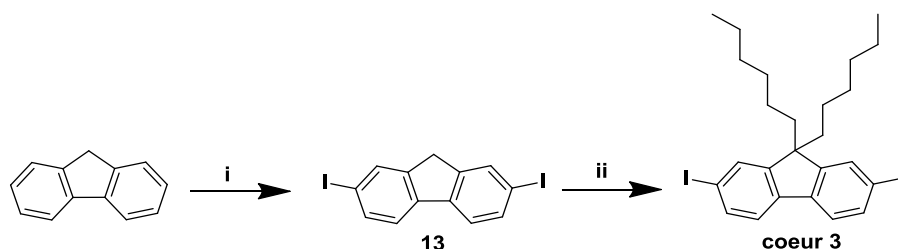


Schéma III-10 : route de synthèse du cœur 3 (i) HIO_3 , AcOH , I_2 , H_2SO_4 ; (ii) Hex-Br , KO^tBu , THF

(3) Espaceur difonctionnel flexible ayant un oligoéther

L'espaceur difonctionnel **cœur 4** est composé de deux groupements phényles séparés par une chaîne oligoéther (cf. Schéma III-11). La présence de l'oligoéther apporte plus de flexibilité à la molécule finale, permettant ainsi une meilleure solubilité. Notre choix d'inclure une chaîne oligoéther est avant tout motivé par le fait que ces derniers peuvent solvater les ions lithium du LITFSI (additifs utilisés avec les HTMs lors de la fabrication des DSSC). En effet, T.Park et *al* ont montré que la solvation des ions lithium par les groupements oligoéthers permet d'améliorer le transfert électronique à l'interface TiO_2 sensibilisé/HTM²⁴. Par ailleurs, la présence du groupement phényle se justifie par l'amélioration de la mobilité de trous observée pour des carbazoles portant ce substituant sur la position 9 (Cf. chapitre II). Le **cœur 4** a été synthétisé en deux étapes selon le Schéma III-11 à partir du *tétraéthylèneglycol*. La première étape consiste à transformer les deux fonctions alcool de l'oligoéther en meilleurs groupes partants grâce à des groupements tosyloxy en vue d'une substitution nucléophile²⁵. La deuxième étape est la substitution nucléophile à partir du 4-iodophénol en présence d'une base qui permet la formation de l'iodophénolate (espèce nucléophile)²⁶. Le composé **14** portant les deux groupements tosyloxy réagira avec l'iodophénolate pour former le **cœur 4**, en mettant à profit la bonne partance des groupements tosylates. Les réactions ont été effectuées avec des rendements dépassant les 85%.

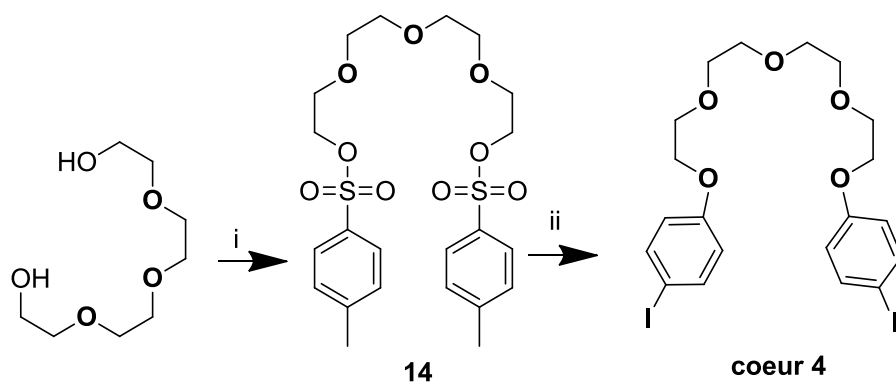


Schéma III-11 : route de synthèse du cœur 4 ; (i) KOH, THF, H₂O, Chlorure de tosylate, T.A ; (ii) *para*-iodophenol, KO^tBu, DMF, T.A

b) Synthèse des verres moléculaires

La dernière phase de la synthèse consiste à faire réagir les espaceurs difonctionnels avec le synthon carbazole pour obtenir les verres moléculaires semi-conducteurs. Les structures des différents verres moléculaires sont présentées sur le Schéma III-3. Bien que ces matériaux possèdent des structures chimiques complexes, ils ont été synthétisés en une étape par couplage C-N de l'amine secondaire du synthon carbazole avec les espaceurs difonctionnels selon le couplage d'Ullmann que nous avons adapté aux conditions de chauffage sous micro-ondes. Généralement les conditions classiques de couplage C-N du type Ullmann nécessitent un chauffage à haute température pendant une durée assez longue (18h-30h)²⁷. L'utilisation du chauffage sous micro-ondes permet de limiter considérablement le temps de réaction. Dans le cas des matériaux décrits ici, les réactions ont été réalisées en deux heures maximum au lieu de 24 heures minimum par un chauffage au reflux²⁷. De plus, cette adaptation aux micro-ondes semble polyvalente, car elle a été efficace pour les quatre aryles iodés différents que nous avons utilisés. Le schéma III-12 présente la procédure générale de synthèse en une étape des composés **vm-1**, **vm-2**, **vm-3** et **vm-4** à partir respectivement des **cœur 1**, **cœur 2**, **cœur 3** et **cœur 4** et du synthon dans le chlorobenzène, en présence du cuivre, du K₂CO₃ et du 18-crown-6. Les conditions opératoires sont les mêmes pour les quatre composés excepté le temps de réaction sous micro-onde. Les descriptifs détaillés des paramètres de synthèses sont donnés dans la partie expérimentale.

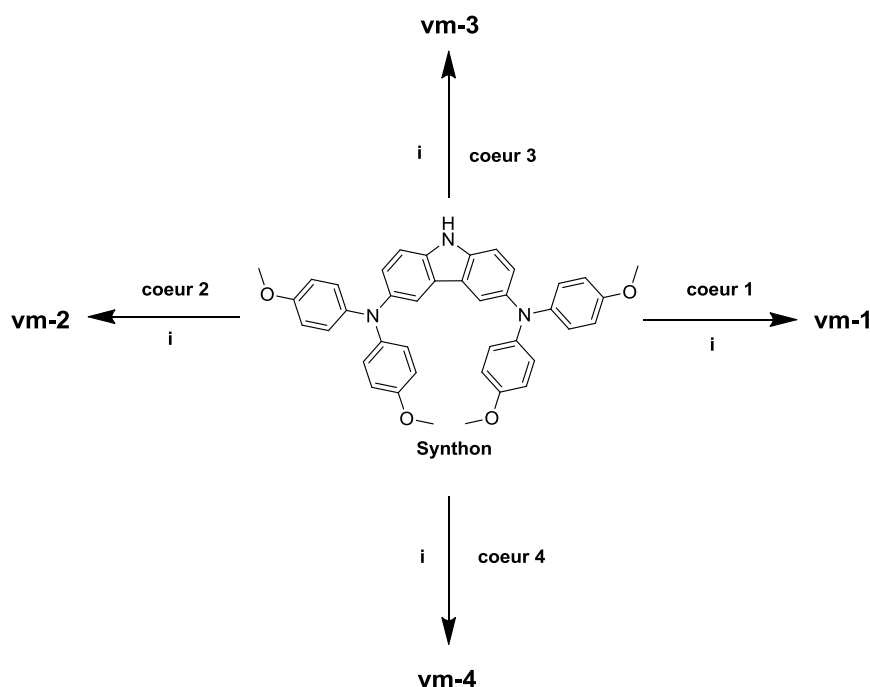


Schéma III-12 : représentation schématique des voies de synthèse des différents verres moléculaires à partir du synthon carbazole Cu, K₂CO₃, *o*-dichlorobenzène, 18-crown-6, micro-onde 210°C, 1h à 2h

(1) Synthèse des verres moléculaires vm-1 et vm-2

Les matériaux **vm-1** et **vm-2** ont été synthétisés selon la procédure générale décrite par le schéma III-12 avec un temps de chauffage sous micro-onde d'une heure. Compte tenu de la similitude entre le **cœur 1** et le **cœur 2**, il semble alors logique que les deux composés présentent des réactivités comparables. Par ailleurs, les molécules **vm-1** et **vm-2** ont une très faible solubilité dans l'acétone à température ambiante. Nous avons donc exploité cette propriété pour les purifier par précipitation dans l'acétone. La précipitation nous a permis de nous affranchir d'une purification sur colonne chromatographique qui est consommatrice de solvant. Un autre avantage pratique de la précipitation est le fait d'éviter la distillation de l'*o*-dichlorobenzène (solvant de la réaction) qui possède une température d'ébullition élevée (180°C). Après filtration et séchage, les molécules **vm-1** et **vm-2** ont été obtenues sous forme d'un solide de couleur jaune citron avec un rendement d'environ 50% pour chacune des deux synthèses. Les différentes analyses confirment les structures chimiques proposées (Figure III-3). En particulier, la comparaison du spectre RMN ¹H du synthon carbazole avec ceux des composés **vm-1** et **vm-2** confirme la disparition du proton labile de la fonction amine du

synthon. Du fait de la symétrie, tous les autres signaux du synthon sont présents sur les spectres des matériaux **vm-1** et **vm-2** mais avec une intégration double car ces molécules sont constituées de deux unités *N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine* (synthons). Notons que le seul nouveau signal révélé sur les spectres des deux verres moléculaires correspond aux protons aromatiques provenant du phényle central. En effet, ce nouveau signal sort sous forme d'un multiplet intégrant pour 4 protons pour la molécule **vm-1** (pic h1 à 7.71 ppm) alors qu'il représente 8 protons pour le matériau **vm-2** (pic h2 à 7.75 ppm) ; ce rapport est donc cohérent avec les structures chimiques décrites.

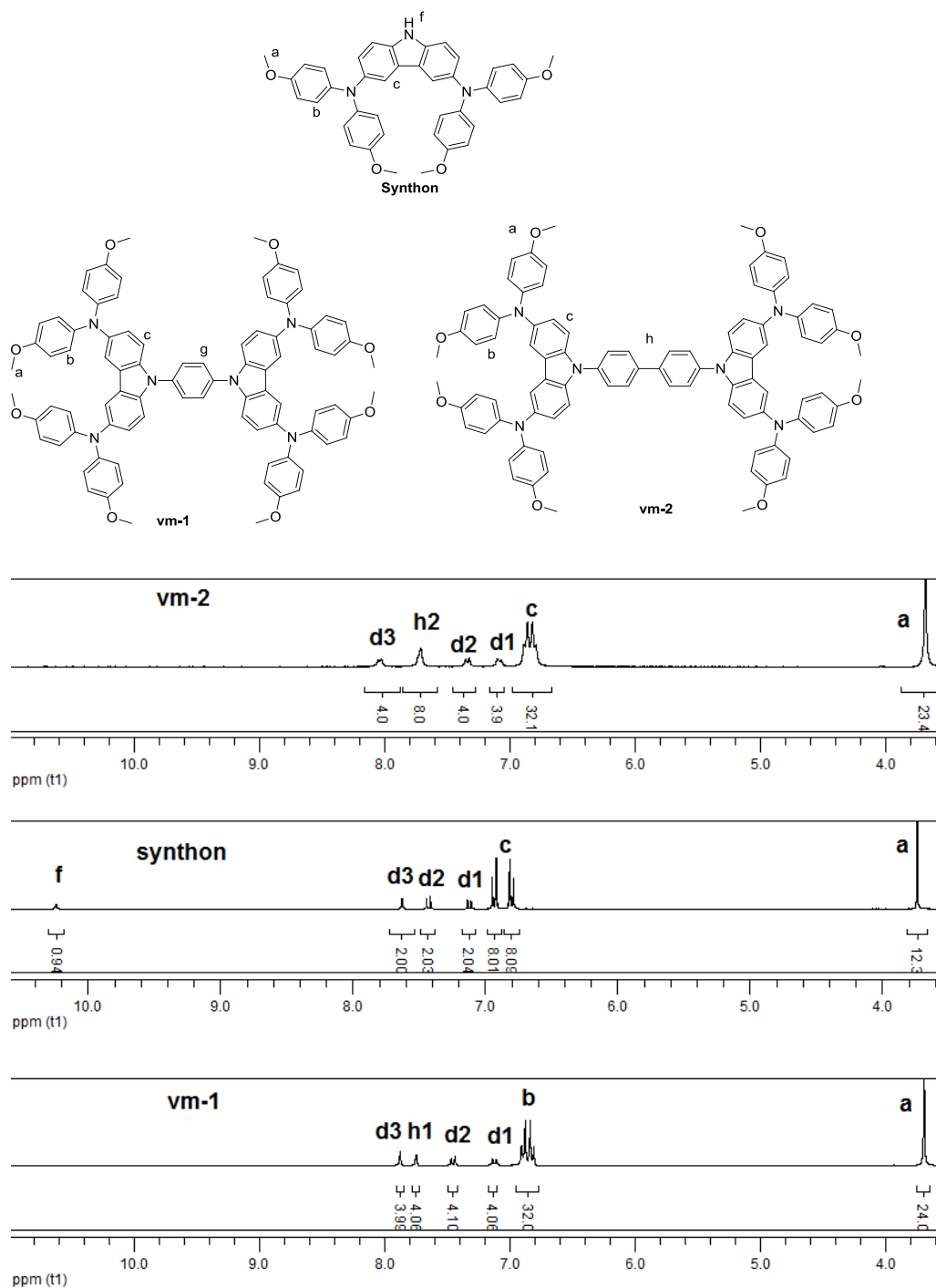


Figure III-3 : spectres RMN 1H dans l'acétone-D₆ de vm-1 et vm-2 comparés à celui du synthon

(2) Synthèse du verre moléculaire vm-3

Le **vm-3** a été préparé en utilisant la procédure générale de couplage C-N sous micro-onde pendant 2 heures en partant du **cœur 3** (Cf. Schéma III-12). La

purification a été faite par colonne chromatographique sachant que la précipitation dans l'acétone n'est pas possible dans ce cas du fait de la solubilité du produit liée aux chaînes alkyles portées par l'unité fluorène. Le **vm-3** a été obtenu sous forme de solide jaune avec un rendement de 43% après purification.

Une probable oxydation partielle du carbazole ne nous pas permis d'obtenir des spectres RMN exploitables, cependant le spectre de masse confirme l'obtention du composé **vm-3** (voir partie expérimentale).

(3) Synthèse du verre moléculaire vm-4

Les mêmes conditions de couplage C-N que précédemment ont été utilisées pour synthétiser le **vm-4** en partant du **cœur 4** (Cf. Schéma III-12). La durée de chauffage sous micro-onde est comparable à celle des matériaux **vm-1** et **vm-2**. (1 heure environ). La purification a été réalisée par colonne chromatographique pour obtenir un solide vert foncé avec un rendement d'environ 45% (voir partie expérimentale).

Le spectre RMN ^1H obtenu n'a pas été exploitable, mais le spectre RMN ^{13}C ainsi que le spectre de masse nous ont permis de confirmer l'obtention du composé **vm-4** (voir partie expérimentale).

En résumé, nous venons de valider la faisabilité d'un concept de synthèse de verres moléculaires à partir du *N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine*. L'élaboration des verres moléculaires selon ce concept se déroule en deux phases. D'abord la préparation du synthon carbazole en quatre étapes puis la synthèse (éventuelle) des unités centrales. La dernière phase est la réaction en une étape entre l'unité centrale et la fonction amine secondaire en position 9 du cycle carbazole du synthon pour obtenir le composé cible.

Nous venons de remplir le premier objectif de ce chapitre à savoir la faisabilité du concept de synthèse autour du synthon carbazole. Dans la partie suivante, nous discuterons des différentes propriétés des quatre matériaux synthétisés.

B. Caractérisations physico-chimiques des verres moléculaires

L'objectif est d'établir les principales caractéristiques de ces nouveaux matériaux afin de déterminer s'ils possèdent les propriétés requises pour l'utilisation comme HTMs des DSSC solides. (cf. chapitre précédent). Ces propriétés seront ensuite reliées aux structures des matériaux dans le but d'établir une relation structure/propriétés. Sachant que les quatre matériaux sont conçus à partir du même synthon, leur principale différence se situe au niveau des centres qui ont permis de connecter les unités carbazole. De ce fait, une attention particulière sera donc portée sur les effets de ces espaceurs sur les propriétés des matériaux.

1. Les effets des centres connecteurs sur la solubilité

Comme nous l'avons discuté dans le chapitre précédent, la forte solubilité est nécessaire pour optimiser le remplissage des pores de TiO_2 sensibilisé qui est un paramètre clé pour les DSSC solides. De manière qualitative, les quatre composés synthétisés sont solubles dans les solvants usuels (THF, dichlorométhane, chloroforme, *O*-dichlorobenzène, chlorobenzène, toluène, l'acétone).

Cependant, dans les conditions du dépôt des HTMs que nous avons utilisées lors de la fabrication des dispositifs photovoltaïques, à savoir 200 mg/mL dans le chlorobenzène (cf. partie Expérimentale), le **vm-1** possède une solubilité très partielle à température ambiante alors que les autres composés sont totalement solubles dans les mêmes conditions. Pour les molécules **vm-3** et **vm-4** les segments alkyles et oligoéthers flexibles favorisent une bonne solubilité. En ce qui concerne la molécule **vm-1**, la rigidité du pont phényle limite la solubilité alors qu'un cœur central biphenyle diminue probablement les interactions intermoléculaires et accentue la solubilité grâce à une libre rotation des deux unités phényles centrales. Le **vm-1** a donc été déposé à une concentration de 100 mg/mL dans le chlorobenzène.

2. Propriétés thermiques

Le but est d'établir si les quatre molécules (**vm-1**, **vm-2**, **vm-3** et **vm-4**) destinées à être utilisées comme HTMs dans les DSSC possèdent des propriétés de verre moléculaire. L'importance de cette propriété pour les HTMs a été discutée dans le paragraphe C du chapitre 1. Les températures de transition vitreuse (T_g) ainsi que les températures de dégradation (T_d) sont présentées dans le tableau III-2.

	T_g (°C)	T_d (°C)
vm-1	186	385
vm-2	153	382
vm-3	124	383
vm-4	87	349

Tableau III-2 : Récapitulatif des températures de transition vitreuse (T_g) et de dégradation (T_d) des trois matériaux. Les températures de dégradation sont prises à 5% de perte de masse.

D'après le thermogramme de la figure III-4 relatif aux mesures DSC effectuées sur le composé **vm-2**, lors de la première montée en température nous observons une transition vitreuse à 153°C. Le refroidissement suite au premier balayage n'indique aucune cristallisation dans la gamme de mesure considérée (entre 20°C et 200°C). Un comportement similaire a été observé pour les matériaux **vm-1**, **vm-3** et **vm-4** et les transitions vitreuses se situent respectivement 186°C, 124°C et 87°C (cf. figure III-4, thermogramme de l'ensemble des verres moléculaires).

Ces résultats montrent que les quatre molécules synthétisées possèdent un comportement de verre moléculaire ; c'est-à-dire l'existence d'une structure amorphe métastable au-delà de la température ambiante (cf. § C-3 du chapitre 1). Les écarts entre les T_g restent cohérents avec les structures chimiques des quatre verres moléculaires. Le composé **vm-1** est le plus rigide des quatre verres moléculaires et aura tendance à plus se « structurer » ce qui favorise les interactions intermoléculaires¹⁸ de type π -stacking, d'où la température de transition vitreuse (T_g) la plus élevée (186°C). La molécule **vm-2** présente une T_g de 154°C ce qui fait une différence de 30°C avec la T_g observée avec le **vm-1**. En effet, la présence du cœur diphényle apporte plus de flexibilité dans le verre moléculaire **vm-2**, d'où la baisse relative de la T_g en comparaison avec le **vm-1**. Dans le cas du composé **vm-3**, le cœur fluorène peut être comparable à un diphényle mais la présence des longues chaînes alkyles sur les positions 9 augmente la flexibilité de la molécule. Les interactions intermoléculaires par π -stacking seront par conséquent plus faibles dans la molécule **vm-3** que dans la molécule **vm-2** d'où l'écart de 30°C avec la T_g du **vm-2**. Le **vm-4** possède la T_g (87°C) la plus basse des quatre verres moléculaires. Cela s'explique par sa structure qui présente plus de flexibilité liée à la présence de

la chaîne oligoéther. Il est à noter que les matériaux synthétisés, à l'exception du **vm-4** possèdent des T_g supérieures à celles du Spiro-OMeTAD (120°C)²⁰. L'augmentation du nombre d'unités carbazole a donc tendance à augmenter la T_g puisque les molécules (à l'exception de la molécule **vm-4**) possèdent des T_g supérieures à celles du chapitre II.

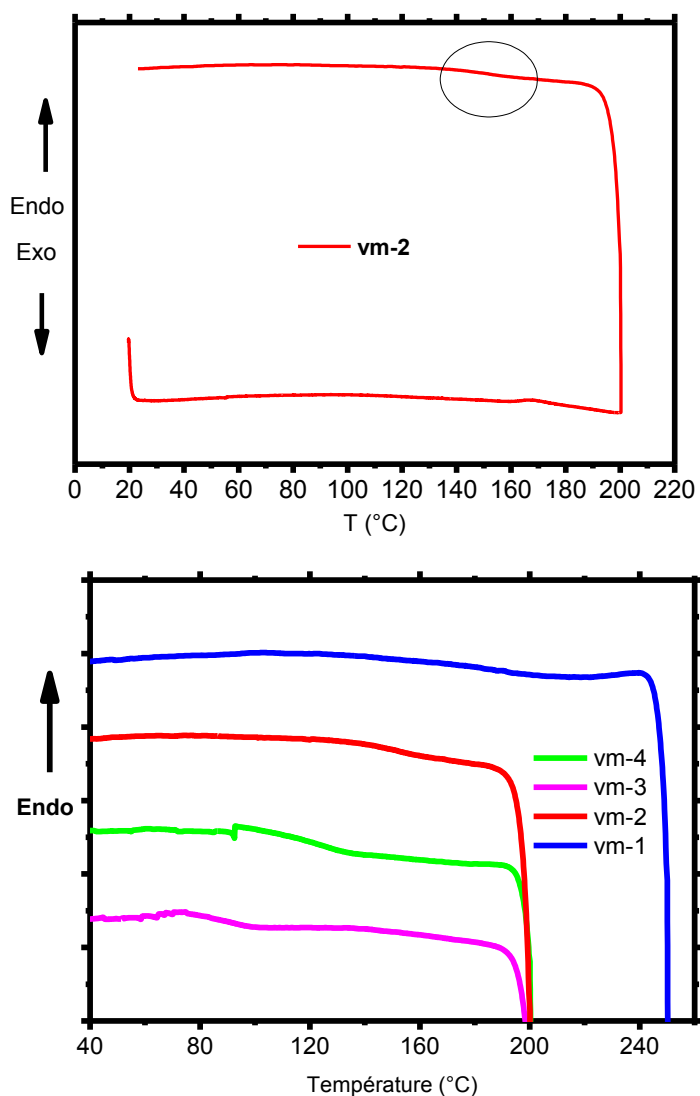


Figure III-4 : Thermogrammes des mesures DSC du matériau **vm-2** et de la montée en température pour l'ensemble des molécules, balayage à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'Azote.

Le thermogramme de la figure III-5 présente les mesures ATG des quatre molécules. D'après ces thermogrammes, nous observons un comportement de

dégradation comparable pour les quatre matériaux. En effet, aucune perte significative de masse n'est observée jusqu'à environ 350°C. Au-dessus de cette température, la dégradation continue des verres moléculaires est amorcée. Il est à noter que cette dégradation semble se faire de manière complète sans passage par un produit intermédiaire. La température de dégradation thermique T_d a été prise arbitrairement à 5% de perte de masse. Nous avons obtenu pour les matériaux **vm-1**, **vm-2**, **vm-3** et **vm-4** des températures respectives de dégradation de 385°C, 382°C, 383°C et 349°C (voir tableau III-2).

Les trois molécules **vm-1**, **vm-2** et **vm-3** possèdent des températures de dégradation assez similaires les unes aux autres (autour de 380°C). En effet, ces trois verres moléculaires possèdent des cœurs aromatiques composés essentiellement de doubles liaisons C=C (de type aromatique) ayant des énergies comparables. Cependant nous observons une température de décomposition plus basse (d'environ 30°C) pour la molécule **vm-4**. Cela pourrait s'expliquer par la présence au cœur de la molécule **vm-4** des unités oxyéthylène qui auraient tendance à se dégrader à plus basse température. Notons, en effet que la température de début d'oxydation d'un polyoxyéthylène est de l'ordre de 50°C sous air^{28,29}. Il est à noter que les quatre verres moléculaires présentent une stabilité thermique plus importante que celle observée pour les molécules ne possédant qu'une unité carbazole (molécules du chapitre II).

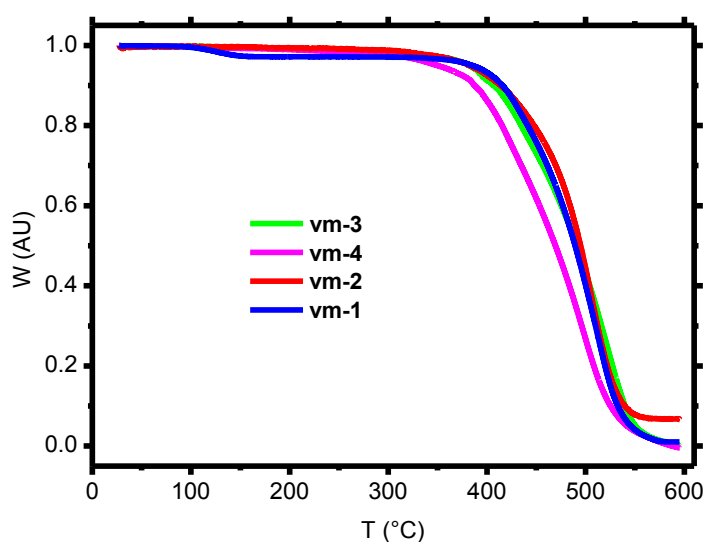


Figure III-5 : Thermogrammes des mesures ATG des verres moléculaires, balayage à 10°C/min sous atmosphère d'Azote.

3. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des solutions des HTMs diluées dans le THF (10^{-5} M) et celui du colorant **D102** dans l'acétonitrile (10^{-4} M) ont été réalisés (cf. Figure III-6). Le tableau III-3 récapitule les longueurs d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) des trois HTMs et du colorant **D102**.

Les quatre verres moléculaires donnent des spectres d'absorption comparables présentant trois bandes qui sont caractéristiques des systèmes dérivés du carbazole³⁰. Les bandes d'absorption entre 290 nm et 380 nm sont généralement attribuées à des transitions électroniques $^1S_2 \leftarrow ^1S_0$ et $^1S_1 \leftarrow ^1S_0$ du groupement carbazole tandis que les bandes situées entre 200 nm et 250 nm correspondent à des transitions $\pi\text{-}\pi^{*30,31}$ des unités phényles. Les valeurs des gaps optiques évaluées selon l'équation du paragraphe II-B-3 sont autour de 3 eV, ce qui est très proche des gaps optiques obtenus avec les composés du chapitre II possédant une unité carbazole. Par ailleurs les centres connecteurs utilisés ont peu d'effet sur les gaps optiques des verres moléculaires. La valeur des gaps optiques semble être en accord avec celles des dérivés de carbazole de structures proches de nos verres moléculaires³². En ce qui concerne le colorant **D102**, deux bandes d'absorption sont observées et la plus intense se situe à 501 nm comme indiqué au chapitre II.

Par ailleurs, les absorptions maximales de nos verres moléculaires ne coïncident pas avec celle du **D102** ce qui laisse à ce dernier toute la possibilité pour absorber les photons du spectre solaire.

	vm-1	vm-2	vm-3	vm-4	D102
$\lambda_{\max}$ (nm)	240/268/305	240/297/364	240/300/372	240/306/372	501/368
E_{Gap} (eV)	3.13	3.03	2.98	3.03	

Tableau III-3 : récapitulatif des longueurs d'onde maximales d'absorption des quatre HTMs et du colorant D102

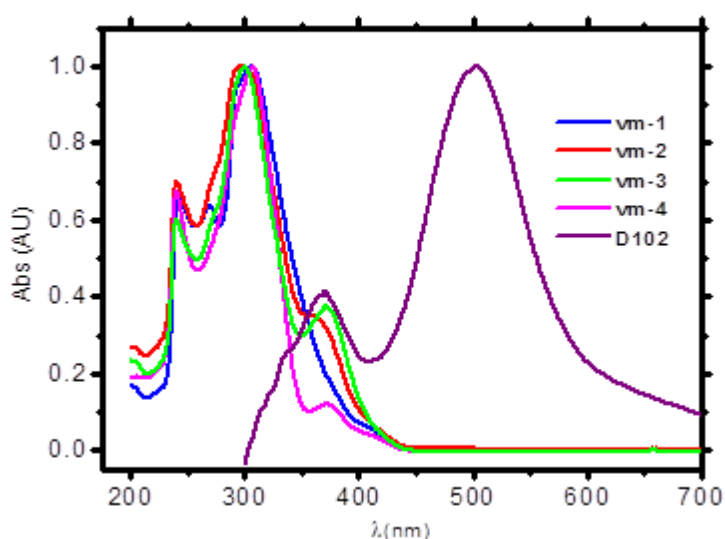


Figure III-6 : spectre d'absorption UV-Visible des molécules vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 en solution à 10^{-5} M dans le THF (comparée au spectre du D102 en solution dans l'acétonitrile à 10^{-4} M)

4. Propriétés électrochimiques

La figure III-7 présente les voltamogrammes des verres moléculaires en solution (NEt_4BF_4 dans CH_3CN ou CH_2Cl_2) pour lesquels les mesures ont été effectuées grâce à un système à trois électrodes avec une électrode de travail en platine, et une référence en argent (*cf.* Partie expérimentale). Les potentiels sont calibrés par rapport au couple ferrocénium/ferrocène. Les quatre verres moléculaires présentent des allures de voltamogrammes comparables à savoir l'existence de deux vagues d'oxydation pendant le balayage anodique et deux vagues de réduction associées lors du balayage cathodique (Tableau III-4). Comme déjà discuté dans le

chapitre précédent, nous attribuons le premier système redox à la formation du radical cation du carbazole ; le second système redox pourrait être lié à la formation du radical di-cation du carbazole ou à l'oxydation de la structure diphenylamine. En considérant un système monoélectronique pour le premier système redox, les écarts entre les potentiels de pics anodiques et cathodiques sont attendus proches de 56 mV pour un système réversible (à 25°C et indépendant de la vitesse de balayage). Ces écarts sont évalués à 190 mV, 180 mV, 140 mV et 80 mV respectivement pour **vm-1**, **vm-2**, **vm-3** et **vm-4** pour le premier système. Cela confirme le caractère quasi réversible des systèmes redox. Les potentiels redox ainsi que les niveaux énergétiques HOMO (évalués à partir du premier système redox) des verres moléculaires ont été calculés à partir des équations présentées dans le chapitre 2 (cf. § II-B-4).

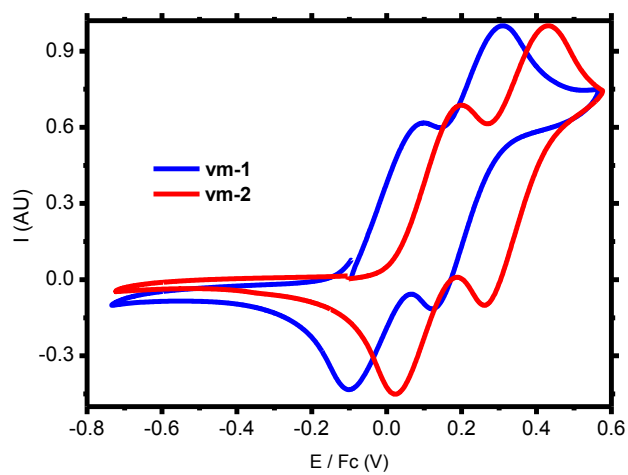
Les molécules **vm-2**, **vm-3** et **vm-4** présentent des potentiels redox très proches les uns des autres mais différents de ceux obtenus pour le composé **vm-1** dont les valeurs des potentiels redox sont plus bas ; cette diminution des potentiels redox pour **vm-1** s'explique par les différences structurales induites par les unités centrales respectives de ces composés. Le cœur phényle conjugué aura tendance à rendre plan le système sur l'ensemble des deux carbazoles. Le **vm-2** qui possède un groupement central diphenyle plus flexible et dont les unités aromatiques peuvent être « twistées », ne favorise pas la planéité des deux unités carbazole et diminue ainsi la délocalisation des électrons π par rapport à **vm-1**. La tendance est similaire pour le groupement fluorène même si le carbone « ponté » en position 9 bloque la libre rotation des unités phényles. Le **vm-4**, quant à lui, possède une chaîne saturée oligo-oxyéthylène qui rompt la conjugaison et dont l'unité électroactive est très proche de la molécule **4** (du chapitre II). On retrouve d'ailleurs des estimations de HOMO identiques et des valeurs des deux systèmes redox très similaires (voir tableau II-3).

Le niveau énergétique HOMO du colorant **D102**, estimé dans les mêmes conditions expérimentales que les verres moléculaires, se situe à - 5.2 eV ; les quatre semi-conducteurs présentent donc une énergie motrice de régénération du colorant $\Delta G_{\text{reg}} > 0.3$ eV. Cette valeur permet un transfert efficace d'électron à l'interface TiO_2 sensibilisé/HTM pour assurer la régénération du colorant

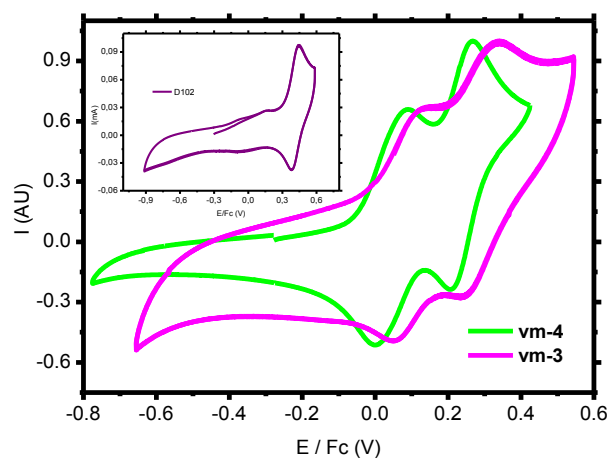
(cf. § I-B-2-a). Ces résultats montrent que les quatre HTMs sont bien adaptés au colorant **D102** utilisé pour la fabrication des dispositifs photovoltaïques.

	E^1_{ox} (mV)	E^1_{red} (mV)	$E^1_{1/2}$ (mV)	E_{HOMO} (eV)	$E^2_{1/2}$ (mV)
vm-1	90	- 100	- 5	- 4.79	217
vm-2	200	20	110	- 4.91	347
vm-3	130	50	90	- 4.89	292
vm-4	87	-5	41	- 4.84	239
D102	440	380	410	- 5.21	-

Tableau III-4 : les potentiels d'oxydation et les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO des quatre HTMs et du colorant D102



a)



b)

Figure III-7 : voltamogrammes en solution des HTMs (10^{-3} M) vm-1 et vm-2 à 50 mV.s^{-1} en solution dans 0.1M de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$, dans le dichlorométhane (b) voltamogrammes en solution des HTMs (10^{-3} M) vm-3, vm-4 et le colorant D102 à 50 mV.s^{-1} en solution dans 0.1M de $\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$, dans l'acétonitrile

En conclusion de cette partie, nous avons étudié la solubilité, les propriétés optiques, thermiques et électrochimiques des quatre matériaux élaborés à partir de notre concept de synthèse. Ces quatre matériaux sont solubles dans les solvants usuels. Cependant, dans le chlorobenzène à 200 mg/mL à température ambiante (concentration utilisée pour le dépôt des HTMs), les matériaux **vm-2**, **vm-3** et **vm-4** sont solubles alors que le **vm-1** ne présente qu'une solubilité partielle dans les mêmes conditions. La concentration du **vm-1** dans le chlorobenzène a donc été baissée à 100 mg/mL lors de son dépôt. Grâce aux analyses DSC et ATG, nous avons montré que les quatre molécules possèdent des propriétés de verre moléculaire et des T_g élevées du fait des deux unités carbazoles greffées. Les mesures d'absorption UV-Visible nous ont permis de montrer que les absorptions maximales des matériaux ne se situent pas dans la fenêtre d'absorption du colorant **D102**, les quatre matériaux n'exercent pas d'effet d'écran à l'absorption du colorant. Enfin les mesures de voltammétrie cyclique nous ont permis d'estimer les niveaux énergétiques **HOMO** des quatre HTMs. Ces niveaux énergétiques sont favorables à la régénération du colorant **D102** avec des écarts avec le colorant compris entre 0.3-0.42 eV.

L'ensemble des résultats obtenus sur la caractérisation de ces matériaux semble indiquer qu'ils sont de bons candidats pour une utilisation comme transporteurs de trous dans un dispositif DSSC solide utilisant le colorant sensibilisateur **D102**. La partie suivante sera consacrée à la confirmation de cette hypothèse.

C. Utilisation des matériaux comme HTMs des DSSC

Nous poursuivons deux objectifs dans cette partie. Le premier est de montrer que les quatre verres moléculaires sont des HTMs performants pour les DSSC. Ceci validera la pertinence de notre concept de synthèse d'une large palette de HTMs efficaces. Le deuxième objectif sera ensuite d'étudier l'effet des unités centrales sur les performances des HTMs. Les détails expérimentaux de la fabrication des dispositifs sont présentés dans la partie expérimentale du document. La composition de la cellule est identique à celle du chapitre précédent à savoir: FTO/TiO₂/D102/HTM/Ag. Les verres moléculaires sont déposés dans des conditions identiques à celles du chapitre précédent avec les mêmes additifs (LiTFSI et 4-terbutylpyridine). Les mesures J-V sont faites dans l'obscurité et sous illumination (AM 1.5 G, 100mW.cm⁻²) (cf. figure III-8).

1. Un concept de synthèse de HTMs performants

Pour confirmer l'intérêt de notre concept de synthèse, les quatre matériaux ont été utilisés comme HTMs, dans les mêmes conditions de fabrication de dispositifs, en combinaison avec le colorant D102. Comme souligné dans le paragraphe B-1, le **vm-1** possède une solubilité relativement faible dans le chlorobenzène. Dans le but d'avoir une solubilité complète lors du dépôt, la concentration du **vm-1** a été abaissée à 100 mg/mL alors que les autres HTMs ont été déposés à 200 mg/mL.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-5 et la figure III-8. Les quatre dispositifs montrent une caractéristique de diode dans l'obscurité et un effet photovoltaïque sous illumination par l'apparition d'un courant photogénéré (Cf. figure III-8-a,b). Les densités de courant de court-circuit obtenues sont de 4.17 mA.cm⁻², 7.45 mA.cm⁻², 4.33 mA.cm⁻² et 4.31 mA.cm⁻² et les valeurs des tensions de circuit ouvert (**V**_{oc}) sont respectivement 0.75V, 0.73V, 0.82V et 0.79V pour **vm-1**, **vm-2**, **vm-3** et **vm-4**. Nous avons obtenu des rendements de conversion photovoltaïque de 1.34%, 2.36%, 1.63% et 2.03% respectivement pour **vm-1**, **vm-2**, **vm-3** et **vm-4**. (cf. tableau III-5)

Les mesures des IPCE des dispositifs DSSC solides sont présentées sur la figure III-8-c. Les spectres d'IPCE sont normalisés car les densités de courant obtenues par intégration des spectres ne sont pas toujours en accord avec les valeurs des **J**_{sc} mesurées. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les mesures

d'IPCE n'ont pas été réalisées directement après celles des courbes J-V. Notre discussion portera par conséquent sur l'allure des spectres d'IPCE. Les quatre spectres d'IPCE présentent des allures similaires d'une manière globale. Nous observons deux maxima de rendements vers 370 nm et autour de 500 nm pour le plus important. Ces maxima d'IPCE correspondent aux longueurs d'onde d'absorption maximale du colorant D102 (voir partie B-3), il n'y a par ailleurs aucune contribution spécifique des HTMs en termes d'absorption à l'IPCE. Cependant dans la fenêtre d'absorption maximale du colorant D102 qui se situe entre 450 nm et 550 nm, certaines nuances peuvent être notées dans les allures des spectres d'IPCE. Le dispositif utilisant le **vm-2** présente un plateau au maximum de l'IPCE entre 475 nm et 540 nm. Ce plateau est moins large dans le cas du **vm-1** et n'existe pas pour les autres HTMs. Le fait d'avoir un plateau montre que la proportion de photons qui participe au courant reste maximale sur une large gamme de longueur d'onde. Ces différents comportements indiquent que les couches actives contenant ces différents verres moléculaires n'ont pas les mêmes capacités à acheminer les charges³³. L'acheminement des charges aux électrodes semble plus efficace dans la couche composée du **vm-2**. Cette tendance reste en accord avec l'analyse des courbes J-V dans l'obscurité en termes de tensions de seuil et à la valeur de la densité de courant de court-circuit pour le dispositif utilisant **vm-2**. En effet, l'efficacité de la collection des charges aux électrodes résulte de la compétition entre les mécanismes de transport et la recombinaison. Un transport efficace va augmenter la quantité de charge collectée et donc le courant photogénéré.

Ces résultats démontrent globalement que ces matériaux constituent des HTMs performants pour les DSSC. Nous venons de remplir le deuxième objectif du chapitre à savoir la possibilité d'obtention de HTMs performants. Dans les paragraphes qui suivent, nous allons étudier plus en détail les effets des centres connecteurs des synthons carbazole sur les performances des HTMs.

	J_{SC} (mA.cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF (%)	R_{SH} (Ω)	R_s (Ω)	Rdt. (%)
vm-1	4.17	0.75	43	3081	311	1.34
vm-2	7.45	0.73	43	5401	164	2.36
vm-3	4.33	0.82	46	10427	430	1.63
vm-4	4.31	0.79	59	26882	301	2.03

Tableau III-5 : paramètres photovoltaïques des dispositifs utilisant les HTMs vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 en combinaison avec le colorant D102

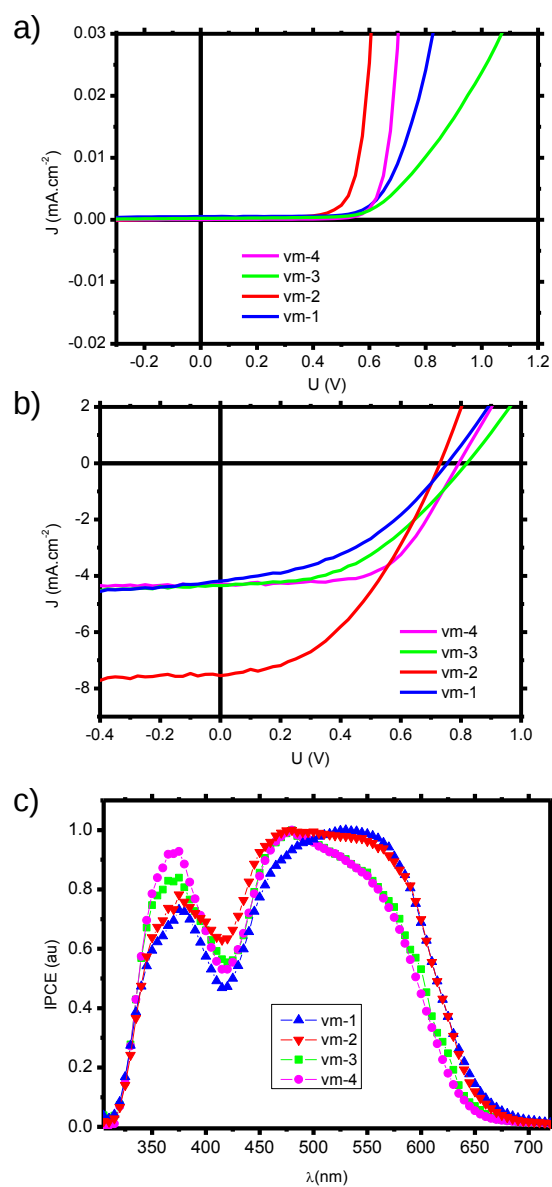


Figure III-8 : les courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) ; (c) IPCE des dispositifs utilisant les HTMs vm-1, vm-2, vm-3 et vm-4 en combinaison avec le colorant D102

2. Effets des espaceurs

a) Effet de la rigidité relative

Nous nous intéressons à l'effet de la rigidité relative des centres connecteurs des synthons carbazole sur les propriétés des HTMs en dispositifs. Les verres moléculaires **vm-1**, **vm-2** et **vm-3** possèdent des unités centrales aromatiques dont les structures sont très différentes de celle du centre connecteur du **vm-4** qui comporte une longue chaîne oligoéther. De ce fait, l'étude ici se limitera aux trois premiers matériaux, la spécificité du **vm-4** sera discutée dans un autre paragraphe.

Les paramètres photovoltaïques des trois HTMs résumés dans le tableau III-5 ainsi que les courbes J-V de la figure III-9 montrent clairement que ces matériaux présentent des comportements différents selon la nature de leur espaceur. Les courbes J-V des trois dispositifs dans l'obscurité révèlent des caractéristiques de diodes avec des tensions de seuil différentes : environ 0.6V pour les dispositifs utilisant les matériaux **vm-1** et **vm-3** (mais pour des conditions de dépôt différentes) et autour 0.45V avec le composé **vm-2**. Cela indiquerait des différences entre les mobilités des couches actives contenant **vm-2** et **vm-3**³⁴. Si nous comparons les résistances série (R_s), le dispositif utilisant le **vm-2** est celui qui présente la R_s la plus faible 164Ω contre 311Ω et 430Ω respectivement avec les **vm-1** et **vm-3**. Cela semble confirmer que la couche contenant le **vm-2** possède une plus forte mobilité que celle du matériau **vm-3** dans la mesure où l'on peut considérer que ces deux couches actives ont la même surépaisseur (couche au-dessus de celle du TiO₂) et que les deux HTMs remplissent les pores du TiO₂ à des taux comparables. Ces approximations peuvent se justifier pour deux raisons. La première raison vient du fait que les groupements périphériques des HTMs (les groupements méthoxy) situés sur les synthons carbazoles et qui sont susceptibles d'interagir fortement avec la surface du TiO₂ sensibilisés sont identiques (groupements méthoxy en para des diarylamine). Toutes choses égales par ailleurs, le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé peut être considéré comme comparable pour ces HTMs. La deuxième raison est le fait que ces deux HTMs ont été déposés à partir de solutions de même concentration dans le chlorobenzène et utilisant les mêmes paramètres de spin coating (*cf.* partie expérimentale) (En considérant que la viscosité de la solution est similaire, l'épaisseur des films serait donc également proche). La densité de courant de court-circuit (J_{sc}) relativement élevée obtenue avec

le **vm-2** pourrait être alors la conséquence de cette bonne propriété de transport de charges. La molécule **vm-3** qui possède une unité centrale fluorényle a permis d'obtenir le meilleur facteur de forme (FF) 46% comparé à 43% avec les deux autres HTMs. Ce relatif bon FF observé avec le **vm-3** est la conséquence d'une résistance shunt (R_s) relativement élevée : 10427 Ω contre 3081 Ω et 5401 Ω respectivement avec **vm-1** et **vm-2**. Cette tendance semble en accord avec l'écart entre les V_{OC} des dispositifs utilisant les HTMs **vm-2** et **vm-3**. En effet, ces deux matériaux possèdent des niveaux HOMO très proches (*cf.* § B-4), par conséquent les V_{OC} des dispositifs DSSC les utilisant sont attendues quasiment à la même valeur. Or la V_{OC} obtenue avec le **vm-2** est légèrement plus basse que celle obtenue avec le **vm-3** (environ 100 mV de différence). Cette relative baisse de la V_{OC} pourrait s'expliquer par une recombinaison un peu plus importante pour le **vm-2**³⁵. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence entre les deux matériaux. Le **vm-3** pourrait posséder une solubilité plus importante du fait des longues chaînes alkyles ce qui limiterait les agrégats qui peuvent agir comme des pièges qui augmentent la recombinaison

En ce qui concerne le **vm-1**, le fait d'avoir utilisé une solution de dépôt avec une concentration deux fois plus faible (que les autres HTMs) peut avoir un effet non négligeable sur la surépaisseur du film et le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé. En effet, le taux de remplissage des pores augmente avec la concentration du HTM jusqu'à une concentration limite. Au-delà de cette concentration limite, c'est la surépaisseur qui augmente sans amélioration du taux de remplissage³⁶. Le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé est un paramètre clé pour les DSSC et engendre des conséquences importantes sur la performance du dispositif. Une étude approfondie sur la concentration de ce HTM dans le chlorobenzène est donc nécessaire. Toutefois les performances obtenues avec le **vm-1**, même avec une concentration deux fois plus faible révèlent un certain intérêt pour ce matériau car la densité de courant de court-circuit obtenue reste relativement élevée.

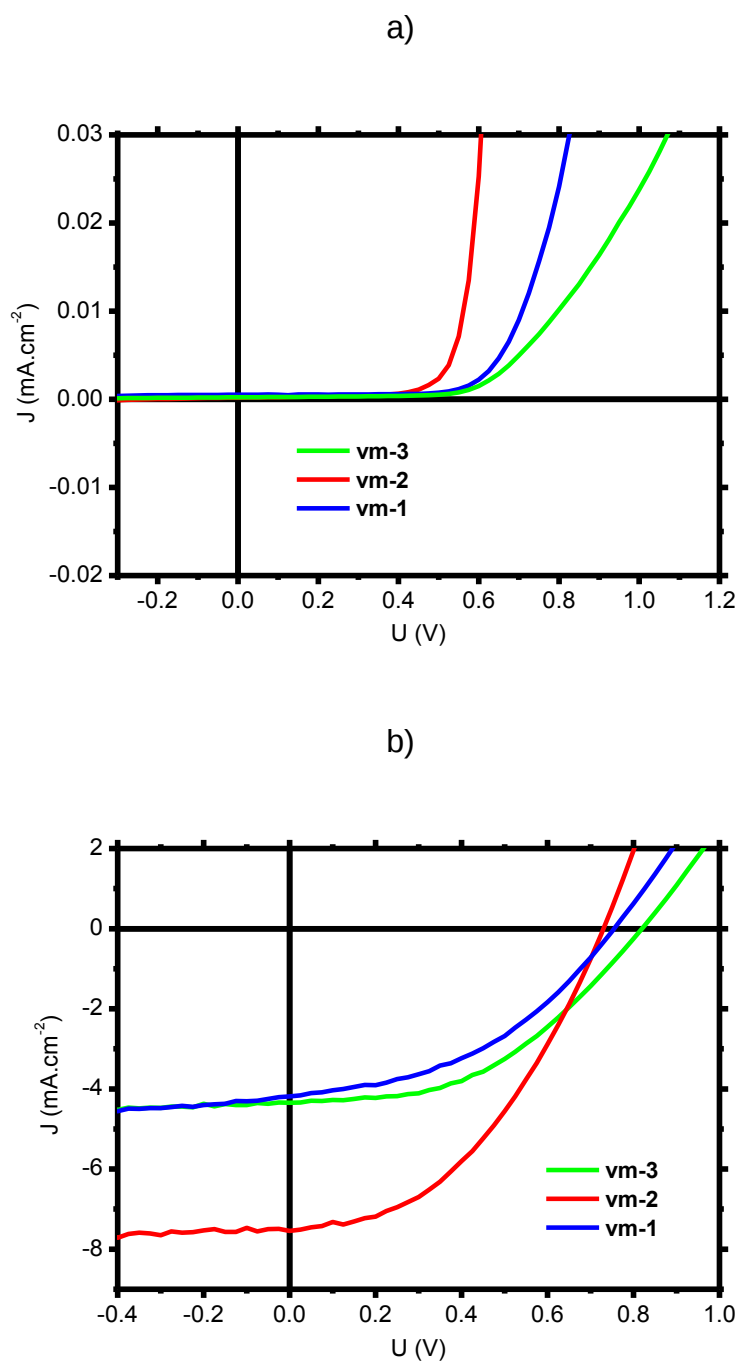


Figure III-9 : courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs utilisant les HTMs vm-1, vm-2 et vm-3 en combinaison avec le colorant D102

b) Solvation des ions LITFSI

L'objectif est d'étudier l'effet des chaînes oligoéther sur les propriétés des HTMs. Pour ce faire, nous mènerons une étude comparative sur les verres moléculaires **vm-2** et **vm-4**, le choix de ces deux matériaux étant justifié par la relation entre leurs structures chimiques. En effet, si nous considérons le plan de

symétrie de la molécule **vm-2** représenté sur le schéma III-13, le verre moléculaire **vm-4** est obtenu en incluant la chaîne oligoéther entre les parties symétriques du **vm-2**.

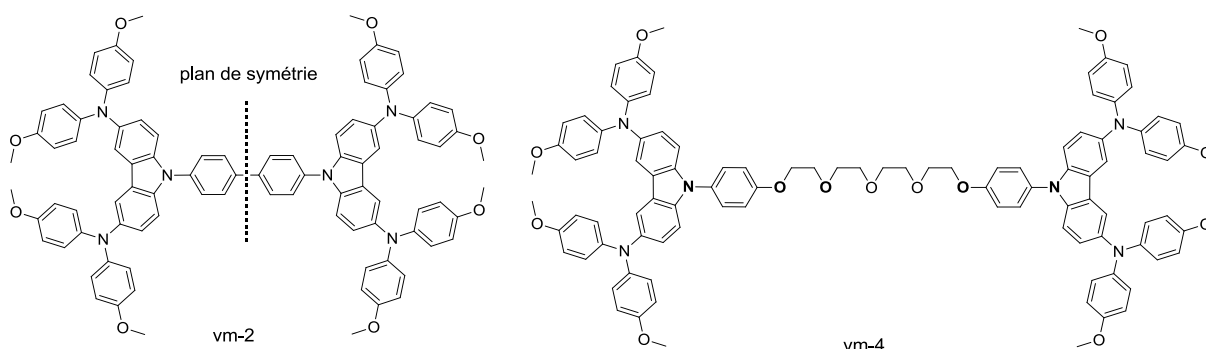
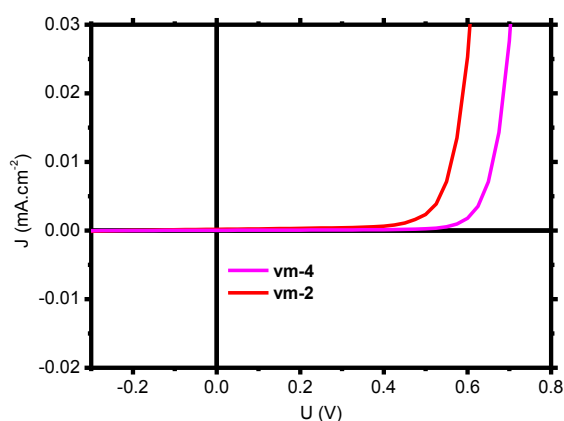


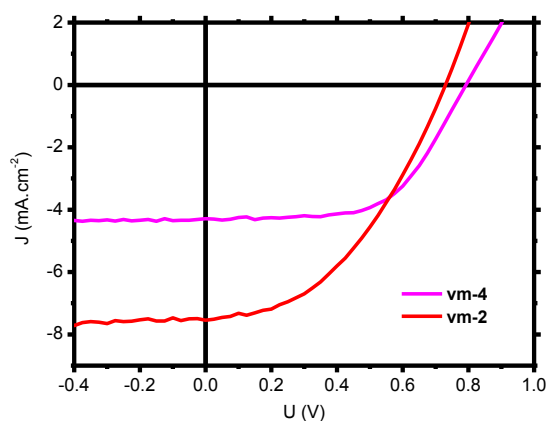
Schéma III-13 : structures chimiques des verres moléculaires **vm-2 et **vm-4** avec le plan de symétrie montrant la corrélation entre les matériaux**

Le tableau III-5 et la figure III-10 présentent en particulier les résultats obtenus avec ces deux matériaux. Sous illumination la caractéristique J-V relative au verre moléculaire **vm-4** présente une forme plus proche du rectangle idéal que celle obtenue avec le matériau **vm-2**. Nous observons une résistance série (R_S) plus faible pour le dispositif avec **vm-2** (164Ω contre 301Ω avec le **vm-4**) et une résistance shunt (R_{SH}) 5 fois plus élevée pour le dispositif utilisant le **vm-4** (26882Ω contre 5401Ω avec le **vm-2**). Le dispositif utilisant le **vm-2** présente par conséquent un facteur de forme (FF) de 43% contre 59% pour le **vm-4**. Cet écart de plus de 15% entre les FF indique qu'il y a moins de recombinaisons de charges dans le dispositif contenant le **vm-4**. Cela semble cohérent avec la valeur élevée de la R_{SH} obtenue avec ce HTM. Cette faible recombinaison peut s'expliquer par la solvation des ions lithium de l'additif LITFSI par la chaîne oligoéther du **vm-4**. Comme nous l'avons indiqué au paragraphe A-2-a-1, la littérature indique que cette solvation des ions lithium par les oligoéther améliore les transferts de charges à l'interface TiO_2 sensibilisé/HTM et réduit les recombinaisons interfaciales^{24,37}. Le dispositif contenant le **vm-4** présente une V_{oc} légèrement plus élevée que celle obtenue avec le **vm-2**, bien que le niveau HOMO du **vm-2** soit estimé à -4.91 eV et celui du **vm-4** à -4.82 eV. Cela confirme l'effet bénéfique des segments oligoéther sur la limitation de recombinaison entraînant une V_{oc} plus élevée que pour des molécules sans ces segments³⁵. Toutefois, la densité de courant de court-circuit obtenue avec le **vm-2**

reste largement supérieure à celle obtenue avec le **vm-4**. Cela peut s'expliquer par une tendance à transporter les charges plus rapidement pour la couche contenant le **vm-2**. En effet, les paramètres photovoltaïques comme la tension de seuil et la R_s plus faibles pour le dispositif associé au **vm-2** semblent concorder avec l'hypothèse d'une mobilité de charges plus importante pour ce HTM. Bien que le verre moléculaire **vm-2** semble avoir de meilleures propriétés de transport que le **vm-4**, il y a au final peu d'écart entre les rendements de conversion pour ces deux HTMs (2.36% et 2.03% respectivement avec le **vm-2** et avec **vm-4**).



a)



b)

Figure III-10 : courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs utilisant les HTMs vm-2 et vm-4 en combinaison avec le colorant D102

3. Vm-2 Vs. Spiro-OMeTAD

Le tableau III-7 présente les propriétés du spiro-OMeTAD et du verre moléculaire **vm-2**. Les niveaux HOMO des deux composés ont été mesurés par voltammétrie dans les mêmes conditions. Les autres données concernant le spiro-OMeTAD proviennent de la littérature³⁸. Le **vm-2** possède une T_g largement supérieure à celle du spiro-OMeTAD (plus de 30°C de différence). Les deux HTMs sont bien adaptés au colorant **D102** en termes d'absorption et des niveaux énergétiques HOMO pour la régénération du colorant.

	T_g (°C)	$E_{(HOMO)}$ (eV)	λ_{max} (nm)
vm-2	153	- 4.91	297
Spiro-OMeTAD	121	- 4.95	375

Tableau III-6 : comparatif des propriétés du verre moléculaire **vm-2** et du spiro-OMeTAD

Les dispositifs ont été réalisés dans les mêmes conditions, le même jour et sur une même « série ». Les caractéristiques photovoltaïques des cellules sont rassemblées dans le tableau III-8.

Dans l'obscurité les deux dispositifs présentent des caractéristiques de diode avec des tensions de seuil assez proches (0.6V environ) (Figure III-11a). Les tensions de circuit ouvert (V_{OC}) sont quasi similaires pour les deux dispositifs, en accord avec les mesures électrochimiques des niveaux énergétiques HOMO des deux HTMs qui sont proches. En ce qui concerne les courants de court-circuit (J_{SC}), l'écart entre les deux dispositifs reste assez limité : 7.45 mA.cm⁻² pour le **vm-2** et 8.15 mA.cm⁻² pour le spiro-OMeTAD (Figure III-11b). La grande différence entre les deux cellules vient de leurs facteurs de forme (FF) : 43% avec le **vm-2** et 62% pour le spiro-OMeTAD (Tableau III-8). Cela est la conséquence des écarts importants entre les valeurs des résistances série (R_S) et shunt (R_{SH}) obtenues avec les deux dispositifs. En effet, la R_S obtenue avec le spiro-OMeTAD est plus faible que celle du dispositif contenant le **vm-2** (110Ω et 164 Ω) et la R_{SH} obtenue avec le spiro-OMeTAD est plus élevée que celle du **vm-2** (10112Ω et 5401Ω). La faible valeur de R_{SH} observée pour le dispositif du **vm-2** peut indiquer plus de perte par

recombinaison de charges. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela : la qualité d'interface TiO_2 sensibilisé/HTM, le taux de remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé. En effet, pour ce dernier paramètre l'augmentation de la R_s pour le dispositif du **vm-2** en comparaison avec le spiro-OMeTAD pourrait provenir d'un taux de remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé plus faible (relativement au spiro-OMeTAD). Nous avons finalement obtenu 2.36% et 3.94% de conversion photovoltaïque respectivement avec le **vm-2** et le spiro-OMeTAD.

	J_{sc} (mA.cm^{-2})	V_{oc} (V)	FF (%)	R_{sh} (Ω)	R_s (Ω)	η (%)
vm-2	7.45	0.73	43	5401	164	2.36
spiro-OMeTAD	8.15	0.79	62	10112	110	3.94

Tableau III-7 : comparatif des paramètres photovoltaïques des cellules DSSC contenant le HTMs vm-2 et le spiro-OMeTAD

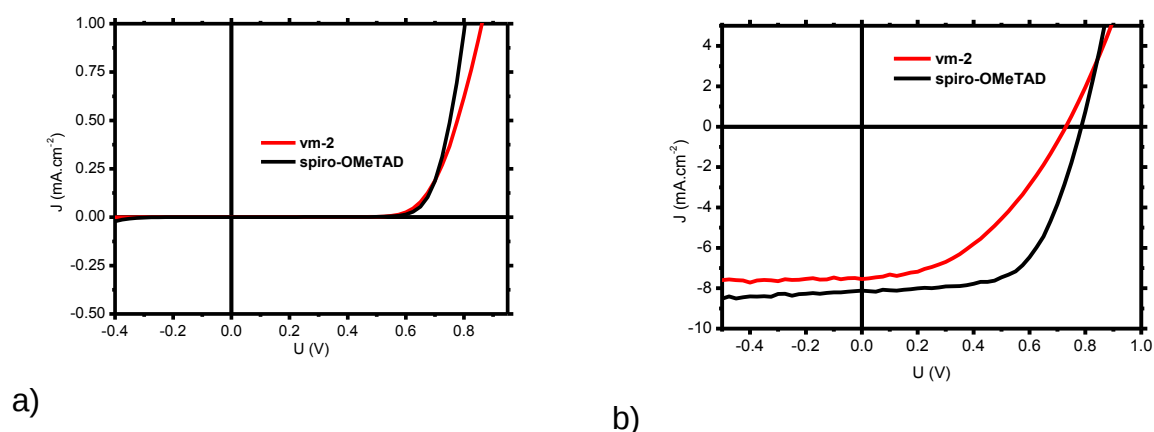


Figure III-11 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le vm-2 (rouge) ou le spiro-OMeTAD (noir).

En résumé le verre moléculaire vm-2 possède des propriétés intéressantes en tant que HTM bien que les performances obtenues avec ce matériau restent inférieures à celle du spiro-OMeTAD. Il est important de noter que ces performances sont préliminaires et que des optimisations peuvent être possibles. Il serait intéressant d'établir les conditions optimales d'utilisation de ce nouveau matériau dans les dispositifs DSSC (concentration du HTM, proportions des additifs, épaisseur du TiO_2 mésoporeux...).

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons établi un concept de synthèse de verres moléculaires à partir d'un synthon carbazole que nous avons caractérisé en détail. Ce concept présente plusieurs avantages. Il permet l'accès rapide à des matériaux de structures chimiques variées. En effet, à partir du synthon et d'une unité centrale disponible, un verre moléculaire de structure complexe peut être synthétisé en une seule étape. Le deuxième avantage de ce concept réside dans les nombreuses possibilités de réaction de l'amine secondaire en position 9 du carbazole avec différents types d'unité centrale. Cela permet de concevoir une large palette de matériaux dont les propriétés peuvent être modifiées selon le choix des unités centrales comme nous avons pu le voir tout au long de ce chapitre. Ce concept ouvre ainsi la voie à l'élaboration à façon d'une multitude de HTMs efficaces pour les DSSC solides. Dans ce travail, des rendements de conversion photovoltaïque en combinaison avec le colorant **D102** allant de 1.3% à plus de 2.3% sans optimisation spécifique des conditions de fabrication des dispositifs ont été obtenues.

Ce résultat valide l'idée selon laquelle l'utilisation du synthon carbazole permettant le design à façon de structures chimiques complexes (cf. Introduction du chapitre) génère des verres moléculaires dont les DSSC solides résultantes posséderont de forts rendements. Par ailleurs, nous avons montré que le choix de l'unité centrale a un effet non négligeable sur les performances des dispositifs. Un groupement diphenyle (comme dans le cas du **vm-2** par exemple) semble être favorable pour les propriétés de transport de charges alors que celle du **vm-4** (comportant une chaîne oligoéther) s'est révélée efficace pour réduire les recombinaisons interfaciales. Cela montre que la voie la plus efficace pour optimiser les HTMs, du point de vue matériau, est d'aller vers des fonctionnalités qui améliorent la qualité d'interface HTM/TiO₂ sensibilisé afin de réduire les recombinaisons interfaciales tout en gardant des mobilités de charges importantes.

D. Références

- ¹. Zhang, Q.; Chen, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14*, 895.
- ². Kundu, P.; Justin T., K. R.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 445.
- ³. Louie, J.; Hartwig, J. F. *Tetrahedron Letters* **1995**, *36*, 3609.
- ⁴. Liu, H.; Cheng, G.; Hu, D.; Shen, F.; Lv, Y.; Sun, G.; Yang, B.; Lu, P.; Ma, Y. *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 2830.
- ⁵. KyzioL, J. B.; Lyzniak, A. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3017.
- ⁶. Diep, V.; Dannenberg, J. J.; Franck, R. W. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 7907.
- ⁷. Estrada, L. A.; Neckers, D. C. *Organic Letters* **2011**, *13*, 3304.
- ⁸. Elchert, B.; Li, J.; Wang, J.; Hui, Y.; Rai, R.; Ptak, R.; Ward, P.; Takemoto, J. Y.; Bensaci, M.; Chang, C.-W. T. *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 1513.
- ⁹. Tucker, S. H. *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 546–553.
- ¹⁰. Hameurlaine, A.; Dehaen, W. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 957.
- ¹¹. Yamamoto, T.; Nishiyama, M.; Koie, Y. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 2367.
- ¹². Haddach, A. A.; Kelleman, A.; Deaton-Rewolinski, M. V. *Tetrahedron letters* **2002**, *43*, 399.
- ¹³ Shirota, Y.; Kobata, T.; Noma, N. *Chem. Lett.*, **1989**, 1145
- ¹⁴ Higuchi, A.; Inada, H.; Kobata, T.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1991**, *3*, 549.
- ¹⁵ Ishikawa, W.; Noguchi, K.; Kuwabara, Y.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1993**, *5*, 559.
- ¹⁶ Shirota, Y.; Kuwabara, Y.; Inada, H.; Wakimoto, T.; Nakada, H.; Yonemoto, Y.; Kawami, S.; Imai, K. *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 807.
- ¹⁷ Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 75.
- ¹⁸. Strohmriegl, P.; Grazulevicius, J. V. *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1439–1452.
- ¹⁹. Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical reviews* **2007**, *107*, 953.
- ²⁰. Bach, U.; Lupo, D.; Comte, P.; Moser, J. E.; Weissörtel, F.; Salbeck, J.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Nature* **1998**, *395*, 583.
- ²¹. Leijtens, T.; Ding, I.-K.; Giovenzana, T.; Bloking, J. T.; McGehee, M. D.; Sellinger, A. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1455.

-
- ²². Anémian, R.; Morel, Y.; Baldeck, P. L.; Paci, B.; Kretsch, K.; Nunzi, J.-M.; Andraud, C. *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 2157.
- ²³. Yuen, M.-Y.; Kui, S. C. F.; Low, K.-H.; Kwok, C.-C.; Chui, S. S.-Y.; Ma, C.-W.; Zhu, N.; Che, C.-M. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*, 14131.
- ²⁴. Park, T.; Haque, S. A.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *Chemical Communications* **2003**, 2878.
- ²⁵. Schmidt, F.; Rosnizeck, I. C.; Spoerner, M.; Kalbitzer, H. R.; König, B. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *365*, 38.
- ²⁶ Wong, M. S.; Xia, P. F.; Lo, P. K.; Sun, X. H.; Wong, W. Y.; Shuang, S. *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 940
- ²⁷. Matoliukstyte, A.; Grazulevicius, J. V.; Reina, J. A.; Jankauskas, V.; Montrimas, E. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *98*, 324.
- ²⁸ Morlat, S.; Gardette, J.-L. *Polymer* **2001**, *42*, 6071.
- ²⁹ Morlat, S.; Gardette, J.-L. *Polymer* **2003**, *44*, 7891.
- ³⁰ Bonesi, S. M.; Erra-Balsells, R. *Journal of luminescence* **2001**, *93*, 51.
- ³¹ (Wei, Z.; Xu, J.; Nie, G.; Du, Y.; Pu, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *589*, 112.
- ³² He, J.; Liu, H.; Dai, Y.; Ou, X.; Wang, J.; Tao, S.; Zhang, X.; Wang, P.; Ma, D. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 6761.
- ³³ Martinson, A. B. F.; McGarrah, J. E.; Parpia, M. O. K.; Hupp, J. T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 4655.
- ³⁴ Yuan, Z. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2014**, *56*, 160.
- ³⁵ . Karthikeyan, C. S.; Thelakkat, M. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 635.
- ³⁶ Ding, I.-K.; Tétreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2431.
- ³⁷ Haque, S. A.; Park, T.; Xu, C.; Koops, S.; Schulte, N.; Potter, R. J.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 435.
- ³⁸ Bach, U. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE: Lausanne, 2000.

IV. Verres moléculaires à cœur arylamine

Ce chapitre est consacré aux verres moléculaires à base de *9-phénylcarbazoles* et possédant un cœur triarylamine correspondant à une architecture en étoile. Les structures chimiques des trois molécules étudiées dans le chapitre sont présentées sur le schéma IV-1.

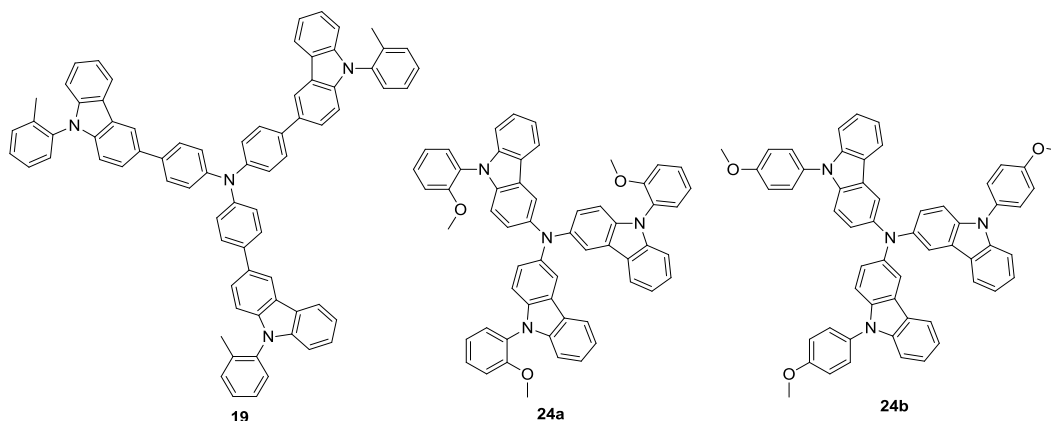


Schéma IV-1 : structures chimiques des trois matériaux destinés à être utilisés comme HTM dans un DSSC solide en combinaison avec le colorant D102

L'utilisation de triarylamines pour concevoir des verres moléculaires dans une architecture en étoile est une stratégie largement utilisée^{1,2,3,4,5}. De tels matériaux possèdent en général de bonnes propriétés de vitrification^{2,6}. En effet la tendance à la cristallisation est réduite du fait de la disposition en « pale d'hélice » qui place les trois substituants de façon non coplanaire diminuant ainsi les interactions intermoléculaires (π -stacking). Toutefois, le fait d'avoir une structure tridimensionnelle ne suffit pas à garantir l'obtention d'un verre moléculaire. Le *1,3,5-tris(diphenylamino)benzene* (TDAB) par exemple, possède une structure non plane mais cristallise même après une trempe rapide à partir d'une solution de la molécule⁷. C'est pourquoi notre démarche consistera à ajouter sur le cœur triarylamine déjà tridimensionnel des groupements volumineux comme les dérivés du *9-arylcarbazole* afin de garantir les propriétés de verre moléculaire. Le schéma IV-2 et le tableau IV-1 présentent les structures des verres moléculaires à base de triarylamine et leurs températures de transition vitreuse (T_g).

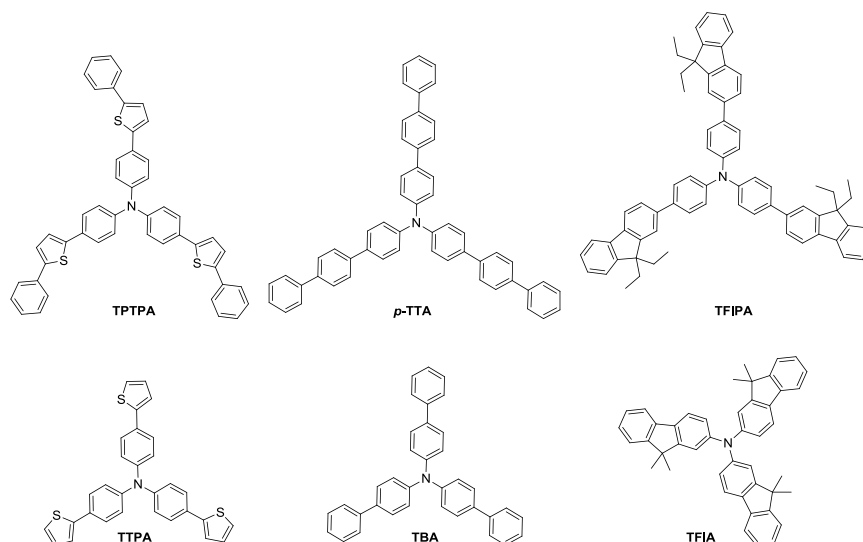


Schéma IV-2 : structures chimiques des différents verres moléculaires à cœur arylamine

	TPTPA	TTPA	p-TTA	TBA	TFIPA	TFIA
T_g (°C)	83	70	132	76	118	165

Tableau IV-1 : verres moléculaires ayant des structures proches des matériaux étudiés dans ce chapitre et leurs températures de transition vitreuse

Après une brève présentation de la synthèse des matériaux, leurs caractérisations thermiques, électrochimiques, optiques seront ensuite détaillées. En poursuivant toujours l'objectif d'établir des relations structures/ propriétés, les différentes caractéristiques observées pour ces matériaux ainsi que les résultats obtenus en dispositifs DSSC solides seront discutés selon les variations structurelles entre les molécules.

A. Synthèse des verres moléculaires

Les synthèses du matériau **19** ainsi que les molécules **24a** et **24b** sont présentées respectivement sur les schémas IV-3 et IV-4. Ces synthèses ont été réalisées par nos collaborateurs de l'Université Technologique de Kaunas. La molécule **19** se compose d'un cœur triphénylamine substitué en *para* par trois groupements carbazolyles. Quant aux composés **24a** et **24b**, ils possèdent un atome d'azote central qui est directement substitué par trois groupements carbazolyles.

La synthèse de la molécule **19** se fait en cinq étapes dont le point essentiel est la formation des liaisons C-C entre le cœur triphénylamine et les unités carbazolyles. Notons que la synthèse de molécules ayant une structure proche de celle du composé **19** est décrite dans la littérature². La stratégie adoptée consiste à ioder le cœur triphénylamine en utilisant la méthode d'iodation présentée dans les deux précédents chapitres pour obtenir le composé **15**⁸. Le bras carbazolyle a été préparé à partir du carbazole en trois étapes avec un rendement global de 27% dont la première consiste en la bromation du carbazole en position 3 en présence du dibrome pour obtenir le composé **16**². Dans le but de réduire les interactions de type pi-stacking et ainsi augmenter la solubilité de la molécule finale, le composé **16** a été fonctionnalisé en position 9 par le *m*-méthylphényle pour donner le composé **17**⁹. La position bromée du composé **17** a ensuite été transformée en ester boronique pour obtenir le composé **18**² qui est ensuite engagé dans un couplage C-C de type Suzuki avec le cœur iodé **15** pour obtenir la molécule finale **19** avec un rendement de 25%¹⁰.

La synthèse des molécules **24a** ou **24b** se fait en partant de la même unité carbazole portant préalablement en position 9 respectivement l'*o*-méthoxyphényle ou le *p*-méthoxyphényle. Ces derniers sont alors fonctionnalisés en position 3 soit par une fonction amine (**23**)¹¹ ou un iode (**21**)¹². Ces dérivés iodés et aminés du carbazole sont ensuite engagés dans un couplage C-N de type Ullmann pour obtenir les composés **24**¹³ avec un rendement de 20%. Les composés finaux **24a** et **24b** diffèrent uniquement par la position du groupement méthoxy sur le phényle greffé en position 9 des carbazoles. Ce paramètre structural sera étudié et comparé par la suite afin de déterminer la position la plus adéquate pour la fonction méthoxy, permettant d'obtenir les HTMs avec les propriétés optimales.

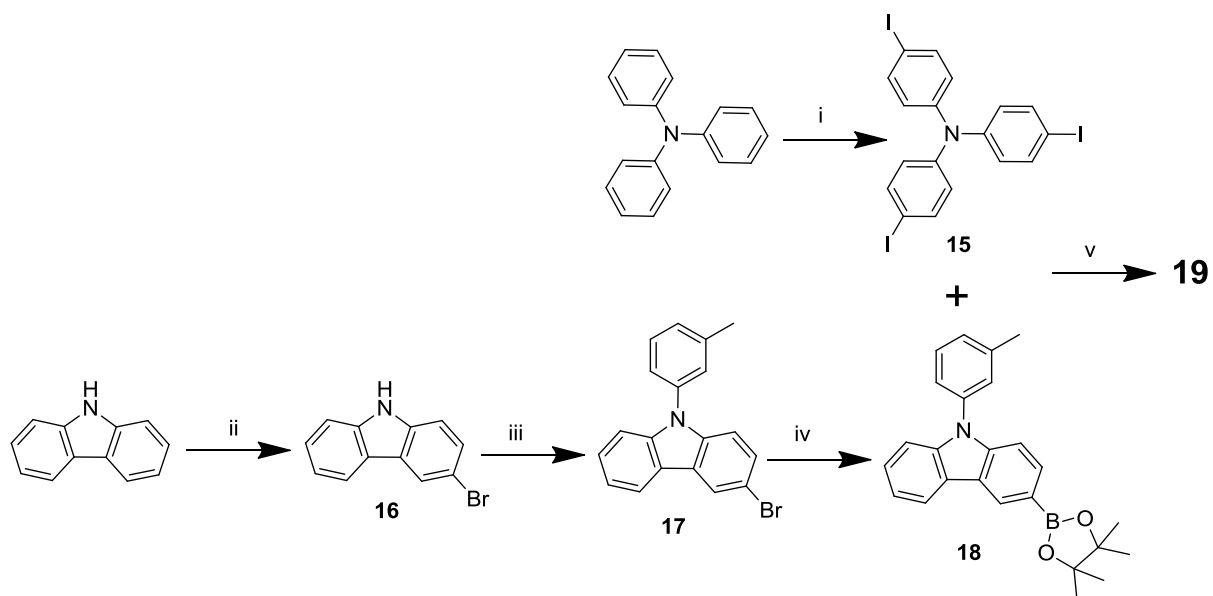


Schéma IV-3 : synthèse du matériau 19, (i) KI, KIO₃, AcOH, 85°C (ii) Br₂, pyridine, 0°C, 2h (iii) 1-iodo-3-méthylbenzène, trans-1,2-diaminocyclohexane, CuI, dioxane, toluène, K₃PO₄, 110°C, 42 h (iv) n-BuLi, THF, 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane, -78°C, 12 h (v) P(o-tol)₃, Pd(OAc)₂, toluène, 2N K₂CO₃, PTC, 90°C, 16 h.

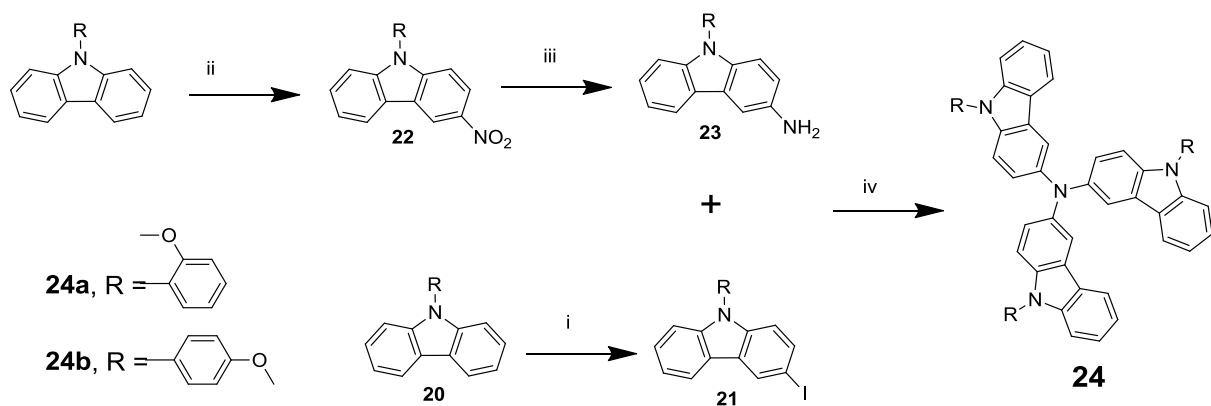


Schéma IV-4 : synthèse des matériaux 24a et 24b, (i) KI, KIO₃, AcOH, 85°C (ii) AcOH, HNO₃, 4h (iii) SnCl₂, AcOH, HCl, 24h (iv) K₂CO₃, Cu, éther couronne 18-6, o-dichlorobenzène, 180°C, 24h.

B. Caractérisations physico-chimiques des verres moléculaires

1. Effet du cœur arylamine et de la position des méthoxy sur la solubilité

D'une manière qualitative, les trois molécules sont solubles dans les solvants usuels (le THF, le dichlorométhane, le chloroforme, l'O-dichlorobenzène, le chlorobenzène, toluène, l'acétone...). Cependant la molécule **19** semble avoir une solubilité plus importante que le couple de composés **24a** et **24b**.

Cette différence a été observée en particulier dans le chlorobenzène qui est le solvant du dépôt des HTMs et pour une concentration de 200 mg/mL. En effet, à cette concentration le composé **19** présente une solubilité totale à température ambiante (dans le chlorobenzène) alors que les deux autres molécules ne sont solubles qu'après un chauffage à 120°C. De plus, entre les molécules **24a** et **24b**, la première présente une plus grande difficulté de solubilité. Bien que la molécule **19** et les deux composés **24a** et **24b** ne présentent pas tout à fait la même structure ; il convient de remarquer que ces trois composés contiennent tous des groupements *9-arylcarbazolyles*. Ces groupements étant fixés sur les positions *para* du cœur triphénylamine (TPA) dans le cas de la molécule **19** alors qu'ils sont directement greffés sur l'atome d'azote central pour les matériaux **24a** et **24b**. Le cœur TPA favorise donc la solubilité par rapport à un cœur azote. Notons aussi que la position des groupements méthoxy des *9-arylcarbazolyles* induit également un effet sur la solubilité. En effet, lors du dépôt des HTMs par spin coating, nous avons observé un début de précipitation pour la molécule **24a** pendant l'étape d'attente pour permettre l'infiltration des pores du TiO₂ sensibilisé. Dans le cas du HTM **24b** ce phénomène n'a pas été observé. Cela indique que la position *para* semble plus favorable pour la solubilité dans le chlorobenzène. Ce résultat coïncide avec ceux obtenus dans le chapitre II (cf. §-B-1).

2. Propriétés thermiques

Les thermogrammes de la figure IV-1 correspondent aux mesures DSC et ATG effectuées sur les molécules. D'après le thermogramme relatif aux mesures DSC de la molécule **19** (cf. figure IV-1 a), lors du premier chauffage, nous observons une transition vitreuse à 153°C. Le refroidissement suite au premier balayage n'indique aucune cristallisation dans la gamme de mesure considérée (entre 20°C et

300°C), décrivant un comportement de verre moléculaire. En ce qui concerne le matériau **24b** (cf. figure IV-1 b), lors de la première montée en température nous observons un pic endothermique à 262°C correspondant à la fusion de ce composé mais aucune cristallisation lors du refroidissement. Lors d'un deuxième chauffage nous observons une transition vitreuse à 164°C et la disparition du pic de fusion décrit lors du premier balayage en température. Nous avons par conséquent des propriétés de verre moléculaire pour le matériau **24b**. Un comportement similaire a été observé pour la molécule **24a** avec des températures de fusion et de transition vitreuse respectivement à 308°C et 175°C. Notons que la molécule **19** a été obtenue dans un état amorphe après synthèse car aucun phénomène de fusion n'a été détecté lors de la première montée en température (contrairement au couple de composés **24a** et **24b**). Les températures de transition vitreuse des trois matériaux (Tableau IV-2) sont élevées (au-dessus des 150°C), ce qui est largement supérieur à celle du spiro-OMeTAD (120°C)¹⁴.

L'utilisation d'un atome d'azote central semble apporter plus de rigidité aux composés **24a** et **24b** en comparaison à la molécule **19** qui comporte un cœur TPA. En effet, nous observons jusqu'à 22°C de différence entre les températures de transition vitreuse des composés **19** et **24a** (153°C et 175°C respectivement), bien que la molécule **19** possède une masse molaire supérieure (1011 g.mol⁻¹ contre 831 g.mol⁻¹ pour **24a**). Cette même tendance est observée pour des structures ayant les mêmes unités centrales que nos matériaux. C'est le cas des verres moléculaires **TFIA** et **TFIPA** du schéma IV-2 dont le premier possède un cœur constitué d'un atome d'azote et le second un cœur TPA pour lesquels un écart de plus 40°C est observé entre leurs T_g.

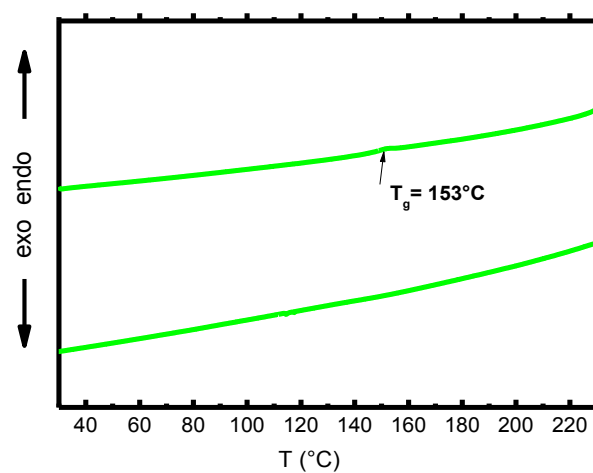
Le thermogramme c) de la figure IV-1 présente les mesures ATG de la molécule **19**. D'après ce thermogramme, la température de dégradation T_d est de 562°C. Cette valeur est très élevée et largement supérieure à celles obtenues pour les molécules **24a** et **24b**. En effet, la présence d'un cœur TPA ayant une température de dégradation de 202°C¹⁵ semble augmenter la stabilité thermique du matériau **19**. Des structures en étoile à cœur triphénylamine et incorporant des unités carbazole ont été décrites dans la littérature avec des valeurs de T_d de l'ordre de 420-440 °C¹⁶.

Les molécules **24a** et **24b** possèdent des T_d respectives de 490°C et 480°C. La position des groupements méthoxy n'a que peu d'effet sur la stabilité thermique

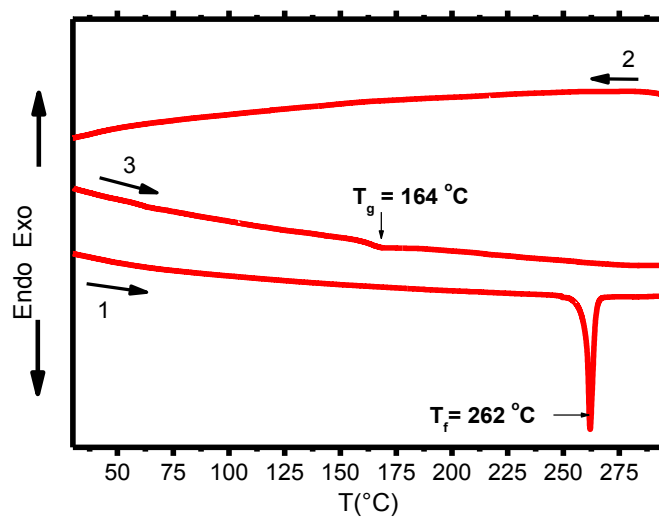
en accord avec les résultats observés du chapitre II. La différence la plus notable vient de leurs températures de fusion qui présentent un écart de plus de 40°C avec 308°C pour le **24a** et 262°C pour le **24b**. Le fait d’avoir une température de fusion plus élevée pour la molécule **24a** indique que l’énergie de cohésion est plus importante et donc que les interactions intermoléculaires sont plus fortes dans ce composé.

	T _f	T _g (°C)	T _d (°C)
19		153	562
24a	308*	175	480
24b	262*	164	490

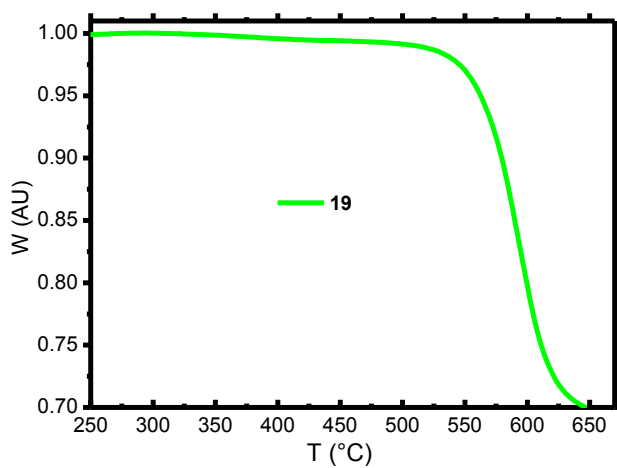
Tableau IV-2 : Récapitulatif des températures de fusion de transitions vitreuses (T_g) et de dégradation thermique (T_d) des trois matériaux. Les températures de dégradation thermiques sont prises à 5% de perte de masse. * observé au premier balayage en température uniquement



a)



b)



c)

Figure IV-1 : Thermogrammes DSC des matériaux 19 (a) et 24b (b), balayage à 10°C/min sous atmosphère d'Azote. (c) Thermogramme ATG du matériau 19, balayage à 10°C/min sous atmosphère d'Azote.

3. Propriétés optiques

Les spectres d'absorption des trois HTMs et celui du colorant **D102** ont été mesurés dans les mêmes conditions que les chapitres précédents. Le tableau IV-3 récapitule les longueurs d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\max}$) des trois HTMs et du colorant **D102**.

Les spectres d'absorption des trois molécules présentent trois bandes principales d'absorptions caractéristiques des carbazoles et discutés dans les chapitres précédents. Les $\lambda_{\max}$ relatifs aux composés **19** se situent à 240, 275 et 347 nm. Quant au couple de matériaux **24a** et **24b**, leurs spectres d'absorption sont très similaires avec des $\lambda_{\max}$ très proches : 230 nm, 322 nm et 374 nm pour le composé **24a**. En ce qui concerne les deux composés **24a** et **24b** qui ne diffèrent que par la position de leurs groupements méthoxy, aucun effet notable de cette position n'a été observé sur les propriétés d'absorption mesurées ni sur les gaps optiques.

Les trois HTMs n'exercent pas d'écran à l'absorption du colorant **D102** car ils absorbent dans une autre gamme de longueurs d'onde, ils sont donc compatibles avec le **D102** en termes d'absorption.

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_{g,opt}$ (eV)
19	240, 275 , 347	3.15
24a	230, 322 , 374	2.76
24b	230, 322 , 375	2.76
D102	368, 501	

Tableau IV-3 : récapitulatif des longueurs d'onde maximales d'absorption des 3 HTMs et du colorant **D102**

4. Propriétés électrochimiques

La figure IV-2 présente les mesures de voltammétrie cyclique réalisées sur les verres moléculaires en solution (NEt_4BF_4 dans CH_3CN ou CH_2Cl_2) (cf. Partie expérimentale). D'après ces voltamogrammes, les trois verres moléculaires présentent des comportements électrochimiques quasi-réversibles à savoir l'existence d'une vague d'oxydation pendant le balayage anodique et d'une vague de réduction associée lors du balayage cathodique. Nous attribuons le

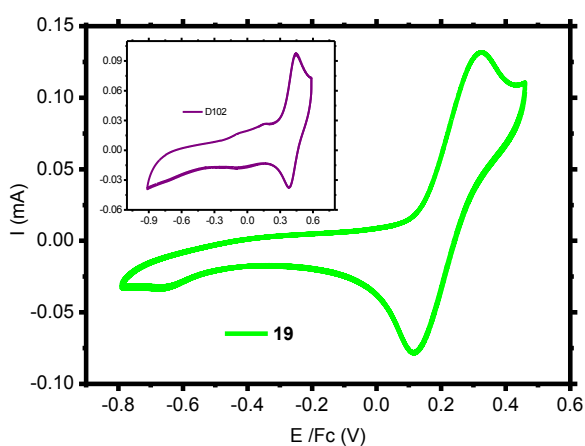
premier système redox à la formation du radical cation probablement sur l'azote central. Cette hypothèse est proposée sachant que les radicaux cations de carbazole monosubstitués (en position 3) mènent généralement à un couplage sur la position 6 libre qui conduit à une dimérisation (biscarbazole). Cette dimérisation est alors visualisée par l'apparition d'un nouveau système redox de biscarbazole à des potentiels inférieurs à celui du monomère. Comme nous n'observons pas ce phénomène lors de l'étude voltampérométrique, nous suggérons que le phénomène d'oxydation observé correspond à celui des centres arylamines. Des études de modélisation décrites dans la littérature sur des molécules à cœur triphénylamine fonctionnalisées par des dérivés thiénothiophènes montrent que le niveau énergétique de la HOMO est localisé sur cette partie centrale de la molécule, confirmant ainsi notre hypothèse¹⁷.

Notons que deux systèmes redox sont généralement observés pour les dérivés d'arylamines¹⁸ mais ce deuxième système n'est pas enregistré dans notre cas car le balayage en potentiel a été effectué sur une fenêtre plus réduite. Nous avons pour le premier système redox, des écarts entre les potentiels de pics anodiques et cathodiques évalués à 210 mV et 80 mV respectivement pour le composé **19** et le couple de matériaux **24a** et **24b**. Cela confirme le caractère quasi-réversible de ces systèmes comme dans les chapitres précédents. Nous avons estimé grâce aux potentiels d'oxydation (*cf.* § II-B-4), des niveaux énergétiques des HOMO à - 4.96 eV, - 4.98 eV et - 5.01 eV respectivement pour **24a**, **24b** et **19** (Tableau IV-4). Les niveaux énergétiques HOMO des trois HTMs étant au-dessus de celui du colorant **D102** (- 5.21 eV), cela indique qu'ils sont en mesure de régénérer le colorant photo-oxydé par un transfert électronique de leurs niveaux HOMO vers celui du colorant. Nous avons pour les trois HTMs un $\Delta G_{(\text{dye-HTM})} \sim 0.2$ eV. Cette valeur est plus faible que les 0.3 eV trouvée par Haque et *al.*¹⁹ qui a permis une efficacité de régénération dépassant les 85% pour un HTM dérivé de la TPD combiné au colorant complexe de Ru **N3**. Néanmoins, la valeur de $\Delta G_{(\text{dye-HTM})}$ obtenue pour nos matériaux indique clairement que la régénération du colorant **D102** sera favorable du point de vue thermodynamique. Notons par ailleurs que les valeurs des HOMO obtenues sont très proches de celle du Spiro-OMeTAD. Ce paramètre ne sera donc pas le facteur limitant des performances des cellules DSSC. Par ailleurs, la tension en circuit ouvert (V_{OC}) étant limitée par la différence entre le niveau de Fermi du TiO_2 et le niveau énergétique HOMO du HTM, la faible différence entre les niveaux HOMO

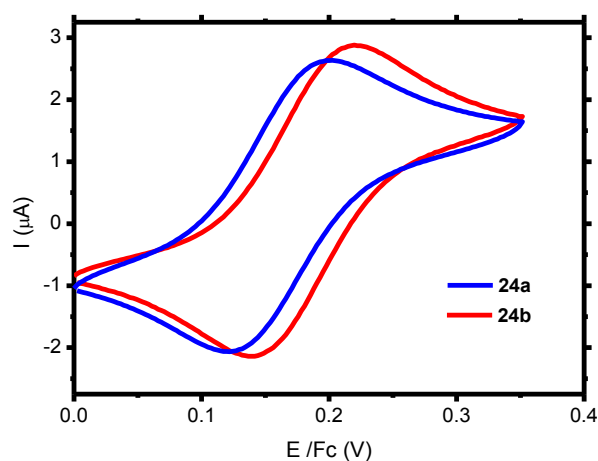
des matériaux **24a** et **24b** devrait se traduire à priori par des V_{OC} proches pour ces deux HTMs et proches de celle obtenu avec le spiro-OMeTAD.

	E_{ox} (mV)	E_{red} (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	E_{HOMO} (eV)
19	320	110	215	-5.01
24a	200	120	160	-4.96
24b	220	140	180	-4.98

Tableau IV-4 : les potentiels d'oxydation et les valeurs des niveaux énergétiques des HOMO des trois HTMs



a)



b)

Figure IV-2 : (a) voltamogrammes à 50 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution de verre moléculaire 19 et du D102 (insert) à 10^{-3} M dans une solution de $N(Et)_4BF_4$ à 0.1 M dans l'acétonitrile (D102) ou dans le DCM (19). (b) voltamogrammes à 20 mV/s sur électrode de Pt (diamètre 1 cm) d'une solution de verres moléculaires 24a et 24b à 10^{-3} M dans une solution de $N(Bu)_4ClO_4$ à 0.1 M dans le dichlorométhane.

En résumé, les différentes caractérisations ont permis de montrer que les molécules synthétisées possèdent des propriétés adaptées à l'utilisation comme HTMs des DSSC. Les études thermiques ont montré que les trois matériaux sont des verres moléculaires avec une température de transition vitreuse au-dessus de 150°C et des températures de dégradation dépassant les 450°C, ce qui indique une bonne propriété de verre moléculaire et une excellente stabilité thermique. Les caractérisations optiques montrent que les trois verres moléculaires ne font pas écran à l'absorption du colorant **D102**. Nous avons montré grâce aux caractérisations électrochimiques que les niveaux énergétiques des trois verres moléculaires sont compatibles avec ceux du colorant **D102**. Cependant le couple de matériaux **24a** et **24b** possède une solubilité limitée à température ambiante dans le chlorobenzène.

C. Utilisation des matériaux comme HTM pour les DSSC

Les conditions de fabrication des dispositifs DSSC utilisant les trois matériaux sont quasi-identiques à celles décrites dans les deux chapitres précédents à l'exception du chauffage à 120°C nécessaire à la solubilisation des HTMs **24a** et **24b** dans le chlorobenzène à 200mg/mL. Ce point sera discuté en détails plus loin dans cette partie. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV-5 et la figure IV-3. Les densités de courant de court-circuit (J_{sc}) obtenues sont de 1.96 mA.cm⁻², 1.57 mA.cm⁻² et 8.85 mA.cm⁻² respectivement avec les HTMs **19**, **24a** et **24b**. Les valeurs des tensions de circuit ouvert (V_{oc}) obtenues avec les HTMs **19**, **24a** et **24b** sont respectivement 0.85V, 0.73V et 0.74V. Les facteurs de formes (FF) obtenus sont de 38%, 30% et 34% et les rendements de conversion photovoltaïque obtenus sont 0.62%, 0.30% et 2.23% respectivement pour les dispositifs utilisant **19**, **24a** et **24b**. Ces résultats montrent que les verres moléculaires en étoiles peuvent être des HTMs performants pour les DSSC bien qu'il existe une certaine disparité entre les performances. Ces différences seront discutées dans le paragraphe suivant.

1. Effet des unités centrales TPA ou atome d'azote

Les dispositifs utilisant les trois matériaux présentent clairement des paramètres photovoltaïques très différents les uns des autres (cf. tableau IV-5 et figure IV-3). Les courbes J-V dans l'obscurité montrent des caractéristiques de diode avec des tensions de seuil de 0.7V, 0.5V et 0.4V respectivement avec les HTMs **19**, **24a** et **24b**. Sous illumination, nous observons des effets photovoltaïques avec des écarts importants entre les valeurs des densités courants de court-circuit. Au niveau des HTMs, plusieurs raisons peuvent expliquer ces écarts : les propriétés de transport de charges, le taux de remplissage, les recombinaisons à l'interface TiO₂ sensibilisé/HTMs...Le dispositif contenant le matériau **24b** présente la plus faible valeur de la résistance série (266Ω) alors que les cellules qui utilisent les verres moléculaires **19** et **24a** possèdent des résistances série (R_s) de 1025Ω et 2296Ω respectivement. Ces valeurs de R_s indiquent une résistivité plus importante pour les couches contenant les HTMs **24a** et **19**. Notons que cette tendance semble en accord avec les valeurs des tensions de seuil car le HTM **24b** dont le dispositif associé présente la plus faible valeur de tension de seuil semble avoir les meilleures propriétés de transport de charges. Cependant, une

augmentation de la R_s peut également être la conséquence d'un faible remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé²⁰. Cela indiquerait que les matériaux **24a** et **19** possèdent un remplissage insuffisant des pores du TiO_2 sensibilisé. Dans le cas du HTM **24a**, ce comportement pourrait être expliqué par la difficulté à le solubiliser dans le chlorobenzène même à 120°C ; nous reviendrons en détails sur ce point dans un autre paragraphe. Quant au verre moléculaire **19**, notre hypothèse pour expliquer un remplissage insuffisant des pores du TiO_2 sensibilisé (comme dans le chapitre II, § C-1) est l'absence de groupement méthoxy sur la molécule. En effet, comme discuté dans les chapitres précédents et décrit dans la littérature des effets bénéfiques des groupements méthoxy sur les propriétés des HTMs ont été mises en évidence^{21,22,23}. Le dispositif contenant le HTM **19** présente une résistance shunt de 5772Ω légèrement plus élevée que celle obtenue avec le HTM **24b** (5260Ω) mais plus de deux fois celle de la cellule fabriquée avec le HTM **24a**. Les pertes par recombinaison semblent donc être plus importantes pour le dispositif contenant le HTM **24a**. Nous les attribuons à des phénomènes de recristallisation lors du dépôt à chaud de la solution qui défavoriserait une bonne qualité d'interface. Les valeurs des facteurs de formes (FF) obtenues semblent en accord avec cette tendance (faible remplissage et/ou cristallisation) car nous avons obtenu respectivement 38%, 30% et 34% respectivement avec **19**, **24a** et **24b**. Ces valeurs de FF sont assez limitées en comparaison des résultats obtenus dans les chapitres précédents où les FF dépassent les 40% pour la plupart des HTMs. Par ailleurs les valeurs des V_{oc} obtenues avec les HTMs **24a** et **24b** sont très proches (0.73V et 0.74V respectivement) du fait des niveaux HOMO quasi-identiques des deux matériaux. Cependant, le verre moléculaire **19** qui possède un niveau HOMO un peu plus bas que les deux premiers HTMs présente une V_{oc} légèrement supérieure. Ces résultats concordent avec les mesures électrochimiques (cf. § B-4).

En résumé, le HTM **19** du fait de sa structure plus flexible grâce à la présence du cœur TPA possède une meilleure solubilité. Cela permet à ce matériau d'être moins sujet à la cristallisation ce qui tend à limiter les recombinaisons interfaciales. Nous avons donc obtenu le FF le plus élevé avec ce matériau. Cependant l'absence des groupements méthoxy semble défavorable pour son remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé d'où la forte valeur de la R_s et la faible valeur de la J_{sc} . Quant aux deux autres matériaux (**24a** et **24b**), ils possèdent des groupements méthoxy qui semblent favorables pour le remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé. Cependant

leurs solubilités limitées dans le chlorobenzène les rendent plus sujet à la cristallisation ce qui peut augmenter les recombinaisons par la présence des joints de grains qui agissent comme des pièges lors du transit des charges photogénérées²⁴.

2. Effet de la position des groupements méthoxy

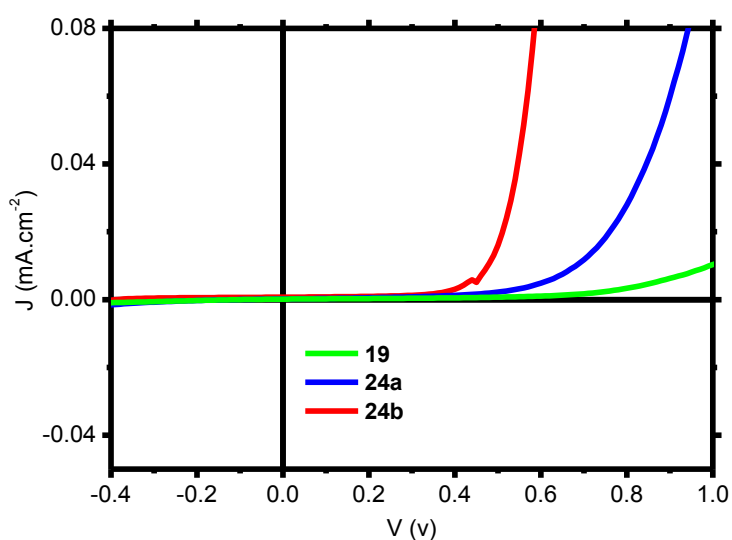
Les matériaux **24a** et **24b** ne diffèrent que par la position des groupements méthoxy de l'aryle des bras carbazolyles (Schéma IV-1).

L'une des grandes différences entre les deux HTMs est la valeur de la J_{sc} de la cellule contenant le **24b** qui est plus de 5 fois supérieure à celle obtenue pour l'analogue **24a**. Cela montre que la position des méthoxy a un effet important sur les performances des verres moléculaires en tant que HTMs des DSSC. Ces effets concernent particulièrement la solubilité dans le chlorobenzène. En effet, si ce couple de matériaux (**24a** et **24b**) présente une solubilité limitée dans le chlorobenzène ; cette solubilité semble encore plus faible pour la molécule **24a** car même après un chauffage à 120°C, ce dernier semble précipiter lors du dépôt par spin coating. Notons que cela n'a pas été observé pour l'analogue **24b**. Cette mauvaise solubilité du **24a** (même à chaud) n'est pas favorable pour un remplissage optimal des pores car cela entraîne des phénomènes de cristallisation. Cela augmente également la recombinaison des charges²⁴.

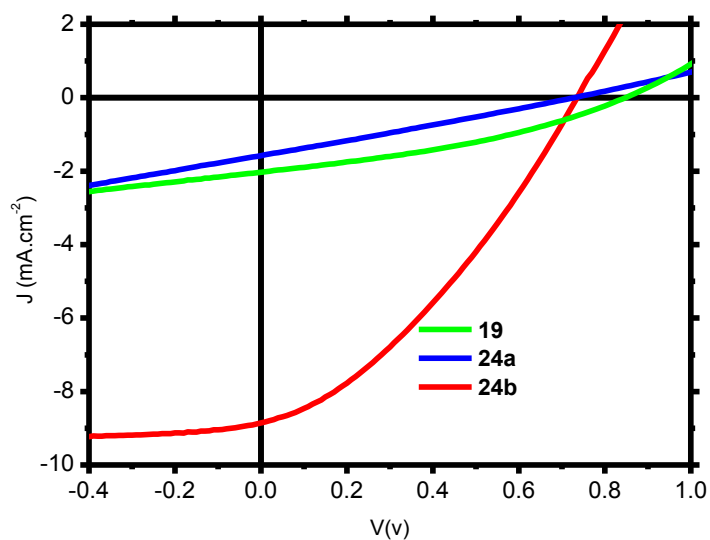
En résumé, cette étude a montré clairement que la position des groupements méthoxy joue un rôle important sur les propriétés des HTMs en étoile et la position *para* apparaît comme la plus adaptée en comparaison avec l'*ortho*. Des résultats similaires ont été observés au chapitre II (cf. § C-3) avec les HTMs **8** et **9**.

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_{sh} (Ω)	R_s (Ω)	η (%)
19	1.96	0.85	38	5772	1025	0.62
24a	1.57	0.73	30	2113	2296	0.30
24b	8.85	0.74	34	5260	266	2.23

Tableau IV-5 : paramètres photovoltaïques des dispositifs utilisant les HTMs **19**, **24a** et **24b** en combinaison avec le colorant D102



a)



b)

Figure IV-3 : les courbes J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs utilisant les HTMs 19, 24a et 24b en combinaison avec le colorant D102

3. 24b VS. Spiro-OMeTAD

Le tableau IV-6 présente les propriétés du spiro-OMeTAD et du verre moléculaire **24b**.

	T_g (°C)	$E_{\text{(HOMO)}}$ (eV)	λ_{max} (nm)
24b	164	- 4.98	375
Spiro-OMeTAD	121	- 4.95	375

Tableau IV-6 : comparatif des propriétés du verre moléculaire 24b et du spiro-OMeTAD

Les performances des dispositifs (réalisées dans les mêmes conditions et le même jour) sont présentées sur la figure IV-4 et le tableau IV-7. Dans l'obscurité les deux dispositifs présentent des caractéristiques de diode avec des tensions de seuil assez différentes : 0.45V et 0.6V respectivement pour **24b** et spiro-OMeTAD. Cela pourrait indiquer que la couche contenant le HTM **24b** possède une résistivité plus faible que celle de la couche contenant le spiro-OMeTAD. Cependant, la résistance série (R_s) de la cellule du spiro-OMeTAD est de 110 Ω alors que celle obtenue avec le **24b** est deux fois plus élevée (266 Ω). Cette augmentation de la R_s observée avec la cellule contenant le 24b pourrait être la conséquence d'un taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé un peu plus faible ou d'une mauvaise qualité de l'interface TiO₂ sensibilisé/HTM du fait de la mauvaise solubilité de ce verre moléculaire dans le chlorobenzène. La faible valeur de la résistance shunt obtenue avec le **24b** semble aller dans le même sens que les précédentes observations. En effet, un faible taux de remplissage des pores par le 24b ou une mauvaise qualité d'interface avec le TiO₂ sensibilisé peuvent augmenter la recombinaison des charges. Nous avons obtenu par conséquent un facteur de forme (FF) beaucoup plus faible avec le **24b** : 34% contre 62% pour le spiro-OMeTAD. Les tensions de circuit ouvert (V_{oc}) sont quasi similaires pour les deux dispositifs, en accord avec les niveaux HOMO des deux HTMs. Les courants de court-circuit (J_{sc}) obtenus sont également assez proches : 8.15 mA.cm⁻² et 8.85 mA.cm⁻² respectivement avec le spiro-OMeTAD et le **24b**. Cette bonne valeur de J_{sc} pourrait indiquer que le taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé par le **24b**, bien que plus faible que celui du spiro-OMeTAD devrait rester correct. De plus, le **24b** pourrait avoir une meilleure mobilité de charges que le spiro-OMeTAD ce qui fait que les charges arrivent à être extraites en dépit des recombinaisons.

	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_{sh} (Ω)	R_s (Ω)	Rdt. (%)
24b	8.85	0.74	34	5260	266	2.23
spiro-OMeTAD	8.15	0.79	62	10112	110	3.94

Tableau IV-7 : comparatif des paramètres photovoltaïques des cellules DSSC contenant le HTMs **24b** et le spiro-OMeTAD

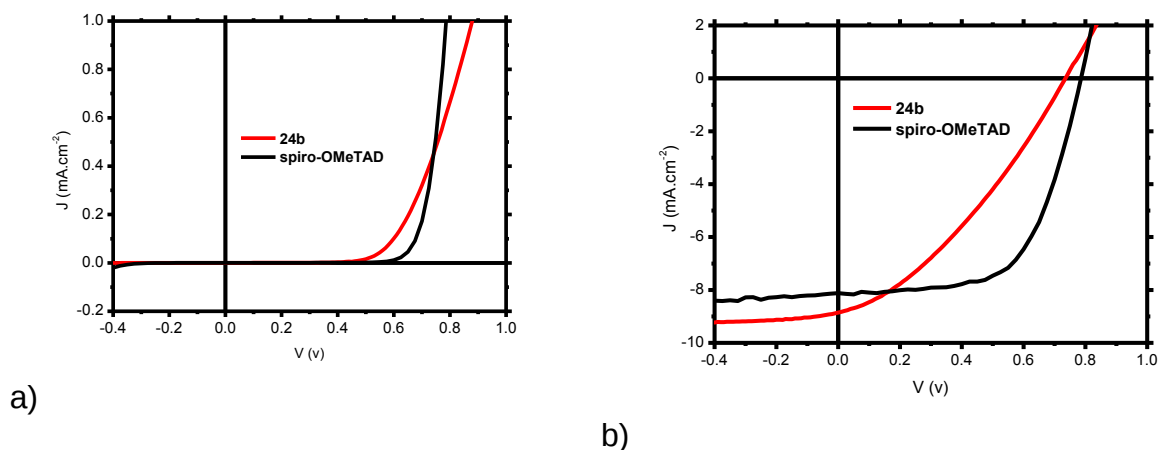


Figure IV-4 : caractéristiques J-V dans l'obscurité (a) et sous illumination (b) des dispositifs DSSC utilisant le 24b (rouge) ou le spiro-OMeTAD (noir).

Pour essayer de mieux comprendre les propriétés photovoltaïques des deux dispositifs, nous avons étudié la cinétique des recombinaisons des charges grâce à la mesure de la décroissance de photo-courant et de photo-tension. Nous avons donné les détails expérimentaux de ces mesures au chapitre (cf. § II-C-5). La figure IV-5 présente la comparaison de l'évolution des temps de recombinaison en fonction de l'intensité lumineuse reçue par les dispositifs (plus l'intensité lumineuse est forte, plus la J_{SC} augmente). D'après la figure IV-5, les deux dispositifs semblent présenter des cinétiques de recombinaison des charges assez différentes car les droites de tendance ont des pentes différentes. En effet, les recombinaisons des charges pour le dispositif du matériau **24b** sont plus lentes que dans le cas du spiro-OMeTAD pour des faibles intensités lumineuses (faibles J_{SC}). Cependant, lorsque l'intensité lumineuse augmente, les recombinaisons deviennent plus rapides pour le dispositif contenant le verre moléculaire **24b**¹³. Cette observation est en accord avec la faible valeur de la R_{SH} obtenue avec ce matériau et par conséquent avec le facteur de forme limité obtenu. L'augmentation des recombinaisons des charges dans le dispositif du **24b** peut s'expliquer par les difficultés de solubilité rencontrées avec ce matériau. En effet, cela pourrait favoriser la présence d'agrégats qui agissent comme des pièges pour les charges en transit dans la couche active. De plus, ces agrégats dégradent la qualité de l'interface TiO_2 sensibilisé/ HTM. En dépit de cette situation la J_{SC} du dispositif contenant le **24b** reste légèrement supérieure à celle du spiro-OMeTAD. Cela semblerait indiquer que le remplissage des pores pour ce HTM reste néanmoins acceptable. De plus, ce matériau pourrait posséder d'excellentes

propriétés de transport de charges en comparaison du spiro-OMeTAD. Tout se passerait comme si le meilleur transport de charge du **24b** permet une extraction efficace des charges aux électrodes en dépit des recombinaisons. Une comparaison des mobilités de charges pour les deux matériaux permettra d'étayer cette hypothèse.

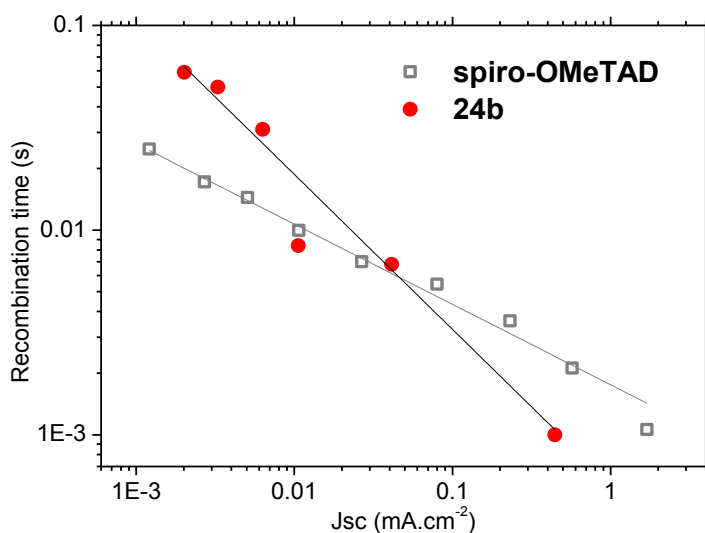


Figure IV-5 : temps de recombinaisons et d'extraction (insert) de charges du HTM 8 (rouge) et du spiro-OMeTAD (noir)

Conclusion du chapitre

En conclusion pour ce chapitre, nous avons montré que les trois verres moléculaires **19**, **24a** et **24b** ayant une structure en étoile, peuvent être utilisés comme HTMs dans les DSSC (en combinaison avec le colorant **D102**). Les variations entre leurs structures chimiques ont joué un rôle important sur leurs propriétés. La présence du cœur TPA est favorable à la solubilité du HTM **19**, en comparaison avec les deux autres HTMs. En ce qui concerne les matériaux **24a** et **24b**, la présence des groupements méthoxy semble bénéfique pour le remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé. Cependant, la position *ortho* des méthoxy est très défavorable à la solubilité du HTM **24a**, cela explique les faibles performances obtenues avec ce matériau. Les bonnes propriétés de transport du couple **24a** et **24b** combinée à l'effet bénéfique des groupements méthoxy en para pourraient expliquer les bonnes valeurs de densité de courant obtenues avec le HTM **24b**. Toutefois, ces HTMs ne sont pas à leurs performances optimales car les valeurs des facteurs de formes restent très limitées (<40%). Des optimisations de la fabrication des dispositifs photovoltaïques sont possibles et l'un des points importants sera la solubilité pour le couple **24a** et **24b**. Il est possible d'envisager l'utilisation d'un autre solvant pour ces matériaux ou la diminution de leurs concentrations dans le chlorobenzène. Des études complémentaires doivent être menées sur ces nouveaux matériaux pour établir d'autres caractéristiques telles que la mobilité des charges, les limites de solubilité (dans le chlorobenzène), le taux de remplissage des pores du TiO₂ sensibilisé... Cela permettra de valider les hypothèses émises pour expliquer les différences de comportement. Notons néanmoins que sur les effets des groupements méthoxy et de leurs positions, les résultats observés dans ce chapitre et ceux du chapitre II semblent concorder. Finalement, les performances obtenues en dispositifs démontrent l'intérêt de ces matériaux en tant que HTMs pour les DSSC et notamment le verre moléculaire **24b** pour lequel un rendement de conversion de 2.23% a été obtenu sans optimisation.

D. Références

- ¹ Higuchi, A.; Ohnishi, K.; Nomura, S.; Inada, H.; Shirota, Y. *J. Mater. Chem.* **1992**, 2, 1109.
- ² Sonntag, M.; Kreger, K.; Hanft, D.; Strohmriegl, P.; Setayesh, S.; de Leeuw, D. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 3031.
- ³ Ohishi, H.; Tanaka, M.; Kageyama, H.; Shirota, Y. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 1266.
- ⁴ Tanaka, M.; Kageyama, H.; Shirota, Y. Presented at the 84th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Hyogo, Japan, 2004, prepr. no.1, pp 432.
- ⁵ Sam, J. I.; Kageyama, H.; Nomura, S.; Nakano, H.; Shirota, Y. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1997**, 296, 445.
- ⁶ Louie, J.; Hartwig, J. F.; Fry, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, 119, 11695.
- ⁷ Ishikawa, W.; Inada, H.; Nakano, H.; Shirota, Y. *Chem. Lett.* **1991**, 1731.
- ⁸ Kuwabara, Y.; Ogawa, H.; Inada, H.; Noma, N.; Shirota, Y. *Advanced Materials* **1994**, 6, 677.
- ⁹ Klapars, A.; Antilla, J. C.; Huang, X.; Buchwald, S. L. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 7727.
- ¹⁰ Lygaitis, R.; Schmaltz, B.; Degutytė, R.; Gražulevičius, J. V.; Degbia, M.; Van, F. T.; Strohmriegl, P.; Jankauskas, V.; Bouclé, J. *Synthetic Metals* **2014**, 195, 328.
- ¹¹ M. Lux, P. Strohmriegl, H. Höcker, *Die Makromol. Chem.* **1987**, 188, 811.
- ¹² Tucker, S. H. *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 546.
- ¹³ Michaleviciute, A.; Degbia, M.; Tomkeviciene, A.; Schmaltz, B.; Gurskyte, E.; Gražulevičius, J. V.; Bouclé, J.; Tran-Van, F. *Journal of Power Sources* **2014**, 253, 230.
- ¹⁴ Bach, U.; De Cloedt, K.; Spreitzer, H.; Grätzel, M. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1060.
- ¹⁵ Hou, X.-Y.; Li, T. C.; Yin, C.-R.; Xu, H.; Lin, J.; Hua, Y.-R.; Chen, D.-Y.; Xie, L.-H.; Huang, W. *Synthetic Metals* **2009**, 159, 1055.
- ¹⁶ Bui, T.-T.; Beouch, L.; Sallenave, X.; Goubard, F. *Tetrahedron Letters* **2013**, 54, 4277.
- ¹⁷ Metri, N.; Sallenave, X.; Plesse, C.; Beouch, L.; Aubert, P.-H.; Goubard, F.; Chevrot, C.; Sini, G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 3765.

-
- ¹⁸ Manifar, T.; Rohani, S.; Duque, R.; Jennings, C.; Saban, M. *Chemical Engineering Science* **2006**, *61*, 2590.
- ¹⁹ Haque, S. A.; Park, T.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 89.
- ²⁰ Ding, I.-K.; Tétreault, N.; Brillet, J.; Hardin, B. E.; Smith, E. H.; Rosenthal, S. J.; Sauvage, F.; Grätzel, M.; McGehee, M. D. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2431.
- ²¹ Planells, M.; Abate, A.; Hollman, D. J.; Stranks, S. D.; Bharti, V.; Gaur, J.; Mohanty, D.; Chand, S.; Snaith, H. J.; Robertson, N. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 6949.
- ²² Sakalyte, A.; Simokaitiene, J.; Tomkeviciene, A.; Keruckas, J.; Buika, G.; Grazulevicius, J. V.; Jankauskas, V.; Hsu, C.-P.; Yang, C.-H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 4856.
- ²³ Degbia, M.; Schmaltz, B.; Bouclé, J.; Grazulevicius, J. V.; Tran-Van, F. *Polymer International* **2014**, *63*, 1387.
- ²⁴ Haque, S. A.; Park, T.; Holmes, A. B.; Durrant, J. R. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 89

Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce manuscrit la conception, la synthèse et les caractérisations physico-chimiques de nouveaux verres moléculaires dérivés du carbazole afin de les utiliser comme HTMs dans les DSSC solides en remplacement du spiro-OMeTAD (la molécule de référence). Ce travail avait pour objectif d'étudier toute les étapes de fabrication de cellules hybrides à colorant, en partant de la conception et la synthèse des molécules jusqu'à l'élaboration des dispositifs complets. En s'inspirant de la structure du spiro-OMeTAD, nous avons ainsi synthétisé des molécules de structures chimiques variables dans le but de comprendre l'influence de ces variations sur les performances obtenues en dispositifs. L'objectif final a été de pouvoir isoler des structures chimiques type pouvant conduire à des HTMs performants en DSSC solide.

Nous avons ainsi étudié dans un premier temps des verres moléculaires dérivés de carbazole 3, 6 et 9 substitués et évalué leurs propriétés thermiques, optiques et électrochimiques. Nous avons ainsi montré que ces dérivés de carbazole forment des verres moléculaires et sont solubles dans le chlorobenzène (solvant de dépôt des dispositifs). Ces matériaux sont compatibles avec le colorant **D102** en termes d'absorption et leurs niveaux énergétiques HOMO sont adaptés à une régénération efficace du colorant photo-oxydé. Ils ont été utilisés comme HTMs dans des DSSC et des rendements de conversion photovoltaïque allant de 0.2% à plus de 3.4% ont été atteints. Grâce à l'étude de la relation entre les structures chimiques des HTMs et les paramètres photovoltaïques des dispositifs (J_{SC} , V_{OC} , FF...), nous avons mis en évidence que :

- Les fonctions 4,4'-di(méthoxyphényl)amines sont préférables aux fonctions diphenylamines pour améliorer le remplissage des pores et augmenter les densités de courants de court-circuit¹
- La disubstitution en position 3,6 des 4,4'-di(méthoxyphényl)amines est préférable à une monosubstitution²

¹ Degbia, M.; Schmaltz, B.; Bouclé, J.; Grazulevicius, J. V.; Tran-Van, F. *Polymer International* **2014**, 63, 1387.

² Puckyte, G.; Schmaltz, B.; Tomkeviciene, A.; Degbia, M.; Grazulevicius, J. V.; Melhem, H.; Bouclé, J.; Tran-Van, F. *Journal of Power Sources* **2013**, 233, 86.

- Les groupements phényle en positions 9 du carbazole sont préférables aux groupements alkyles

Ainsi nous avons conclu que le cycle carbazole substitué en positions 3, 6 par des groupements 4,4'-di(méthoxyphényl)amines et par un groupement aryle en position 9 est une structure de base performante pour des DSSC solides de rendements de conversion élevés. En effet, cette structure possède une bonne solubilité et une bonne affinité avec la surface polaire du TiO₂ sensibilisé grâce à la présence des groupements méthoxy ce qui assure un taux de remplissage important mais également des mobilités satisfaisantes pour atteindre des courants de court-circuit élevés. Ces derniers ont atteint avec la molécule **8** (*N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9-phenyl-9H-carbazole-3,6-diamine*), un rendement de conversion de 3.44% grâce à une bonne mobilité de charges². Ce rendement obtenu sans optimisation des conditions de fabrication du dispositif vis-à-vis du HTM **8** reste néanmoins très proche des 4.1% qui est la meilleure performance obtenue avec le spiro-OMeTAD avec le **D102**³. Il est donc vraisemblable qu'une optimisation du dispositif (solvant de dépôt, concentration de solution du HTM, proportion des additifs...) puisse nous permettre de dépasser les performances des meilleurs dispositifs utilisant le matériau de référence le spiro-OMeTAD.

Il a été ainsi possible, grâce à la structure de base précédemment établie, de définir un synthon dérivé du carbazole 3,6 substitué par des 4,4'-di(méthoxyphényl)amines : la *N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine*. Nous avons développé à partir de ce synthon une stratégie de synthèse de verres moléculaires. Nous avons utilisé cette stratégie pour élaborer quatre verres moléculaires comportant deux unités carbazoles séparées par un espaceur de structure chimique variable : phényle, diphényle, fluorényle et un oligo-oxyéthylène. La faisabilité de cette stratégie a donc été validée par la synthèse de ces quatre verres moléculaires qui se sont révélés performants en tant que HTMs de DSSC solides avec des rendements de conversion allant de 1.3% à 2.3%⁴. Ces performances obtenues sans optimisation des dispositifs témoignent de l'intérêt de

³ Schmidt-Mende, L.; Bach, U.; Humphry-Baker, R.; Horiuchi, T.; Miura, H.; Ito, S.; Uchida, S.; Grätzel, M. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 813.

⁴ Degbia M., Schmaltz B., Tran-Van F., Nouveaux synthons pour l'élaboration de semi-conducteurs organiques (Brevet) Fr 1457308 (**07-2014**).

cette famille de matériaux. En effet, ces quatre molécules ne sont qu'un exemple parmi une large palette de possibilités de préparation de verre moléculaires à architectures variables qu'offre cette stratégie. Si les molécules proposées dans ce document étaient basées sur la réactivité d'un espaceur difonctionnel avec l'amine secondaire du synthon, il est bien évidemment possible d'envisager d'autres espaceurs comme les triarylamines ou les centres spiro qui permettent le greffage de trois ou quatre synthons carbazole.

Enfin, le dernier chapitre s'est intéressé à l'étude de molécules en étoile dérivées de triarylamine. Ces matériaux à base de carbazole possèdent des structures chimiques assez différentes des matériaux des chapitres précédents. Ces verres moléculaires ont montré de bonnes propriétés thermiques et une bonne adéquation avec le colorant **D102** en termes d'absorption et de niveaux énergétiques. L'utilisation de ces verres moléculaires comme HTMs dans des DSSC solides a permis d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque allant de 0.34% à 2.23%. En particulier les molécules à cœur central amine, trisubstituées par des carbazoles contenant des groupements *p*-méthoxyphényle (**24a** et **24b**) permettent de réaliser des dispositifs solides possédant des courants de court-circuit plus élevés que ceux atteints avec le spiro-OMeTAD et ceci malgré un taux de remplissage probablement plus faible (solubilité limitée). En dépit de cette difficulté de solubilité, l'utilisation de ces verres moléculaires comme HTMs pour les DSSC solides a permis d'obtenir des rendements de conversion photovoltaïque allant jusqu'à 2.23%⁵. Concernant les structures chimiques à cœur triphénylamine, les rendements sont plus modestes. Ceci est vraisemblablement lié à un remplissage des pores du TiO_2 sensibilisé limité par une faible affinité de la molécule (pas de groupement méthoxy) avec la surface du TiO_2 sensibilisé. Néanmoins, ces structures sont prometteuses car elles permettent d'obtenir des V_{OC} plus importantes que celles obtenues avec le spiro-OMeTAD⁶. L'optimisation du remplissage associée à une

⁵ Michaleviciute, A.; Degbia, M.; Tomkeviciene, A.; Schmaltz, B.; Gurskyte, E.; Grazulevicius, J. V.; Bouclé, J.; Tran-Van, F. *Journal of Power Sources* **2014**, 253, 230.

⁶ Lygaitis, R.; Schmaltz, B.; Degutyte, R.; Grazulevicius, J. V.; Degbia, M.; Tran-Van, F.; Strohmriegl, P.; Jankauskas, V.; Bouclé, J. *Synthetic Metals* **2014**, 195, 328.

mobilité importante devrait permettre d'atteindre de bonnes valeurs de conversion photovoltaïque.

A ce stade, il semble important de poursuivre et compléter les études de caractérisation physico-chimiques de ces nouveaux verres moléculaires et notamment l'estimation de leurs mobilités de charges, leurs limites de solubilité dans le chlorobenzène... Cela permettra de valider certaines hypothèses qui ont été faites pour expliquer les performances observées en dispositifs. Du point de vu matériau, il serait très utile d'améliorer la purification des verres moléculaires. En effet, nous avons observé récemment une amélioration notable du rendement de conversion photovoltaïque grâce à la sublimation passant pour la molécule **6** (chapitre II) de 0.8% et 1.6%⁷. Notons que tous nos HTMs ont été utilisés après purification sur colonne chromatographique ou par précipitation et que les analyses HPLC que nous avons réalisées récemment ont montrées que la pureté des matériaux peut être fortement améliorée après sublimation. Par ailleurs, nos études étaient plutôt basées sur l'étude des HTMs et le même colorant (**D102**) a donc été utilisé pour tous nos dispositifs afin de pouvoir comparer les contributions des HTMs. Cependant, il serait intéressant d'utiliser d'autres colorants organiques et également les sensibilisateurs type pérovskite avec ces nouveaux HTMs. Une autre possibilité d'amélioration pourrait concerner les conditions d'élaboration des dispositifs utilisées pour nos nouveaux HTMs qui sont celles optimisées pour le spiro-OMeTAD (le matériau de référence). Il est donc clair que les rendements de conversion photovoltaïque obtenus avec nos matériaux sont loin d'être optimaux et des améliorations peuvent être attendues en optimisant les différents paramètres de fabrication des cellules vis-à-vis de ces nouveaux verres moléculaires.

Pour finir, les HTMs pour les DSSC solides pourraient faire l'objet d'un intérêt particulier avec l'utilisation des sensibilisateurs de type pérovskite. En effet, ces sensibilisateurs ouvrent la voie à des nouveaux concepts de dispositifs incluant l'utilisation de verres moléculaires transporteurs de trous. Pour l'instant, la plupart des études réalisées sur ces nouveaux dispositifs ont associé le spiro-OMeTAD à la couche de pérovskite. Les verres moléculaires étudiés dans cette thèse sont

⁷ Article en cours de rédaction

également de bons candidats pour remplacer le spiro-OMeTAD et des résultats très récents le mettent en lumière⁸.

⁸ Xu, B.; Sheibani, E.; Liu, P.; Zhang, J.; Tian, H.; Vlachopoulos, N.; Boschloo, G.; Kloo, L.; Hagfeldt, A.; Sun, L. *Advanced Materials* **2014**, 26, 6629.

V. Partie expérimentale

A. Instrumentation

1. Caractérisation des molécules

-Les spectres RMN ont été mesurés grâce à un spectromètre Bruker-Avance 300 (300MHz ^1H , 75.4 MHz ^{13}C) à température ambiante. Les déplacements chimiques sont donnés en δ (ppm); le tétraméthylsilane étant la référence standard interne à 0 ppm.

-Les spectres de masse ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Waters ZQ (Waters, Milford, MA, USA).

-Les mesures d'analyse élémentaire ont été réalisées grâce à un analyseur Exeter Analytical CE-440 Elemental.

-Les mesures DSC ont été effectuées sous flux d'azote à 10°C/min grâce à un calorimètre DSC-4000 de Perkin Elmer couplé à un refroidisseur Intracooler SP VLT 100.

-Les mesures TGA ont été réalisées avec un TGA/SDTA 851^e sous flux d'azote à 10°C/min.

-Les spectres d'absorption UV-Visible des composés ont été mesurés en solution diluée (à 10⁻⁵M dans le THF pour les HTMs et à 10⁻⁴M dans l'acétonitrile pour le D102) grâce à un spectrophotomètre Lambda 35 de Perkin Elmer.

-Les mesures de voltammétrie cyclique ont été réalisées grâce à un système à trois électrodes à l'aide d'un Biologic Applied Research MPG2 multi-channel potentiostat/galvanostat. L'électrode de travail est un disque de platine (1 cm de diamètre), la contre électrode est un fil de platine et la référence un fil d'argent. Les voltamogrammes ont été mesurés pour des concentrations en molécules électroactives de 10⁻³M dans le CH₃CN/ NEt₄BF₄ à 0,1M ou CH₂Cl₂/ NEt₄BF₄ à 0,1M. Les potentiels mesurés avec une pseudo électrode d'argent sont ensuite calibrés par rapport au couple ferrocène/ferrocénium.

2. Caractérisation des dispositifs DSSC

Les caractérisations J-V ont été réalisées à l'air à l'aide d'une source courant-tension Keithley 2400 source-measure unit dans l'obscurité et sous illumination grâce à un simulateur solaire (Atlas Solarconstant 575PV) avec une interface Labview sur ordinateur. La différence entre l'émission solaire AM 1.5G et celle du simulateur a été corrigée grâce au facteur de Mismatch^{1,2}. L'intensité du simulateur a été calibrée à l'aide d'une cellule solaire silicium certifiée de manière à obtenir une puissance équivalente à 1 sun (100 mW.cm^{-2}) dans les conditions AM 1.5G.

Les mesures d'IPCE ont été réalisées grâce à une source de lumière au Xénon, de puissance 75 W traversant un monochromateur (70523 Apex Monochromater Illuminator) permettant de fournir un éclairage monochromatique sur les cellules solaires à tester. La cellule est connectée à un pico-ampèremètre KEITHLEY 485 contrôlé par ordinateur grâce à l'interface Labview qui permet également de suivre directement le tracé de la courbe d'IPCE et de sauvegarder les données. Il est important d'avoir un temps d'attente entre les mesures pour prendre en compte la cinétique du transit des charges qui est assez lentes dans les DSSC. Par exemple, 30 s d'attente entre les mesures pour un pas de 5 nm.

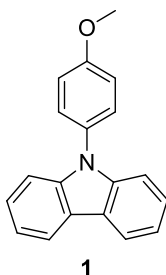
¹ Seaman, C. H. *Solar Energy* **1982**, 29, 291.

² Kroon, J. M.; Wienk, M. M.; Verhees, W. J. H. *Thin Solid Films* **2002**, 403 –404, 223.

B. Synthèse des matériaux

Les réactifs tels que : le carbazole, le carbonate de potassium, la poudre de cuivre, le 18-Crown-6, le 4-iodoanisole, l'iodure de potassium, l'iodate de potassium, le thiosulfate de sodium, la diphénylamine, la bis(4-méthoxyphényl)amine, le tris-terbutylphosphine, le palladium (II) acétate, le tertbutoxyde de sodium, le 9-éthylecarbazole, l'hydruide de sodium (NaH 60%), le bromure de benzyle, le sulfate de magnésium, le tertbutoxyde de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le fluorène, l'acide périodique, le diiode, le n-bromohexane, le tertbutoxyde de potassium, tétraéthylèneglycol, le chlorure de tosyle, hydroxyde de potassium, le para-iodophénol, le 4,4' diiodophényl et le 4,4' diiodobiphényl sont achetés chez des fournisseurs tels que Sigma Aldrich, Alfa Aesar et Carlo Erba avec des puretés entre 90% et 98% et ont été utilisés sans purification.

Les solvants comme l'ortho-dichlorobenzène, le n-hexane, le dichlorométhane, l'acide acétique glacial, l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle, le toluène, le THF, le DMSO, l'acide sulfurique, l'éther diéthylique et le DMF sont fournis par Sigma Aldrich et Carlo Erba avec des puretés supérieures à 95%. Lorsque les solvants sont anhydres, nous le précisons dans le texte à chaque fois



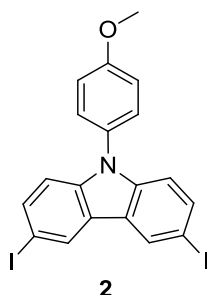
9-(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole

Dans un ballon de type Schlenk adapté à un réfrigérant : le carbazole (20 mmol, 3.4g, 1eq), la poudre de cuivre (80 mmol, 5.16g, 4eq), le carbonate de potassium K_2CO_3 (160 mmol, 22.3g, 8eq) et le 18-Crown-6 (1.2 mmol, 0.32g, 0.06eq) et le 4-iodoanisole (26 mmol, 5.3g, 1.3eq) sont ajoutés. Après avoir placé le milieu réactionnel sous atmosphère d'argon, 50 mL d'ortho-dichlorobenzène sont ajoutés et la solution résultante est portée à reflux (180°C) pendant 24 heures. Des CCM sont réalisées régulièrement pour suivre l'évolution de la réaction (éluant n-hexane/DCM 8 :2). A la fin de la réaction, la solution réactionnelle brute obtenue est filtrée pour éliminer l'excès des réactifs inorganiques insoluble. Le filtrat obtenu est distillé sous

pression réduite pour enlever le solvant et le produit brut ainsi obtenu est recristallisé dans le méthanol pour obtenir 4g d'aiguilles de couleur claire après séchage sous vide à 50°C environ.

Rendement: 73%

RMN ^1H (300 MHz, ppm, CDCl_3) δ 8.16-8.13 (m, 2H), 7.42-7.25 (m, 8H), 7.13-7.10 (m, 2H), 3.95 (s, 3H)

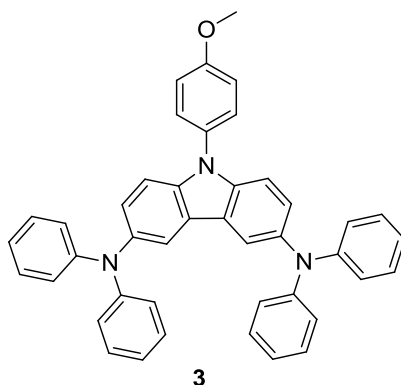


3,6-diiodo-9-(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole

Dans un ballon le 9-(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole composé **1** (4 mmol, 1.1g, 1eq) est solubilisé dans de l'acide acétique glacial (40 mL). Le mélange est porté à reflux jusqu'à la dissolution du carbazole. La température est baissée à 80°C et l'iodure de potassium KI (5.2 mmol, 1g, 1.3eq), l'iodate de potassium KIO_3 (3.04 mmol, 0.7g, 1eq) sont alors ajoutés. La température est maintenue à 80°C jusqu'à la consommation complète du I_2 formé. On laisse ensuite le mélange sous agitation à 80°C jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc. Des CCM ont été alors faites pour suivre l'évolution de la réaction (éluant n-hexane/DCM 8 :2). A la fin de la réaction (3 heures environ), le solide est récupéré par filtration puis lavé avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 5% pour enlever l'excès de diiode. Le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau puis séché sous vide à environ 50°C pour obtenir 2.05 g d'une poudre blanche.

Rendement : 98%

RMN ^1H (300 MHz, ppm, CDCl_3) δ 8.38 (s, 2H), 7.65 (dd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.11-7.05 (m, 4H), 3.91 (s, 3H)



9-(4-methoxyphenyl)-*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetraphenyl-9*H*-carbazole-3,6-diamine

Dans un ballon Schlenk adapté à un réfrigérant : la *diphénylamine* (4 mmol, 0.67g, 1eq), la poudre de cuivre (16 mmol, 1.1g, 4eq), le carbonate de potassium K₂CO₃ (32 mmol, 4.42g, 8eq) et le 18-Crown-6 (0.24 mmol, 0.63g, 0.06eq) et le 3,6-diiodo-9-(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole composé **2** (2 mmol, 1.1g, 0.5eq) ont été ajoutés. Après avoir placé le milieu réactionnel sous atmosphère d'argon, 15 mL d'ortho-dichlorobenzène sont ajoutés et le mélange est porté à reflux (180°C) pendant 24 heures. Des CCM sont réalisées pour suivre l'évolution de la réaction (éluant n-hexane/DCM 8 :2). A la fin de la réaction, la solution réactionnelle obtenue est filtrée pour éliminer le reste des réactifs inorganiques. Le filtrat obtenu est distillé sous pression réduite pour évaporer le solvant et le produit ainsi obtenu est purifié par colonne chromatographie (éluant EP/AcOEt 8:2). Après séchage sous vide, 0.8 g d'une poudre jaune pâle est obtenue.

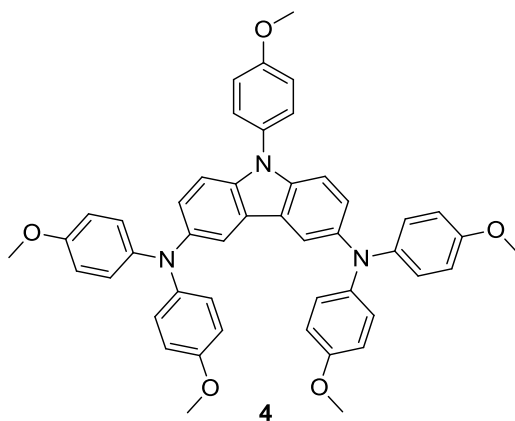
Rendement: 69%

NMR ¹H (300 MHz, Acetone-D₆, ppm) δ 7.79 (s, 2H), 7.45 (d, J = 8.8Hz, 2H), 7.25 (d, J = 8.8Hz, 2H), 7.27-7.14 (m, 12H), 6.97-6.86 (m, 12H), 3.90 (s, 3H)

NMR ¹³C (75 MHz, Acetone-D₆, ppm) δ 150.5, 150.4, 142.3, 140.9, 131.6, 130.9, 130.2, 127.8, 125.7, 124.4, 123.5, 120.7, 112.7, 56.9,

MS: théorique m/z = 607.3 (M⁺, 100%) ; Expérimental m/z = 607.3 (M⁺, 100%)

Analyse élémentaire: C₄₃H₃₃N₃O (%) théorique: C 84.98, H 5.47, N 6.91, O 2.63.
expérimental (%): C 84.62, H 5.65, N 6.82, O 2.98



*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶,9-pentakis(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole-3,6-diamine

Dans un ballon schlenk, la 4,4'-di(méthoxyphényl)amine (10 mmol, 2.3g, 1 eq), le 3,6-diiodo-9-(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole composé **2** (5 mmol, 2.54g, 0.5 eq), le tris-terbutylphosphine (0.1 mL) et le palladium (II) acétate Pd(OAc)₂ (15 mg) sont ajoutés. Après avoir adapté le bicol à un réfrigérant, le mélange est mis sous atmosphère d'argon. Le toluène (60 mL) est alors ajouté au mélange de réactifs. Après agitation pendant 15 minutes, à température ambiante, le tertbutoxyde de sodium (13 mmol, 1.25g, 1.3 eq) est ajouté au mélange réactionnel. Après l'ajout de la base, le mélange est chauffé à 110°C pendant un jour. Une fois la réaction terminée (suivi par CCM), la solution est filtré avec de la célite et le solvant évaporé. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographie (éluant EP/AcOEt 8:2). Après séchage sous vide, nous obtenons 2.8 g d'une poudre jaune pâle.

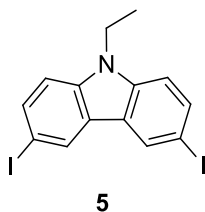
Rendement: 77%

RMN ¹H (300 MHz, Acetone-D₆, ppm) δ 7.68 (s, 2H), 7.53-7.50 (m, 2H), 7.25-7.20 (m, 4H), 7.15-7.11 (m, 2H), 6.96-6.93 (m, 8H), 6.83-6.80 (m, 8H), 3.93 (s, 3H), 3.75 (s, 12H)

RMN ¹³C (75 MHz, Acetone-D₆, ppm, δ) 156.9, 156.8, 144.4, 143.6, 143, 140, 132, 130.1, 126, 125.5, 118, 117, 116.3, 112.3, 56.9, 56.6,

MS: théorique m/z = 727.3 (M⁺, 100%) ; Expérimental m/z = 727.8 (M⁺, 100%)

Analyse élémentaire: C₄₇H₄₁N₃O₅ (%) théorique: C 77.56, H 5.68, N 5.77, O 10.99
Expérimental (%): C 76.76, H 5.90, N 5.71, O 11.63

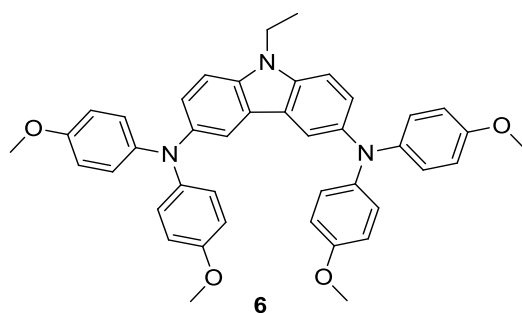


9-ethyl-3,6-diiodo-9H-carbazole

Dans un ballon le 9-ethylcarbazole (10 mmol, 2 g, 1 eq) est mis en solution dans de l'acide acétique glacial (40 mL). Le mélange est porté à reflux jusqu'à la dissolution du dérivé de carbazole. La température est baissée à 40°C et l'iodure de potassium KI (15 mmol, 2.5 g, 1.5 eq) ainsi que l'iodate de potassium KIO₃ (9 mmol, 0.7 g, 0.9 eq) sont alors ajoutés. La température est maintenue à 40°C jusqu'à la consommation complète du I₂ formé. Au bout de trois heures environ, on constate l'apparition d'un précipité blanc. Des CCM ont été alors faites pour suivre l'évolution de la réaction (éluant n-hexane/DCM 8 :2). Le solide est récupéré par filtration puis lavé avec une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 5% pour enlever l'excès d'iode et le produit obtenu a été séché sous vide à 50°C environ pour obtenir 3.6 g d'un solide blanc.

Rendement : 80%

RMN ¹H (300 MHz, ppm, CDCl₃) δ 8.33 (s, 2H), 7.72 (dd, J =8.6 Hz, J =1.7 Hz, 2H), 7.19 (d, J =8.6 Hz, 2H), 4.30 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.39 (t, J =7.2 Hz, 3H),



9-ethyl-*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine

Dans un schlenk, la 4,4'-di(méthoxyphényl)amine (10 mmol, 2.3g, 1 eq), le 9-ethyl-3,6-diiodo-9H-carbazole composé **5** (5 mmol, 2.54g, 0.5 eq), le tris-terbutylphosphine (0.2 mL) et le Palladium (II) acétate Pd(OAc)₂ (15 mg) sont ajoutés. Après avoir adapté le bicol à un réfrigérant, le mélange est mis sous atmosphère d'argon. Le toluène (80 mL) est alors ajouté au mélange de réactifs. Après agitation pendant 15 minutes, à température ambiante, le tertbutoxyde de sodium (13 mmol, 1.25g, 1.3 eq) est ajouté au mélange réactionnel. Après l'ajout de

la base, le mélange est chauffé à 110°C pendant un jour. Un suivi CCM est réalisé pour contrôler l'évolution de la réaction. Une fois la réaction terminée, la solution est filtrée avec de la célite et le solvant évaporé. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographie (éluant EP/AcOEt 8:2) pour obtenir 2.25 g d'un solide jaune après séchage sous vide à température ambiante.

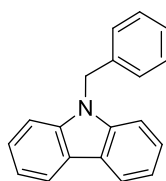
Rdt : 69%

RMN ¹H (300 MHz, Acetone-D₆, ppm) δ 7.68 (s, 2H), 7.53-7.50 (m, 2H), 7.25-7.20 (m, 4H), 7.15-7.11 (m, 2H), 6.96-6.93 (m, 8H), 6.83-6.80 (m, 8H), 3.93 (s, 3H), 1.41 (t, j=7.1Hz, 3H)

RMN ¹³C (75 MHz, Acetone-D₆, ppm) δ 156.7, 144.5, 142.7, 138.9, 126.1, 126.0, 125.2, 118.5, 116.3, 111.5, 56.6, 39.2, 15.2

MS: théorique m/z = 649.3 (M⁺, 100%) ; Expérimental m/z = 649 (M⁺, 100%)

Analyse élémentaire: C₄₂H₃₉N₃O₄ (%) théorique: C 77.63, H 6.05, N 6.47, O 9.85
Expérimental (%): C 77.53, H 6.13, N 6.28, O 10.10



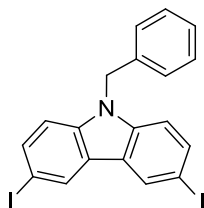
10

9-benzyl-9H-carbazole

Dans une solution de carbazole (10 mmol, 1.7g, 1eq) dans le THF anhydre (30 mL environ) à température ambiante, l'hydruure de sodium NaH, 60% (20 mmol, 0.7g, 2 eq) est ajouté doucement. On constate un dégagement gazeux (H₂ qui se libère) et la solution change de couleur passant de jaune à blanchâtre. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant une heure, la solution devient alors marron claire. Le bromure de benzyle (1.8 mL, 1.5 eq) est alors ajouté goutte à goutte au mélange sous agitation à température ambiante. Le mélange est laissé sous agitation pendant trois heures environ et des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont réalisées pour suivre l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques rassemblées sont séchées avec du MgSO₄ et le solvant est alors évaporé. Après lavage avec du n-hexane et séchage sous vide à environ 50°C, 2g d'un solide blanc pulvérulent est obtenu.

Rendement: 80%

RMN ^1H (ppm, Acétone- D_6) δ 8.20-8.18 (m, 2H), 7.59-7.56 (m, 2H), 7.47-7.42 (m, 2H), 7.28-7.19 (m, 7H), 5.68 (s, 2H)



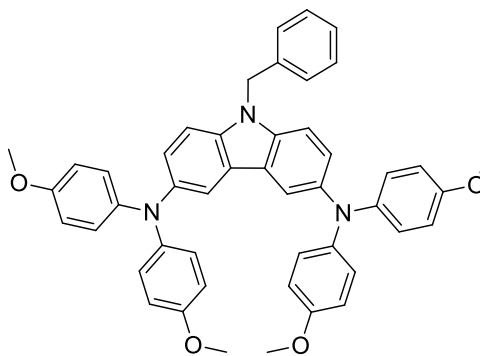
11

9-benzyl-3,6-diiodo-9H-carbazole

Dans un ballon le 9-benzyl-9H-carbazole composé **10** (16 mmol, 4.1g, 1eq) est mis en solution dans de l'acide acétique glacial (40-50 mL) à 80°C. Après dissolution complète, l'iodure de potassium KI (20.8 mmol, 3.5g, 1.3 eq) et l'iodate de potassium KIO_3 (12.8 mmol, 2.75g, 0.8 eq) sont alors ajoutés. La température est maintenue à 80°C jusqu'à la consommation complète du I_2 formé. On laisse ensuite le mélange sous agitation à 80°C jusqu'à l'apparition d'un précipité blanc. Après l'apparition du précipité, des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont faites pour suivre l'évolution de la réaction. A la fin de réaction, une solution aqueuse de thiosulfate de sodium à 5% est alors ajoutée au mélange réactionnel après retour à température ambiante et le précipité est récupéré par filtration puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Après séchage sous vide à 50°C environ, 8 g d'un solide blanc a été obtenu.

Rendement: 98%

RMN ^1H (ppm, Acétone- D_6) δ 8.59 (s, 2H), 7.74 (dd, $J = 8.6$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.27-7.16 (m, 5H), 5.66 (s, 2H)



12

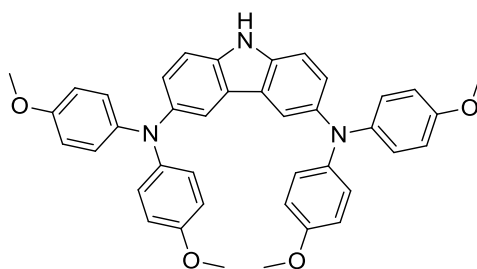
9-benzyl- N^3,N^3,N^6,N^6 -tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine

Dans un bicol, la 4,4'-di(méthoxyphényl)amine (10 mmol, 2.3g, 1 eq), le 9-benzyl-3,6-diiodo-9H-carbazole composé **11** (5 mmol, 2.54g, 0.5 eq), le tris-terbutylphosphine (0.2 mL) et le Palladium (II) acétate Pd(OAc)₂ (15 mg) sont ajoutés. Après avoir adapté le bicol à un réfrigérant, le mélange est mis sous atmosphère d'argon, 80 mL de toluène sont alors ajoutés. Après agitation pendant 15 minutes, à température ambiante, le tertbutoxyde de sodium (13 mmol, 1.25g, 1.3 eq) est ajouté au mélange réactionnel. Après l'ajout de la base, le mélange est porté à 110°C pendant un jour. Des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont réalisées pour suivre l'évolution de la réaction. Une fois la réaction terminée, la solution est filtrée sous célite et le solvant évaporé. Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographie (éluant EP/AcOEt 8:2). Après séchage sous vide à température ambiante, 3.3 g d'une solide jaune est obtenu.

Rendement: 93%

RMN ¹H (ppm, Acétone-D₆) δ 7.66 (s, 2H), 7.47 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.31-7.24 (m, 5H), 7.14 (dd, J = 8.7 Hz, J = 2.1 Hz, 2H), 6.94-6.90 (m, 8H), 6.82-6.78 (m, 8H), 5.60 (s, 2H), 3.73 (s, 12H)

RMN ¹³C (75 MHz, ppm, Acétone, D₆) δ 153.9, 141.5, 141.2, 138.0, 137.6, 128.6, 127.3, 126.8, 124.3, 124.1, 123.4, 116.3, 114.4, 110.0, 54.7, 46.2



Synhon

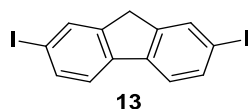
*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine

Le 9-benzyl-*N*3,*N*3,*N*6,*N*6-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine composé **12** (2 mmol, 1.45g, 1 eq) est ajouté dans un ballon et le milieu est ensuite placé sous atmosphère d'Argon. Le DMSO est ajouté et le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante. On ajoute ensuite au mélange 12 mL d'une solution de tertbutoxyde de sodium KO^tBu à 1M dans le THF (12 mmol, 1.4g, 6 eq). L'arrivée d'argon est arrêtée et nous faisons buller du dioxygène dans le milieu réactionnel qui reste sous agitation à température ambiante pendant 3 heures environ. Des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont faites pour

visualiser l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction (environ deux heures), le mélange réactionnel est hydrolysé et extrait avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) pour éliminer l'acide benzoïque formé puis avec de l'eau salée (solution saturée de NaCl). Les phases organiques rassemblées sont ensuite séchées avec du MgSO_4 et le solvant est évaporé. Après purification par colonne chromatographique (éluant EP/AcOEt 7:3) et séchage sous vide à température ambiante, 0.9 g d'un solide jaune clair est obtenu.

Rendement: 75%

RMN ^1H (ppm, Acétone- D_6) δ 10.24 (s, 1H), 7.63 (s, 2H), 7.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.12 (dd, $J = 8.6$ Hz, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.95-6.92 (m, 8H), 6.82-6.79 (m, 8H), 3.73 (s, 12H)

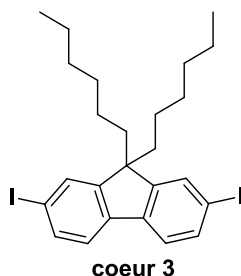


13
2,7-diiodo-9H-fluorene

Dans un bicol adapté à un réfrigérant, le fluorène (4g, 24 mmol, 1 eq) est mis en solution dans un mélange contenant l'acide acétique (60 mL), l'eau distillée (13 mL) et de l'acide sulfurique (2 mL) à 95°C. Après avoir ramené la température à 80°C, le diiode (4.2g, 16.6 mmol, 0.7 eq) et l'acide périodique HIO_3 (1.85 g, 8 mmol, 0.33 eq) sont alors ajoutés au mélange réactionnel qui est ensuite laissé sous agitation pendant environ 1h. Des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont effectuées pour suivre l'évolution de la réaction. Le précipité formé est récupéré par filtration puis lavé avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate puis avec de l'eau distillée. Le solide obtenu est recristallisé dans du n-hexane pour obtenir 8 g d'un solide blanc après séchage sous vide à 50°C environ.

Rendement: 80%

RMN ^1H (300 MHz, ppm, CDCl_3) δ 7.87 (s, 2H), 7.71-7.68 (m, 2H), 7.49 (d, $J = 8$.Hz, 2H), 3.83 (s, 2H)

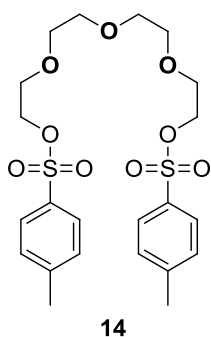


9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorene

Dans un ballon, le 2,7-diiodo-9H-fluorene composé **13** (4.2g, 10 mmol, 1 eq), le n-bromohexane (3.63g, 22 mmol, 2.2 eq) et le tertbutoxyde de potassium (3.36g, 30 mmol, 3 eq) sont mis en solution dans le THF anhydre (30 mL). Après avoir placé le milieu sous atmosphère inerte (Argon ou N₂), le mélange réactionnel est porté à 40°C puis laissé sous agitation pendant toute la nuit. Des CCM sont effectuées pour suivre l'évolution de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante puis versé dans de l'eau distillée et extrait avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec de l'eau salée (solution saturée de NaCl) puis séchées avec du MgSO₄. Après évaporation du solvant, le solide obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant EP/AcOEt 9.5:0.5). Après séchage sous vide à 50°C, 4.6 g d'un solide blanc a été obtenu.

Rendement: 78%

RMN ¹H (300 MHz, ppm, CDCl₃) δ 7.69-7.65 (m, 4H), 7.45-7.40 (m, 2H), 1.93-1.89 (m, 4H), 1.15-1.07 (m, 12H), 0.84-0.77 (m, 6H), 0.59 (m, 4H)



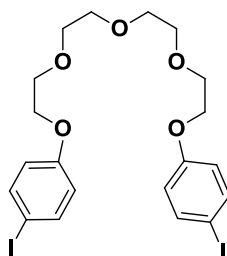
((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl) bis(4-methylbenzenesulfonate)

Dans un ballon, le tétraéthylèneglycol (2.0g, 10 mmol, 1 eq) est mis en solution dans le **THF** (20 mL), le chlorure de tosylo (2.4g, 25 mmol, 2.5 eq) est alors ajouté et une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium KOH (4ml, 16M, 64 mmol, 6.4 eq) est ensuite ajoutée goutte à goutte au mélange réactionnel et la solution est mise sous agitation pendant 7 heure environ. A la fin de la réaction (suivi CCM :

éluant EP/AcOEt 8:2), le mélange réactionnel est versé dans une solution d'eau distillée et le précipité formé est récupéré par filtration. Après séchage sous vide, 4.3 g d'un solide blanc a été obtenu.

Rendement: 85%

RMN ^1H (300 MHz, ppm, CDCl_3) δ 7.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 6.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 4.10-4.07 (m, 4H), 3.86-3.83 (m, 4H), (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.73-3.69 (m, 8H), 2.39 (s, 6H)



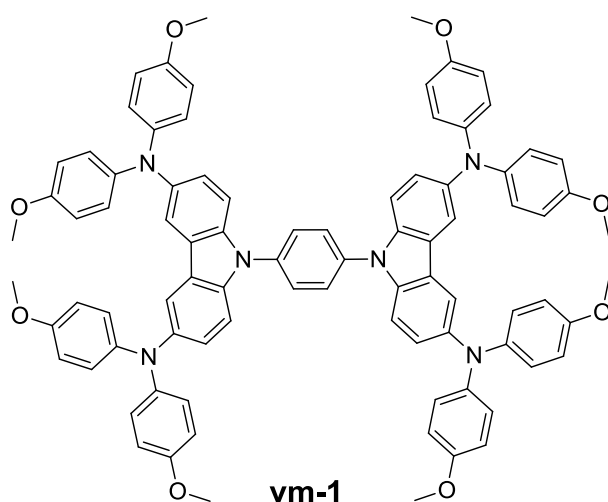
coeur 4

4,4'-((((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(iodobenzene)

Dans un ballon le *p*-iodophénol (3.8g, 17 mmol, 1 eq) est mis en solution dans le DMF anhydre (60 mL), le tertbutoxyde de potassium KO^tBu (2.9g, 26 mmol, 1.5 eq) est alors ajouté doucement. Le composé **14** (4.3g, 8.5 mmol, 0.5 eq) est ensuite ajouté au mélange réactionnel qui est laissé sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Pendant l'ajout de du composé **14**, on constate la formation d'un précipité blanc. A la fin de la réaction (suivi CCM :éluant EP/AcOEt 8:2), le mélange réactionnel est hydrolysé puis extrait avec de l'AcOEt. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et séchées avec du MgSO_4 . Après évaporation du solvant et séchage sous vide à température ambiante, 4.8 g d'un solide blanc a été obtenu.

Rendement: 95%

RMN ^1H (300 MHz, ppm, CDCl_3) δ 7.54 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 6.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 4.10-4.07 (m, 4H), 3.86-3.83 (m, 4H), (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 3.73-3.69 (m, 8H)



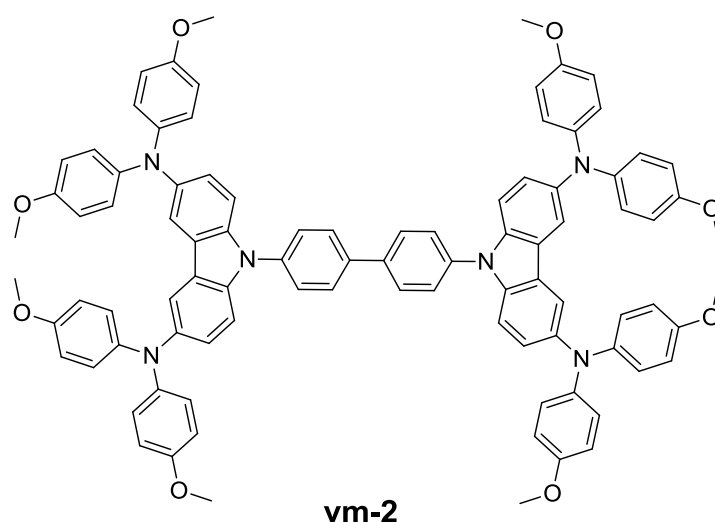
9,9'-(1,4-phenylene)bis(N^3,N^3,N^6,N^6 -tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine)

Dans un tube pour réaction micro-onde, le N^3,N^3,N^6,N^6 -tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine **synthon** (0.48 mmol, 300 mg, 1 eq), le 4,4' diiodophényl (0.24 mmol, 81 mg, 0.5 eq), le carbonate de potassium K_2CO_3 (3.84 mmol, 540 mg, 8 eq), la poudre de cuivre (1.92 mmol, 120 mg, 4 eq) et le 18-crown-6 (0.03 mmol, 10 mg, 0.06 eq) sont introduits. Après avoir placé le tube contenant les réactifs sous atmosphère inerte, 3 à 5 ml d'ortho-dichlorobenzène sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé par micro-onde à 210°C pendant 1h environ. Des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont effectuées pour suivre l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le reste des réactifs inorganiques. Le filtrat obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif (en évaporant une partie d'ortho-dichlorobenzène). Le produit brut obtenu est purifié par précipitation dans l'acétone pour obtenir 158 mg d'un solide vert pâle après séchage sous vide à température ambiante.

Rendement: 50%

RMN 1H (300 MHz, ppm, Acétone- D_6) δ 7.87 (s, 4H), 7.75 (m, 4H), 7.45 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.12 (dd, J = 8.8 Hz, J = 1.9 Hz, 4H), 6.90-6.81 (m, 32H), 3.69 (s, 24H)

MS: théorique m/z = 1316.5 (M^+ , 100%); expérimental m/z = 1315.7 (M^+ , 100%)



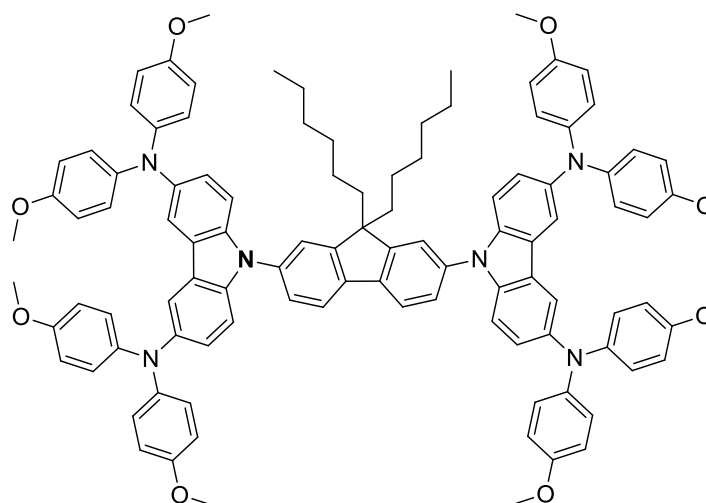
9,9'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole-3,6-diamine)

Dans un tube pour réaction micro-onde, le *N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-*tetrakis*(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole-3,6-diamine **synthon** (0.48 mmol, 300 mg, 1 eq), le 4,4'-*diiodobiphényl* (0.24 mmol, 98 mg, 0.5 eq), le carbonate de potassium K₂CO₃ (3.84 mmol, 540 mg, 8 eq), la poudre de cuivre (1.92 mmol, 120 mg, 4 eq) et le 18-crown-6 (0.03 mmol, 10 mg, 0.06 eq) sont introduits. Après avoir placé le tube contenant les réactifs sous atmosphère inerte, 3 à 5 ml d'ortho-dichlorobenzène sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé par micro-onde à 210°C pendant 1h environ. Des CCM (éluant EP/AcOEt 8:2) sont effectuées pour suivre l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le reste des réactifs inorganiques. Le filtrat obtenu est concentré à l'évaporateur (en évaporant une partie d'ortho-dichlorobenzène). Le produit brut obtenu est purifié par précipitation dans l'acétone et séché sous vide à température ambiante pour obtenir 160 mg d'un solide vert pâle.

Rendement: 43%

RMN ¹H (300 MHz, ppm, Acétone-D₆) δ 8.05-8.02 (m, 4H), 7.71 (m, 8H), 7.35-7.32 (m, 4H), 7.10-7.07 (m, 4H), 6.89-6.79 (m, 32H), 3.68 (s, 24H)

MS: théorique m/z = 1393 (M⁺,100%) ; expérimental m/z = 696.8 (M⁺, 100%),1391.8 (M⁺,78%)



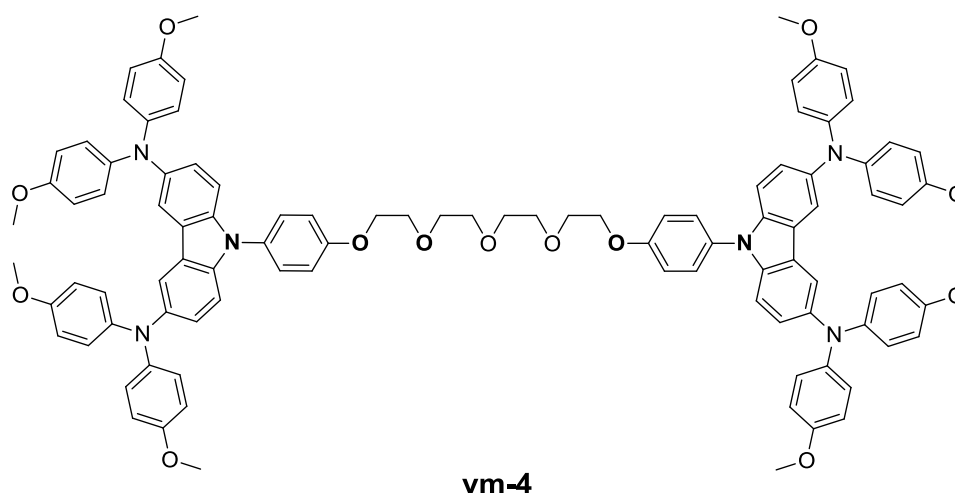
vm-3

9,9'-(9,9-dihexyl-9H-fluorene-2,7-diyl)bis(*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-diamine)

Dans un tube pour réaction micro-onde ont été ajoutés le **synthon** (0.48 mmol, 300 mg, 1 eq), le 9,9-dihexyl-2,7-diiodo-9H-fluorene **cœur 3** (0.24 mmol, 141 mg, 0.5 eq), le carbonate de potassium K₂CO₃ (3.84 mmol, 540 mg, 8 eq), la poudre de cuivre (1.92 mmol, 120 mg, 4 eq) et le 18-crown-6 (0.03 mmol, 10 mg, 0.06 eq). Après avoir placé le tube contenant les réactifs sous atmosphère inerte, 3 à 5 ml d'ortho-dichlorobenzène sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé par micro-onde à 210°C pendant 2h environ. Des CCM (éluant EP/AcOEt 7:3) sont effectuées pour suivre l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour éliminer le reste des réactifs inorganiques. Le filtrat obtenu est concentré à l'évaporateur rotatif (en évaporant une partie d'ortho-dichlorobenzène). Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant EP/AcOEt 7 : 3) et séché sous vide à température ambiante pour obtenir 166 mg d'un solide jaune claire. Le produit s'oxyde rapidement dans le solvant deutéré, coloration verte de la solution, caractéristique du carbazole partiellement oxydé, les spectres RMN sont mal définis. Par contre le spectre de masse confirme la structure du composé.

Rendement: 44%

MS: théorique *m/z* = 1573.8 (M⁺,100%); expérimental *m/z* = 1573,3 (M⁺, 100%), 786.9 (M⁺,80%)



9,9'-((((((oxybis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(ethane-2,1-diyl))bis(oxy))bis(4,1-phenylene)))bis(*N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole-3,6-diamine)

Le *N*³,*N*³,*N*⁶,*N*⁶-tetrakis(4-methoxyphenyl)-9*H*-carbazole-3,6-diamine **synthon** (0.48 mmol, 300 mg, 1 eq), le **cœur 4** (0.24 mmol, 98 mg, 0.5 eq), le carbonate de potassium K₂CO₃ (3.84 mmol, 540 mg, 8 eq), la poudre de cuivre (1.92 mmol, 120 mg, 4 eq) et le 18-crown-6 (0.03 mmol, 10 mg, 0.06 eq) sont introduits dans un tube pour réaction micro-onde. Après avoir placé le tube contenant les réactifs sous atmosphère inerte, 3 à 5 ml d'ortho-dichlorobenzène sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé par micro-onde à 210°C pendant 1h environ. Des CCM (éluant EP/AcOEt 7 : 3) ont été effectuées pour voir l'avancement de la réaction. A la fin de la réaction, le mélange réactionnel est filtré pour enlever le reste des réactifs inorganiques. Le filtrat obtenu a été concentré à l'évaporateur (en évaporant une partie d'ortho- dichlorobenzène). Le produit brut obtenu est purifié par colonne chromatographique (éluant EP/AcOEt 7 : 3) et séché sous vide à température ambiante pour obtenir 171 mg d'un solide vert foncé.

Rendement: 45%

RMN ¹³C (75 MHz, Acetone-D₆, ppm) δ 147.8, 139.6, 139.3, 138.9, 138.7, 138.6, 138.4, 138.0, 135.8, 135.7, 135.5, 135.2, 126.3, 125.3, 81.7, 81.6, 80.4, 78.4, 65.3

MS: théorique m/z = 1385.7 (M⁺,100%) ; expérimental m/z = 792.9 (M⁺, 100%), 1584.2 (M⁺,95%)

C. Fabrication des dispositifs DSSC solides

L'élaboration de cellules photovoltaïques solides sensibilisées à colorant se fait en plusieurs étapes. Elle commence par la préparation du substrat de FTO et finit par le dépôt de l'électrode d'or ou d'argent. Les différentes étapes de cette fabrication seront décrites successivement. Cette procédure a été mise en place au laboratoire *XLIM* de Limoges et les dispositifs que j'ai fabriqués ont été réalisés sous le contrôle du Dr Johann Bouclé.

1. Gravure du substrat de FTO

Les substrats commerciaux verre/FTO (Solaronix TCO2215, $15 \text{ Ohm square}^{-1}$) dont l'une des faces est recouverte de FTO, sont gravés chimiquement afin d'obtenir la géométrie voulue et d'éviter les court-circuit lors de la caractérisation électrique des cellules. Le design adopté permet d'avoir un contact pour l'anode de FTO en bas et deux contacts différents pour la cathode d'or ou d'argent en haut (*cf.* Schéma N°1). En effet sur un même substrat, nous élaborons deux cellules (Pixels) indépendantes, avec une surface active de 0.18 cm^2 .

Nous recouvrons les zones blanches avec des petites bandelettes de scotch, en respectant les dimensions indiquées (*cf.* Schéma 1). Nous mettons ensuite du vernis à ongle sur toute la face du substrat. Les bandelettes de scotch sont ensuite enlevées après séchage du vernis. Le FTO est enlevé de la zone blanche avec de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique. Pour enlever le vernis, les substrats sont plongés dans l'acétone et laissés à l'ultra-son en prenant soin de bien les nettoyer avec du « sopalin » pour enlever toutes les traces de vernis.

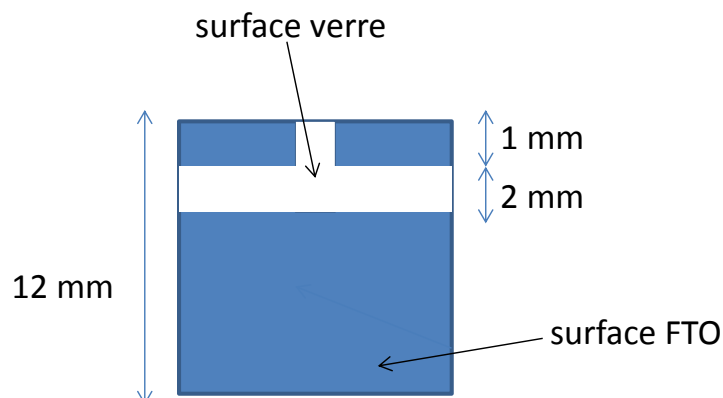


Schéma 5 : design de la cellule

Après la gravure, les substrats sont nettoyés selon la procédure suivante : bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 minutes, bain d'éthanol sous ultrasons pendant 10 min, bain d'isopropanol sous ultra-sons pendant 10 minutes, puis rinçage à l'eau distillé et séchage sous flux d'azote. La procédure finit par un nettoyage sous UV/Ozone pendant 15 minutes, juste avant l'étape suivante (dépôt de la couche de TiO_2 dense).

2. Dépôt de la couche TiO_2 dense

Le dépôt du TiO_2 dense se fait par pyrolyse Spray à partir d'une solution d'isopropoxyde de titane. Cette solution est préparée à partir de 1.4 g d'isopropoxyde de titane (Aldrich 97%) et 1g d'acetylacetone (Fluka, 97%) dans 20 mL d'éthanol absolu. La solution doit être préparée sous la hotte car il y a un dégagement gazeux. Le dépôt est réalisé à haute température (450°C) sous air, il est donc nécessaire de chauffer les substrats à cette température sur une plaque chauffante. Afin d'éviter une variation brutale de la température, les substrats seront chauffés progressivement (en commençant à 150°C , puis 250°C et 450°C par exemple). Le dépôt est suivi d'un recuit de 30 min à 450°C . L'épaisseur de la couche de TiO_2 obtenue est comprise entre 150 et 200 nm pour 5 allers-retours du spray sur les substrats.

3. Dépôt de la couche TiO_2 poreux et traitement TiCl_4

La couche poreuse est déposée par spin coating, sur le substrat FTO/ TiO_2 dense, à partir d'une colle commerciale de TiO_2 (DSL 18-NR-T). La colle est diluée dans l'éthanol dans les proportions suivantes : (Colle TiO_2 /Ethanol, 1 :1) en masse. La solution ainsi obtenue est laissée sous agitation pendant une nuit avant d'être utilisée. Les paramètres du dépôt par spin coating, pour avoir une épaisseur d'environ $2\mu\text{m}$ sont les suivants : $V = 90\ \mu\text{L}$, vitesse 2800 tr/min pendant 40S, accélération $1000\ \text{tr.min}^{-2}$. Le dépôt est suivi d'un recuit afin d'enlever tous les composés organiques contenus dans la colle. Le recuit se déroule selon la procédure suivante : 250°C , 5 minutes, 350°C , 5 minutes, 450°C , 10 minutes et 500°C , 10 minutes.

Le dépôt se termine par un traitement avec une solution de TiCl_4 (Aldrich) à 0.02 M dans l'eau ultra pure. Les substrats sont laissés tremper dans la solution

pendant 2 Heures. Ils sont ensuite rincés à l'eau ultra pure et subissent un recuit final à 500 °C pendant 45 minutes.

4. Sensibilisation (Colorant D102)

La sensibilisation du TiO_2 se fait en immergeant les substrats dans une solution de colorant (D102, Mitsubishi paper Mills) à 0.06 mM. La solution se prépare dans un mélange Acétonitrile/Ter-butanol (1 :1) en volume. Les substrats sont laissés dans la solution de colorant pendant une nuit à 80 °C. Ils sont ensuite rincés à l'acétonitrile et séchés sous flux d'azote.

5. Dépôt du semi-conducteur organique

Le verre moléculaire est déposé par spin coating à partir d'une solution à 200 mg /mL dans le chlorobenzène. Des additifs sont ajoutés pour augmenter la mobilité du verre et limiter les recombinaisons entre le TiO_2 et le verre moléculaire. Les additifs généralement utilisés sont : les sels de Lithium, les sels d'antimoine, le *ter*-butylpyridine. Les proportions d'additifs utilisés sont les suivantes :

- *ter*-butylpyridine (Aldrich) : verre moléculaire (1 :57) en volume
- LiTFSi (Aldrich) : verre moléculaire (1 :27) en volume, à partir d'une solution de LiTFSi à 190 mg/mL dans l'acétonitrile

Le mélange verre moléculaire et additifs est laissé sous agitation pendant plusieurs heures afin d'avoir une solution homogène. Le chauffage est parfois nécessaire pour obtenir une meilleure solubilité. Les paramètres du dépôt par spin coating sont les suivants :

- 20 à 30 μL de solution
- Temps d'attente 40s, pour permettre la pénétration du verre dans les pores du TiO_2
- Vitesse 2000 tr/min, temps 45s, accélération $7500 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-2}$

6. Dépôt de l'électrode d'or ou d'argent

L'électrode d'or (ou d'argent) est déposée par évaporation sous vide. Le dépôt se fait sous un vide d'environ 10^{-6} mbar. Les substrats sont adaptés à un masque permettant de définir la zone du dépôt, l'épaisseur de la couche d'or (ou d'argent) est d'environ 120 nm. La quantité d'or (ou d'argent) à déposer est mise dans un creuset parcouru par un courant. La variation du courant permet d'augmenter la température du creuset par effet joule. L'épaisseur du dépôt est évaluée à l'aide d'une balance à quartz.



Saint-Martial DEGBIA WANGATA

**Semi-conducteurs organiques π -conjugués pour
l'élaboration de dispositifs photovoltaïques hybrides solides
à colorant**



Ce travail a consisté à élaborer de nouveaux verres moléculaires transporteurs de trou dérivés du carbazole pour remplacer le spiro-OMeTAD (matériau de référence) dans les cellules solaires hybrides à colorant tout solide. Nous avons synthétisé différents dérivés du carbazole 3, 6 et 9 substitués, établi leurs principales propriétés physico-chimiques et les avons utilisés en **DSSC solide**. Nous avons mis en évidence l'intérêt de greffer des groupements *bis(4-méthoxyphényl)amines* en positions 3, 6 et des aryles en position 9 du carbazole pour obtenir des matériaux performants. Finalement, cette structure type établie a permis de développer un concept innovant de synthèse de dérivés de carbazole ouvrant la voie à l'élaboration d'une large famille de verres moléculaires et permettant la préparation aisée de structures complexes performantes dans les **DSSC solide**. Nos meilleurs matériaux ont donné, en dispositifs sans optimisation, des performances comparables à celles du spiro-OMeTAD permettant d'entrevoir à terme la préparation de dispositifs à sensibilisateur pérovskite de rendements supérieurs à 15%.

Mots-clés : **DSSC solide, verre moléculaire, semi-conducteur organique, carbazole.**

The aim of this work has been to prepare new hole transporting molecular glasses based on carbazole moieties as an alternative to spiro-OMeTAD (standard material) in solid state dye sensitized solar cells (**ssDSSC**). We have synthesized several 3, 6 and 9 substituted carbazole derivatives and have established their physical and chemical properties prior using them in photovoltaic devices. We have demonstrated the interest of grafting functional groups as *bis(4-methoxyphenyl)amines* on 3, 6 positions and aryl substituent on the 9 position of carbazole to obtain efficient materials. Finally, this latter chemical structure has been used as a building block to develop an innovative concept of synthesis of carbazole based materials, smoothing the way to easy synthesis of a wide family of efficient molecular glasses for **ssDSSC**. Our best materials exhibit similar power conversion efficiency compare to the standard spiro-OMeTAD. According to these preliminary results, we expect reaching power conversion efficiencies over 15% with our carbazole based hole transporting materials associated with perovskite sensitizer.

Key words: **solid state DSSC, molecular glass, organic semi-conductor, carbazole.**