

**2<sup>ème</sup> Congrès National**  
**« Science et Technologie des**  
**Systèmes pi-Conjugués »**  
**SPIC 2017**

16-20 Octobre 2017, Espace Cité, Limoges  
<https://spic2017.sciencesconf.org/>

*Livret des Communications Orales*  
*et par Affiches*



***Session 1 (matinée) : Ingénierie moléculaire 1***

***Session 2 (après-midi) : Dispositifs et Applications 1***

***Session 3 (matinée) : Structuration et caractérisations 1***

***Session 4 (matinée) : Ingénierie moléculaire 2***

***Session 5 (après-midi) : Structuration et caractérisations 2***

***Session 6 (matinée) : Dispositifs et applications 2***

***Communications par affiches***

## Mardi 17 octobre

### Session 1 (matinée) : Ingénierie moléculaire 1

8h45-9h30 : **Christophe Bucher**, Department of Chemistry-UMR 5182, Ecole Normale Supérieure de Lyon. Conférence invitée  
"Radicaux pi-conjugués pour la construction et le contrôle redox d'assemblages (supra)moléculaires"

9h30-9h50 : **Maxime Godfroy**, Mahmoud Khalil, Romain Viennois, Claude Niebel, Thibaut Jarrosson, Michel Granier, Mickaël Beaudhuin, Françoise Serein-Spirau  
"Composites inorganique-organique pour des applications en thermoélectricité"

9h50-10h10 : **Pierre Josse**, Philippe Blanchard, Clément Cabanetos  
"Simple Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells"

10h40-11h : **Stephane Mery**, Pierre-Olivier Schwartz, Janah Shaya, Loïc Mager, Li Zhao, Atula, S. Sandanayaka, Jean-Charles Ribierre, Chihaya Adachi  
"Towards Liquid Optoelectronics"

11h-11h20 : **Clémence Allain**, Marine Louis, Cristian Pinero-Garcia, Arnaud Brosseau, Fuyuki Ito, Régis Guillot, Rémi Métivier  
"Matériaux moléculaires mécanofluorochromes comme sondes locales de contraintes"

11h20-11h40 : **Emmanuel Allard**, Houssein Nasrallah, Anne Vallée, Karen Wright, Hélène Fensterbank, Krystyna Baczko, Souhir Boujday, Vincent Humblot, Thu-Trang Tran, Rachel Méallet-Renault, Minh-Huong Ha-Thi, Gilles Clavier  
"Synthèse d'un assemblage C60-Bodipy à motif peptidique pour l'élaboration de monocouches auto-assemblées"

11h40-12h : Jérémie Grolleau, Chady Moussallem, Frédéric Gohier, Stéphanie Legoupy, **Pierre Frère**  
"Nouvelles briques moléculaires Donneur/Accepteur pour l'Ingénierie moléculaire de systèmes conjugués"



**SPIC 2017 : Deuxième Congrès National Science et  
Technologie des Systèmes  $\pi$ -Conjugués**  
*16-20 Octobre 2017, Limoges (France)*

---

## **Radicaux pi-conjugués pour la construction et le contrôle redox d'assemblages (supra)moléculaires**

Christophe Bucher, Conférence invitée

<sup>1</sup> *Department of Chemistry-UMR 5182, Ecole Normale Supérieure de Lyon*  
[Christophe.Bucher@ens-lyon.fr](mailto:Christophe.Bucher@ens-lyon.fr)

## Composites inorganique-organique pour des applications en thermoélectricité

Maxime Godfroy,<sup>1,2,3</sup> Mahmoud Khalil,<sup>1</sup> Romain Viennois,<sup>1</sup> Claude Niebel,<sup>2</sup> Thibaut Jarrosson,<sup>2</sup> Michel Granier,<sup>3</sup> Mickaël Beaudhuin<sup>1</sup> et Françoise Serein-Spirau<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> ICGM/CSMD/C2M, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

<sup>2</sup> ICGM/CMM/AM2N, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5

<sup>3</sup> ICGM/CMM/CMOS, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

\* [francoise.spirau@enscm.fr](mailto:francoise.spirau@enscm.fr)

L'évolution de la demande énergétique mondiale a entraîné un regain d'intérêt pour les énergies renouvelables. Parmi celles-ci, la thermoélectricité, en convertissant la chaleur perdue en électricité, peut apporter une réponse à cette problématique. Néanmoins, les matériaux utilisés industriellement aujourd'hui sont basés sur des composés toxiques et rares tels que le Pb, le Te et le Bi et leur utilisation à grande échelle est limitée par leur poids et leur faible rapport puissance/coût. De plus, le facteur de mérite ZT (figure 1), qui évalue les performances thermoélectriques, est légèrement supérieur à 1 pour ces composés, ce qui correspond à une efficacité d'environ 11 % pour une différence de température de 300 degrés.<sup>[1]</sup> Les polymères organiques sont une alternative intéressante du fait de leurs faibles poids et coût et parviennent actuellement à un ZT = 0,42 grâce aux avancées sur le PEDOT dopé.<sup>[2]</sup> Cependant, le PEDOT ne permet pas d'être utilisé à plus de 200 °C à cause de son instabilité thermique, ce qui restreint les potentielles applications.<sup>[3]</sup>

L'alliance de nanoobjets inorganiques à base d'éléments abondants et de polymères organiques stables à haute température a donné naissance à nos travaux sur des composites inorganique-organique. Pour la partie inorganique, nous nous sommes intéressés au CrSi<sub>2</sub> qui présente un faible coût et qui possède un ZT<sub>bc</sub> = 0,25 lorsqu'il est massif.<sup>[4]</sup> Le facteur de puissance ( $\alpha^2\sigma$ ) de ce matériau est équivalent à celui des composés de l'état de l'art (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> et PbTe) mais possède une conductivité thermique élevée. Pour réduire celle-ci, nous avons décidé de synthétiser des nanoparticules de CrSi<sub>2</sub> pour augmenter la diffusion des phonons. Pour améliorer la dispersion dans la matrice organique et la stabilité des films (figure 2), différents agents de couplage ont été greffés sur les nanoparticules. Enfin, un polymère organique connu pour sa stabilité thermique à plus de 600 °C, le poly(phénylène-benzobisoxazole) (PBO), a été envisagé afin de développer les nouveaux composites. Nous nous sommes inspirés de la littérature<sup>[5]</sup> pour synthétiser un précurseur soluble du PBO afin de pouvoir facilement mettre en forme nos mélanges inorganique-organique. Nous présenterons ainsi la caractérisation des films obtenus par MEB, EDX, ainsi que les différentes propriétés thermoélectriques de ces composites.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\lambda}$$

$\alpha$  : Coefficient Seebeck  
 $\sigma$  : Conductivité électrique  
 $\lambda$  : Conductivité thermique  
 $\alpha^2\sigma$  : Facteur de puissance

Figure 1 – Formule du facteur de mérite ZT

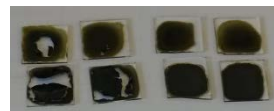


Figure 2 – Films de composites inorganique-organique avec des nanoparticules non greffées (4 de gauche) et greffées (4 de droite)

- [1] C. Gayner *et al.*, *Prog. Mater. Sci.* **83** (2016) 330-382  
 [2] O. Bubnova *et al.*, *Nat. Mater.* **10** (2011) 429-433  
 [3] J. Zhou *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 9903-9910  
 [4] M. I. Fedorov, *Journal of Thermoelectricity* **2** (2009) 51-60  
 [5] T. Fukumaru *et al.*, *Macromolecules* **45** (2012) 4247-4253

## Simple Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells

Pierre Josse,<sup>1\*</sup> Philippe Blanchard,<sup>1</sup> Clément Cabanetos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> CNRS UMR 6200, MOLTECH-Anjou, University of Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France

\* pierre.josse@univ-angers.fr

The synthesis of active materials for organic solar cells (OSCs) is a focus of considerable attention. While fullerene derivatives have served as the standard electron-acceptor materials for almost two decades due to their large electron affinity, high electron-mobility and isotropic charge-transport, they present several drawbacks such as low visible light absorption, limited structural tunability of energy levels and relatively high cost and environmental impact. In this context, non-fullerene acceptors (NFAs) have received increasing attention in recent years.<sup>[1]</sup>

Recently, we have reported the synthesis and preliminary evaluation of a NFA built by attaching electron-withdrawing/transporting phthalimide groups on a centre diketopyrrolopyrrole (DPP) via acetylenic linkages. Once blended with P3HT, power conversion efficiencies (PCEs) of *ca* 3.3% were achieved in inverted and, more importantly, air-processed OSCs.<sup>[2]</sup> Consequently, these promising results will be discussed in this contribution as well as the influence of the nature of (i) the solubilizing alkyl chains and (ii) the linker (ethynylthiophene vs thiophene vs thiazole) on the material self-assembling properties, charge carrier transport and in turn, devices performances.<sup>[3][4]</sup>

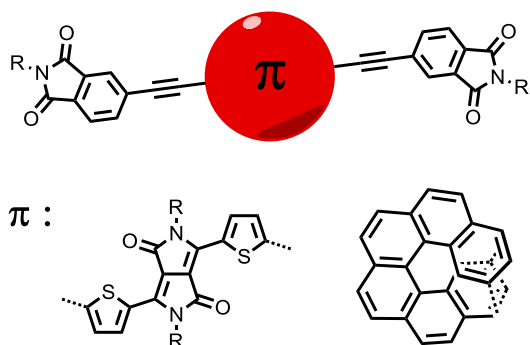


Figure 1 - Molecular design of our non-fullerene acceptors

Moreover, in our continuing commitment towards simplified chemical structures and new concepts, ongoing approaches dealing with chiral non fullerene acceptors will be also introduced.<sup>[5]</sup>

### References

- [1] A. Eftaiha, J-P. Sun, I. Hill, G. Welch, *Journal of Materials Chemistry A* **2** (2014) 1201-1213
- [2] P. Josse, C. Dalinot, Y. Jiang, S. Dabos-Seignon, J. Roncali, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Journal of Materials Chemistry A* **4** (2016) 250-256
- [3] P. Josse, A. Labrunie, C. Dalinot, S. McAfee, S. Dabos-Seignon, J. Roncali, G. Welch, P. Blanchard, C. Cabanetos, *Organic Electronics* **37** (2016) 479-484
- [4] P. Josse, P. Chávez, C. Dindault, C. Dalinot, S. McAfee, S. Dabos-Seignon, D. Tondelier, G. Welch, P. Blanchard, N. Leclerc, C. Cabanetos, *Dyes and pigments* **137** (2017) 576-583
- [5] P. Josse, L. Favereau, C. Shen, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, J. Crassous, *Chemistry – A European Journal* **23** (2017) 6277-6281

## Towards Liquid Optoelectronics

Stéphane Méry,<sup>1,\*</sup> Pierre-Olivier Schwartz,<sup>1</sup> Janah Shaya,<sup>1</sup> Benoît Heinrich,<sup>1</sup> Loïc Mager,<sup>1</sup> Li Zhao,<sup>2</sup> Atula S. Sandanayaka,<sup>2</sup> Jean-Charles Ribierre<sup>2</sup> and Chihaya Adachi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CNRS, Université de Strasbourg, IPCMS UMR 7504, 23 rue du Loess, 67043 Strasbourg Cedex

<sup>2</sup> Kyushu University, OPERA, Fukuoka 819-0395, Japan

\*[mery@ipcms.unistra.fr](mailto:mery@ipcms.unistra.fr)

Liquid optoelectronics has recently emerged as a new research field aiming to the perspective of ultimate flexible and stretchable devices.[1] Non-volatile liquid optoelectronic materials present several advantages over conventional solid-state ones such as: i) solvent-free processing, ii) intrinsic resilience, iii) excellent pore filling ability and iv) possibility to compensate for the degradation (via microfluidic technology), by supplying the device with fresh liquid.[1,2]

In this line, we have reported a powerful procedure to confer large aromatic species with a liquid state at room temperature, through a convenient siloxane chain functionalization. The first results obtained in a series of oligofluorene led to solvent-free liquid compounds that exhibit both remarkable charge transport properties and strong fluorescence.[3] The materials were found to exhibit ambipolar charge transport properties (hole- and electron-transport) with mobilities of about  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs, i.e. a value comparable to the one of the best solid-state amorphous glasses used in various optoelectronic applications (photovoltaics, OLEDs...). In parallel, thanks to an extremely low threshold amplified stimulated emission ( $< 2$   $\mu$ J/cm<sup>2</sup>) and high quantum yield (PLQY  $> 80$  %), these materials successfully led to the first demonstration of a distributed feedback (DFB) laser in a monolithic liquid semiconductor.[3]

Overall, these results demonstrate that solvent-free liquid organic semiconductors functionalized by siloxane segments can compete in terms of photophysical and charge transport properties with organic glassy semiconductors, thus paving the way for the development of liquid optoelectronic devices.

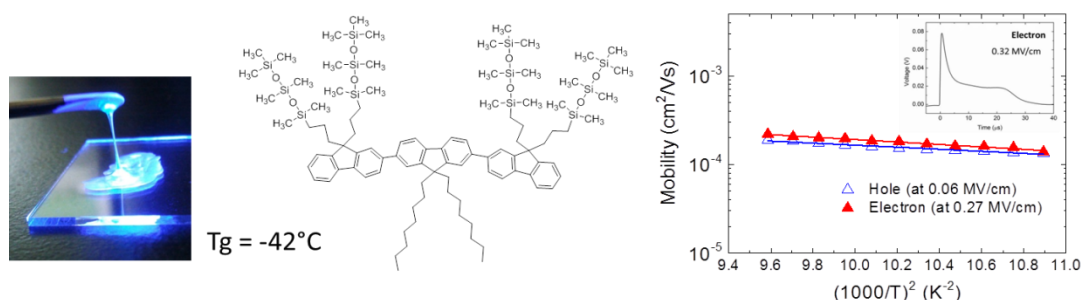


Figure. Photograph (at ambient and under UV light) of the strongly luminescent oligofluorene derivative functionalized with short siloxane chains, showing nonvolatile and stable liquid state at room-temperature. Graph (right) showing the temperature dependence of the ambipolar charge transport mobility, with typical recorded ToF signal in the insert.

[1] S.S. Babu & T. Takanishi, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9373

[2] C.H. Shim, S. Hirata, J. Oshima, R. Hattori & C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 113302

[3] J.-C. Ribierre, L. Zhao, M. Inoue, P.-O. Schwartz, J.-H. Kim, K. Yoshida, A.S.D. Sandanayaka, H. Nakanotani, L. Mager, S. Méry, C. Adachi, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3103

## Matériaux moléculaires mécanofluorochromes comme sondes locales de contraintes

Marine Louis<sup>1</sup>, Cristian Piñero-García<sup>1</sup>, Arnaud Brosseau<sup>1</sup>, Fuyuki Ito<sup>2</sup>, Régis Guillot<sup>3</sup>, Rémi Métivier<sup>1</sup>, Clémence Allain<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> PPSM, ENS Cachan, CNRS, Université Paris-Saclay, Cachan, France

<sup>2</sup> Dept. of Chemistry, Faculty of Education, Shinshu University, Nagano, Japan

<sup>3</sup> ICMMO, Univ. Paris-Sud, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay, France

E-mail: [callain@ppsm.ens-cachan.fr](mailto:callain@ppsm.ens-cachan.fr)

Un matériau est dit "mécanofluorochrome" quand son émission de fluorescence change lors de l'application d'une contrainte mécanique (pression, étirement, cisaillement). Ces matériaux suscitent un intérêt croissant ces dernières années, en particulier pour leurs applications potentielles comme capteurs de force,<sup>[1]</sup> et différentes familles de molécules ont été développées.<sup>[2]</sup> Nous nous intéressons à une étude multi-échelle de ce phénomène, notamment pour établir des relations entre la structure d'un composé mécanofluorochrome et sa sensibilité à différents stimuli mécaniques.

Nous avons préparé de nouveaux complexes de bore-dicétone<sup>[3]</sup> portant des substituants carbonyles, qui se sont tous révélés mécanofluorochromes (Fig. 1). Les propriétés photophysiques de ces nouveaux composés, en solution, à l'état solide, sous forme de films minces et de nanoparticules seront présentées, ainsi que leur étude par AFM couplé à la microscopie de fluorescence, qui permet de suivre simultanément le changement de morphologie de ces matériaux et leur changement de fluorescence.

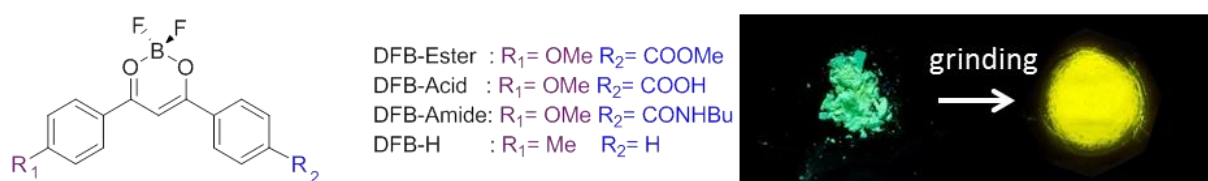


Figure 1: exemples de composés synthétisés et mise en évidence du caractère mécanofluorochrome du DFB-amide.

### References:

- [1] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, 459, 68-72
- [2] Z. Chi, X. Zhang, B. Xu, X. Zhou, C. Ma, Y. Zhang, S. Liu, J. Xu, *Chem Soc Rev* **2012**, 41, 3878-3896.
- [3] G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser, *J Am Chem Soc* **2010**, 132, 2160-2162 ; P. Galer, R. C. Korosec, M. Vidmar, B. Sket, *J Am Chem Soc* **2014**, 136, 7383-7394.





## Synthèse d'un assemblage C<sub>60</sub>-Bodipy à motif peptidique pour l'élaboration de monocouches auto- assemblées

Houssein Nasrallah, Anne Vallée, Karen Wright, Hélène Fensterbank, Krystyna Baczko,  
Emmanuel Allard,<sup>1,\*</sup> Souhir Boujday, Vincent Humblot,<sup>2</sup> Thu-Trang Tran, Rachel Méallet-  
Renault, Minh-Huong Ha-Thi,<sup>3</sup> Gilles Clavier,<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, ILV, UMR-CNRS 8180, 45 avenue des Etats-Unis,  
78035 Versailles, France

<sup>2</sup> Université Pierre et Marie Curie, LRS, UMR-CNRS 7197, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France

<sup>3</sup> Université Paris-Sud, ISMO, UMR-CNRS 8214, bâtiment 350, 91405 Orsay, France

<sup>4</sup> ENS Paris-Saclay, PPSM, UMR-CNRS 8531, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan, France

\* Email : emmanuel.allard@uvsq.fr

L'immobilisation de dérivés du C<sub>60</sub> sur des surfaces sous forme de monocouches auto-assemblées (SAMs) peut s'avérer particulièrement intéressante puisqu'elle permet de transférer les propriétés électrochimiques et photo-physiques de ces dérivés observées en solution à des matériaux. Des SAMs à base de fullerène C<sub>60</sub> ont ainsi été décrites pour des applications en électronique organique (couche extractrice d'électrons [1] dans des cellules solaires, transistors à effet de champ [2]). Toutefois l'immobilisation de ces dérivés sur des surfaces métalliques en particulier l'or peut s'avérer délicate, des anomalies pouvant coexister avec les arrangements souhaités. [3] Dans ce contexte, nous nous sommes récemment intéressés à l'immobilisation de dérivés du C<sub>60</sub> fonctionnalisés par des peptides sur des surfaces d'or. La présence de ces peptides qui adoptent en solution une conformation hélicoïdale peut permettre une meilleure structuration de la surface. En outre, ces peptides se révèlent d'excellent médiateur d'électron [4] ce qui est un atout pour les applications recherchées. Nous présenterons dans une première partie, les résultats d'immobilisation de deux molécules modèles **C<sub>60</sub>-peptide** et **C<sub>60</sub>-alkyle** sur des surfaces d'or et la caractérisation des monocouches ainsi obtenues par un ensemble de techniques d'analyse de surface et par électrochimie. La suite de ce projet porte sur la synthèse d'un assemblage photo et électro-actif à base de fullerène C<sub>60</sub> et de Bodipy, cette structure étant fonctionnalisée par un peptide pour permettre son immobilisation sur des surfaces d'or. L'objectif visé dans cette étude sera d'exploiter les propriétés de conversion de photon en électron des assemblages **C<sub>60</sub>-Bodipy** observées en solution pour conduire à la génération de photo-courant après l'immobilisation sur l'or. La seconde partie de cette présentation sera donc consacrée à la synthèse et à la caractérisation photo-physique des assemblages **C<sub>60</sub>-Bodipy** et **C<sub>60</sub>-Bodipy-peptide**. Des résultats préliminaires d'immobilisation de l'assemblage **C<sub>60</sub>-Bodipy-peptide** sur des surfaces d'or seront également présentés.

### Références

[1] Y.-Y. Lai, Y.-J. Cheng, C.-S. Hsu, *Energy Environ. Sci.* **7** (2014) 1866-1883

[2] T. Schmaltz, A. Khassanov, H.-G. Steinrück, A. Magerl, A. Hirsch, M. Halik, *Nanoscale* **6** (2014) 13022-13027

[3] Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 13479-13489

[4] S. Yasutomi, T. Morita, Y. Imanishi, S. Kimura, *Science* **304** (2004) 1944-1947

## Nouvelles briques moléculaires Donneur/Accepteur pour l'Ingénierie moléculaire de systèmes conjugués

Jérémy Grolleau, Chady Moussallem, Frédéric Gohier, Stéphanie Legoupy, Pierre Frère  
<sup>1</sup> Université d'Angers, MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, Angers, France

Pierre.frere@univ-angers.fr

Les matériaux conjugués à base de thiophène représentent l'une des classes de systèmes conjugués fonctionnels les plus largement étudiés, motivés par leurs applications technologiques potentielles en tant que matériaux semi-conducteurs organiques pour la fabrication de dispositifs opto-électroniques tels que des transistors à effet de champ (OFET), des diodes électroluminescentes (OLED) et des cellules photovoltaïques. Des modifications minutieuses sur le squelette conjugué permettent de contrôler les niveaux d'énergie des orbitales frontières HOMO et LUMO et ainsi d'agir sur les propriétés électroniques des matériaux. Parmi les différentes stratégies de contrôle du gap des matériaux, l'approche D / A consistant à insérer des blocs donneur et accepteur sur le squelette conjugué a permis d'obtenir des matériaux présentant les meilleures performances dans les cellules solaires organiques. Dans ce contexte, nous avons développé de nouveaux blocs élémentaires D / A dérivés du thiophène sur lesquels des groupes donneurs alcoxy ou pyrrolidine et accepteur cyano sont greffés sur les positions 3 et 4 d'un même cycle thiophène.<sup>[1]</sup> Le développement de nouveaux matériaux conjugués avec des propriétés originales a été poursuivi à partir de ces briques moléculaires. Les différentes approches synthétiques incorporant des synthèses vertes<sup>[2]</sup> et les relations structures propriétés de ces nouveaux matériaux seront présentées.

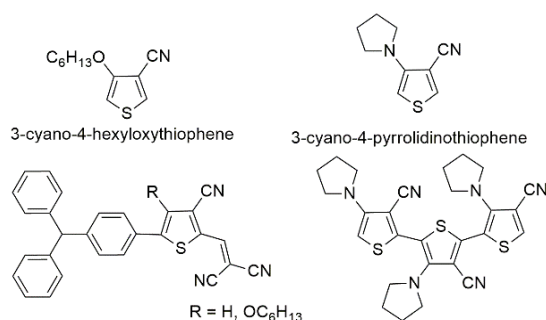


Figure 1 – Exemples de composés construits à partir des nouvelles briques moléculaires D/A

[1] A) C. Moussallem, S. Olivier, J. Grolleau, M. Allain, C. Mallet, G. Savitha, F. Gohier, P. Frère, *Chem. Eur. J.*, **22** (2016), 6510-6514. B) G. Savitha, C. Moussallem, M. Allain, F. Gohier, P. Frère, *Chem. Asian J.* 2017, Article en ligne 10.1002/asia.201700545

[2] A) J. Grolleau, F. Gohier, M. Allain, S. Legoupy, C. Cabanetos, P. Frère, *Org. Electronics*, **42** (2017) 322- 328. B) J. Grolleau, F. Gohier, C. Cabanetos, M. Allain, S. Legoupy, P. Frère, *Org. Biomol. Chem.*, **14** (2016) 10516 - 10522. C) A. Faurie, J. Grolleau, F. Gohier, M. Allain, S. Legoupy, P. Frère, *Eur. J. Org. Chem.*, **19** (2017) 2707 – 2714.

## Mardi 17 octobre

### Session 2 (après-midi) : Dispositifs et Applications 1

14h15-15h: **Ifor Samuel**, School of Physics & Astronomy, University of St Andrews

Conférence invitée

"Organic semiconductors for visible light communications, sensing and therapy"

15h00-15h20 : **Thomas Gallinelli**, Sébastien Chénais, Oussama Mhibik, Adrien Barbet, Francois Balembos, Sébastien Forget

"Towards planar integrated LED-pumped organic laser based on luminescent concentration"

15h20-15h40 : **Florence Archet**, Elena Zaborova, Sylvain Chambon, Mamatimin Abbas, Dandan Yao, Anthony D'Aléo, Miguel Ponce-Vargas, Stéphanie Courtel, Boris Le Guennic, Frédéric Fages, Guillaume Wantz

"Semi-Conducteurs Organiques Bio-Inspirés et Bas-Coûts pour Cellules Solaires Photovoltaïques"

16h10-16h30 : Marcin Kielar, Olivier François-Martin, Bruno Flament, Olivier Dhez, Mehdi Daanoune, Raphaël Clerc, **Lionel Hirsch**

"Printed Organic Photodetectors"

16h30-16h50 : **Salim Ferhat**, C. Domain, J. Vidal, D. Noël, B. Ratier et B. Lucas

"Générateur thermoélectrique flexible imprimé sur papier à base de matériaux organiques et hybrides."

16h50-17h10 : **Mamatimin Abbas**, Adrica Kyndiah, Abduleziz Ablat, Sophie Fasquel, Lionel Hirsch

"Low voltage optical switch-on in solution processed hybrid light emitting transistors"

17h10-17h30 : **Alexandre Gheno**, Bernard Ratier, Johann Bouclé, Sylvain Vedraïne, Pierre Audebert, Thierry Trigaud

"Stabilité de Molécules Organiques Photoluminescentes Utilisées pour la Protection des Cellules Solaires Pérovskites"



**SPIC 2017 : Deuxième Congrès National Science et  
Technologie des Systèmes  $\pi$ -Conjugués**  
*16-20 Octobre 2017, Limoges (France)*

---

## **Organic semiconductors for visible light communications, sensing and therapy**

Ifor Samuel, Conférence invitée

<sup>1</sup> *School of Physics & Astronomy, University of St Andrews*  
[idws@st-andrews.ac.uk](mailto:idws@st-andrews.ac.uk)

## Towards planar integrated LED-pumped organic laser based on luminescent concentration

Thomas Gallinelli<sup>1</sup>, Sébastien Chénais<sup>1,\*</sup>, Oussama Mhibik<sup>1</sup>, Adrien Barbet<sup>2</sup>, François Balembois<sup>2</sup>, Sébastien Forget<sup>1</sup>

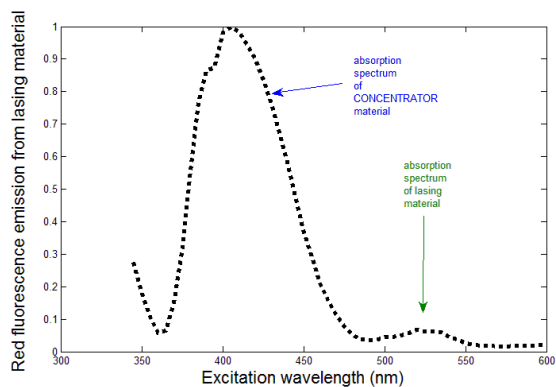
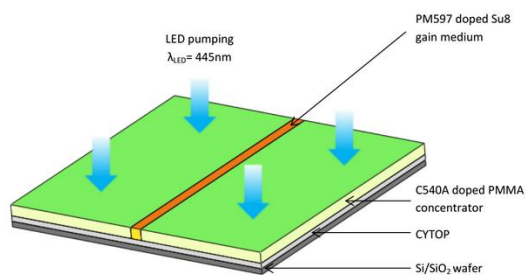
<sup>1</sup> Laser Physics Laboratory, Paris 13 University and CNRS, Institut Galilee, 99 avenue Jean-Baptiste Clement 93430 Villetaneuse

<sup>2</sup> Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique, CNRS, Université Paris-Sud, 91127 Palaiseau, France

\* [sebastien.chenais@univ-paris13.fr](mailto:sebastien.chenais@univ-paris13.fr)

Organic lasers are ideal integrated light sources in planar integrated circuits due to their high brightness and their wavelength flexibility. In absence of feasible electrical pumping strategies up to now, efficient coupling of pump light into  $\mu\text{m}$ -width active waveguides requires an external laser source that cannot be easily integrated. The development of high-emittance ( $> \text{W}/\text{mm}^2$ ) LEDs makes these sources attractive as pump sources for lasers despite their low brightness compared to conventional laser sources. Although the emittance of Lambertian emitters cannot be enhanced by geometrical concentration (e.g. focusing), amplification of emittance is possible using Luminescent Concentrators (LC) [1]. While a previous demonstration [1] used a LC to pump a separate DFB laser, We here propose an integrated approach taking full benefit of photopolymerizable optical materials.

We investigate a testbed composed of an active dye-doped SU8 waveguide pumped from both sides by two Coumarin 540A-doped PMMA concentrators, realized photolithography followed by spin-coating of the concentrator films. Design rules and limits are presented relying on ray-tracing simulations (LightTools® software). Measures of the concentration factors and gain enhancement performances will be presented as well as results under LED pumping.



Left: investigated structure comprising a red laser dye-doped SU8 multimode waveguide (20- $\mu\text{m}$  thick) surrounded by two sheets of planar concentrators, which are doped with a green dye absorbing in the blue region of the spectrum. Right: excitation spectrum of the fully-illuminated device (1.5-mm wide concentrators on each side), showing that it is 17 more times efficient to excite the active waveguide (at constant irradiance) at the peak absorption wavelength of the concentrator material around 410 nm rather than to excite the dye directly within its own absorption band around 525 nm, thus revealing the high efficiency of the concentrator concept for exciting narrow waveguides with wide-area non-focussable light beams such as those produced by LEDs.

[1] Yang et al., Adv. Mat. 21, 31, p. 3205-3209 (2009)

## Semi-Conducteurs Organiques Bio-Inspirés et Bas-Coûts pour Cellules Solaires Photovoltaïques

Florence Archet<sup>1</sup>, Elena Zaborova<sup>2</sup>, Sylvain Chambon<sup>1</sup>, Mamatimin Abbas<sup>1</sup>, Dandan Yao<sup>2</sup>, Anthony D'Aleo<sup>2</sup>, Miguel Ponce-Vargas<sup>3</sup>, Stéphanie Courtel<sup>4</sup>, Boris Le Guennic<sup>3</sup>, Frédéric Fages<sup>2</sup>, Guillaume Wantz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire IMS, UMR 5218, 16 avenue Pey Berland, 33607 Pessac Cedex, France.

<sup>2</sup> CINaM, UMR 7325, Campus de Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France.

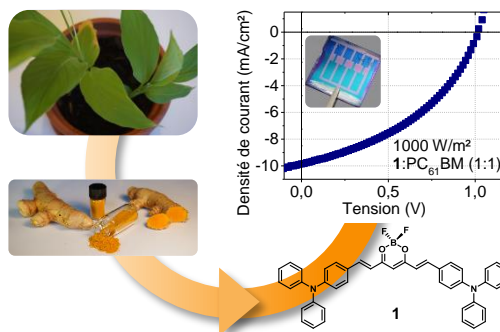
<sup>3</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, 263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France.

<sup>4</sup> ARMOR, 20 rue Chevreul – CS 90508, 44105 Nantes Cedex 4, France.

[florence.archet@u-bordeaux.fr](mailto:florence.archet@u-bordeaux.fr)

Les cellules solaires organiques se développent depuis les années 2000. Les efforts de recherche dans ce domaine se concentrent actuellement sur l'augmentation de leur durée de vie, sur la diminution des coûts de production et sur l'amélioration des rendements. Si ces derniers dépassent actuellement 11 % [1], les semi-conducteurs organiques utilisés sont d'une grande complexité structurale. Dans une logique de développement durable, il est nécessaire aujourd'hui de se concentrer sur des matériaux organiques dont la synthèse est simple et respectueuse de l'environnement d'une part et permette d'obtenir de grandes quantités de matériaux de pureté élevée d'autre part [2].

Pour faire face à ces enjeux, nous avons synthétisé une famille de semi-conducteurs organiques originale, inspirée de la curcumine, colorant naturel que l'on retrouve dans le curcuma (*Curcuma longa L.*). Ces dérivés curcuminoïdes ont l'avantage de pouvoir être synthétisés en un nombre limité d'étapes, et ce, sans catalyseur métallique. Ils ont été intégrés dans des cellules solaires organiques à hétérojonction volumique en combinaison avec un dérivé du fullerène. Les premiers résultats sont très prometteurs, et ce d'autant plus au regard de la simplicité structurale des molécules. En particulier, des tensions de circuit-ouvert ( $V_{oc}$ ) supérieures à 1,0 V ont été obtenues [3], plaçant ces cellules solaires organiques à hétérojonction volumique parmi celles ayant les  $V_{oc}$  les plus élevées. Si les rendements de conversion photovoltaïque obtenus sont actuellement modestes, de l'ordre de 4 %, cette approche est très prometteuse.



### Références

[1] K. H. Park, Y. An, S. Jung, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **9** (2016) 3464-3471

[2] R. Po, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C.* **4** (2016) 3677-3685

[3] F. Archet, D. Yao, S. Chambon, *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 1303-1307

## Printed Organic Photodetectors

Marcin Kielar<sup>1,2</sup>, Olivier François-Martin<sup>1</sup>, Bruno Flament<sup>1</sup>, Olivier Dhez<sup>2</sup>, Mehdi Daanouné<sup>3</sup>,  
Raphaël Clerc<sup>3</sup> and Lionel Hirsch<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Bordeaux, CNRS, IMS, UMR 5218, F-33400 Talence

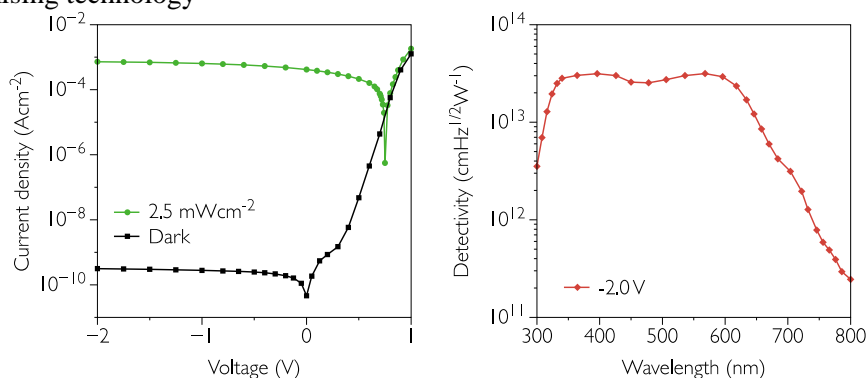
<sup>2</sup> ISORG, 60 Rue des berges, Parc Polytec — Immeuble Tramontane, 38000 Grenoble, France.

<sup>3</sup> Institut d'Optique Graduate School. Université de Lyon, UJM-Saint-Etienne CNRS UMR 5516,  
Laboratoire Hubert Curien, 42023 Saint-Etienne, France

E-mail: [lionel.hirsch@ims-bordeaux.fr](mailto:lionel.hirsch@ims-bordeaux.fr)

Printed organic photodetectors (OPDs) can transform plastic, paper or glass into smart surfaces. This innovative technology is now growing exponentially due to the strong demand in human-machine interfaces [1, 2]. To date, only niche markets are targeted since organic sensors still present reduced performances in comparison with their inorganic counterparts.

Our work establishes the rules to achieve a *state-of-the-art* organic photodetector by printing techniques [3]. We demonstrate that it is possible to engineer a highly efficient organic sensor approaching the performances of Si-based photodiodes in terms of dark current, responsivity and detectivity by using low-cost printing technology. As a result, we simplified the device architecture as much as possible to make the whole process compatible with large-area printed technologies and industrial constraints. In a second part, we also report long operational lifetimes of organic photodetectors (OPDs) and the failure mechanisms are investigated with thermally stimulated current and impedance spectroscopy as function of temperature. We stress the importance of this point as no stability study can be found so far in the literature. It is vital to demonstrate that organic photodetectors can reach a competitive level of stability for successful commercialization of this new and promising technology



**Figure.** a) Current density-voltage characteristics under 528 nm irradiation. b) Detectivity spectra at -2 V reverse bias.

### References

- [1] Rim, Y. S., Bae, S.-H., Chen, H., De Marco, N. and Yang, Y. *Adv. Mater.* **28**, 4415–4440 (2016).
- [2] Armin, A., Jansen-van Vuuren, R. D., Kopidakis, N., Burn, P. L. and Meredith, P. *Nat. Commun.* **6**, 6343 (2015).
- [3] Kielar, M., Dhez, O., Pecastaings, G., Curutchet, A. and Hirsch, L., *Scientific Reports* **6**, 3920; (2016).

## Générateur thermoélectrique flexible imprimé sur papier à base de matériaux organiques et hybrides.

S. Ferhat<sup>1</sup>, C. Domain<sup>2</sup>, J. Vidal<sup>2</sup>, D. Noël<sup>2</sup>, B. Ratier<sup>1</sup> et B. Lucas<sup>1</sup>

<sup>1</sup> XLIM UMR 7252 Université de Limoges/CNRS, 123 avenue Albert Thomas 87060, Limoges cedex,

<sup>2</sup> EDF R&D, Site des Renardières, avenue des Renardières – Ecuelles, 77818, Moret-sur-Loing cedex,

[salim.ferhat@xlim.fr](mailto:salim.ferhat@xlim.fr)

Ces dernières années, les matériaux organiques et hybrides (matrice organique/inorganique) comme alternative aux matériaux inorganiques ont suscité un vif intérêt [1,2]. Abondance, faible conductivité thermique, non-toxicité et procédé par voie liquide font des semi-conducteurs organiques de bons candidats pour des dispositifs thermoélectriques flexibles à bas coût. Les performances des polymères thermoélectriques dopés P (PEDOT:PSS, PEDOT:Tosylate...) ont gagné plus d'un ordre de grandeur durant ces dix dernières années, les meilleurs atteignant aujourd'hui un facteur de mérite proche de 0,4 en laboratoire [3]. En revanche, peu de polymères dopés N ont été proposés jusqu'à présent, en raison de leur instabilité vis-à-vis de l'oxydation à l'air et d'une conductivité électrique faible. Pour améliorer la conductivité électrique des matériaux de type N, nous avons élaboré des structures hybrides dans lesquelles le polymère (poly(3,4-ethylenedioxythiophène) : PEDOT) est intercalé entre les feuillets du pentoxyde de vanadium (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) par polymérisation in situ du monomère (EDOT). Ce matériau hybride (PEDOT/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) de type N présente une excellente stabilité à l'air ainsi qu'une très bonne flexibilité mécanique. Par ailleurs, des solutions bas coût ont été envisagées afin que le dispositif soit transposable pour une réalisation en technologie d'impression jet d'encre (Fig.1b). Pour finir, nous avons optimisé la géométrie d'un dispositif thermoélectrique planaire à l'aide d'un logiciel de simulation COMSOL MP (Fig.1a) qui nous a permis de rendre optimales les performances et de comparer les résultats simulés et mesurés : les meilleurs générateurs que nous avons réalisés délivrent une densité de puissance de 0,315  $\mu\text{W cm}^{-2}$  sur une charge adaptée de 515k $\Omega$  pour un gradient de température de 20K.

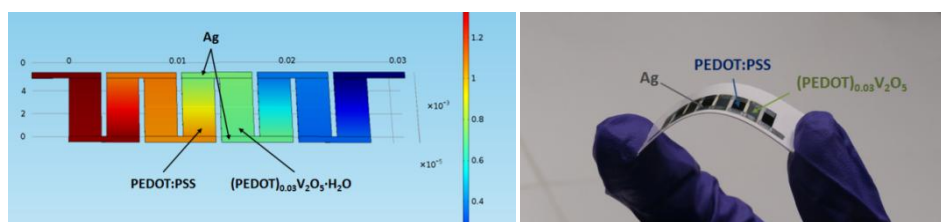


Fig. 1. Générateur thermoélectrique: a) simulation de la distribution du potentiel électrique (photo de gauche), b) réalisation en technologie imprimée jet d'encre sur papier (photo de droite).

### Références :

- [1] O. Bubnova, X. Crispin, Energy Environ. Sci., 5 (2012), 9345.
- [2] M. Chabinyk, Nat. Mater., 13 (2014), 119-121.
- [3] G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang and K. P. Pipe, Nature Materials, 12 (2013), 719–723.



## Low voltage optical switch-on in solution processed hybrid light emitting transistors

Adrica Kyndiah<sup>1</sup>, Abduleziz Ablat<sup>1</sup>, Sophie Fasquel<sup>1</sup>, Lionel Hirsch<sup>1</sup>, Mamatimin Abbas<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>CNRS, Univ. Bordeaux, IMS UMR 5218, Bordeaux INP, 16 avenue Pey Berland, 33607, Pessac Cedex, France

\* [mamatimin.abbas@ims-bordeaux.fr](mailto:mamatimin.abbas@ims-bordeaux.fr)

Fabrication of the devices from solvents is the essence of future printed electronics which embodies easy processability, low cost and flexibility. One particularly interesting device is Light Emitting Field Effect Transistor (LET), as it integrates both the switching and emitting property in a single optoelectronic device, which can significantly simplify the design of active matrix displays.<sup>[1]</sup> Moreover, as the emission zone is relatively small, LET can act as future nano light sources.<sup>[2]</sup> More importantly, LET can render very high current density,<sup>[3]</sup> a prospective for realizing electrically pumped lasers which still remains as one of the biggest challenges in flexible electronics.

One of the major issues in achieving high performance LET is obtaining both high carrier mobility and high electroluminescence from the active semiconducting layer, requiring complex device engineering. Here in this work, we present a number of approaches that were applied to decrease optical switch on voltage in hybrid LETs. Firstly, solution processed indium oxide ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) was used as electron transport layer to achieve high current density. Interlayer tungsten polyoxometalate (POM) between the indium oxide and the source-drain electrodes improved the overall performance of the device. Electron mobility reached  $11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , which is 3 times higher than that of the control device. Current on/off ratio increases by 2 orders of magnitude reaching  $10^7$ .<sup>[4]</sup> Subsequently, organic emissive layer (Super Yellow) was introduced, and light emission visible for naked eye was observed using asymmetric source/drain electrodes. In the next step, p-channel organic transport layer ( $\text{C}_8$ -BTBT) was further integrated after improving hole injection. For that, various metal and oxide combinations were applied to determine the optimum hole injection electrode.<sup>[5]</sup> Finally, we applied hole transport layer and emissive layer blend approach, which considerably decreased the optical switch on voltage as well as enhanced the luminance.

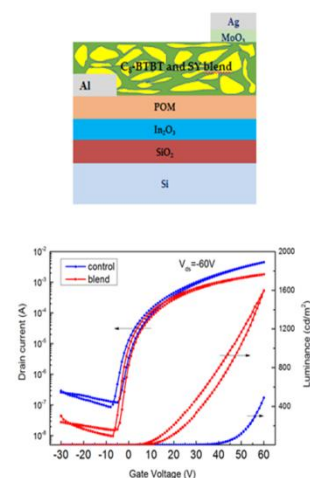


Figure 1-upper panel : final hybrid LET device structure; lower panel: electrical and optical characteristics of the LETs with only Super Yellow (control) and Super yellow (10%) mixed with hole transport material ( $\text{C}_8$ -BTBT).

### References

- [1] M. A. McCarthy, et al. *Science* **332** (2011), 570
- [2] J. Zaumseil and H. Sirringhaus, *Chem. Rev.* **107** (2007), 1296
- [3] T. Takenobu et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008), 066601
- [4] A. Kyndiah, A. Ablat, S. Fasquel, L. Hirsch, M. Abbas *et al* submitted
- [5] A. Ablat, A. Kyndiah, S. Fasquel, L. Hirsch, M. Abbas *et al* submitted

## Stabilité de Molécules Organiques Photoluminescentes Utilisées pour la Protection des Cellules Solaires Pérovskites

Alexandre Gheno<sup>1</sup>, Thierry Trigaud<sup>1</sup>, Johann Bouclé<sup>1</sup>, Bernard Ratier<sup>1</sup>, Pierre Audebert<sup>2</sup> et Sylvain Vedraïne<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> XLIM UMR 7252, Université de Limoges/CNRS, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Limoges, France

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Laboratories of Photophysic, Photochemistry, Supramolecular and Macromolecular, ENS CACHAN, Cachan, Paris-Saclay University, France

\* sylvain.vedraïne@xlim.fr

Nous proposons l'utilisation de la S-tétrazine (NITZ), une molécule organique photoluminescente, pour améliorer la stabilité et les performances des cellules solaires à base de pérovskites hybrides  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ . Ces cellules solaires pérovskites possèdent une pauvre stabilité face aux U.V. [1] : une stratégie pour résoudre ce problème est de supprimer la partie U.V. de la lumière incidente tout en compensant la perte en courant. A travers des mesures I(V) sous illumination, de rendement quantique externe et de caractérisation de photoluminescence nous montrons que cette molécule possède, une fois en solution dans un film de polystyrène, un rendement quantique de 30 %. Récemment, Bella et al. [2] ont utilisé des azurants optiques dans une couche protectrice en fluoropolymère de manière efficace. Alors que cette molécule est excitée à 370 nm et émet à 440 nm elle a permis d'augmenter le PCE de 17,3 % à 18,7 %, et ce pour des pérovskites hybrides à base de formamidinium. Les résultats de l'utilisation de la NITZ nous a permis de mettre en avant deux caractéristiques supplémentaires : son efficacité avec les cellules solaires pérovskites et sa stabilité face au rayonnement solaire. D'une part le rendement quantique de la NITZ, pour une excitation à 360 nm et 575 nm, n'est pas suffisant pour augmenter le courant de cellules pérovskites. En détail, le rendement de conversion photovoltaïque des pérovskites hybrides est trop élevé dans la zone d'excitation de la NITZ (Figure 1). De plus, la photo-stabilité de ces molécules photoluminescente, dans ces conditions d'utilisation, ne semble pas suffisante pour une utilisation intensive (Figure 2).

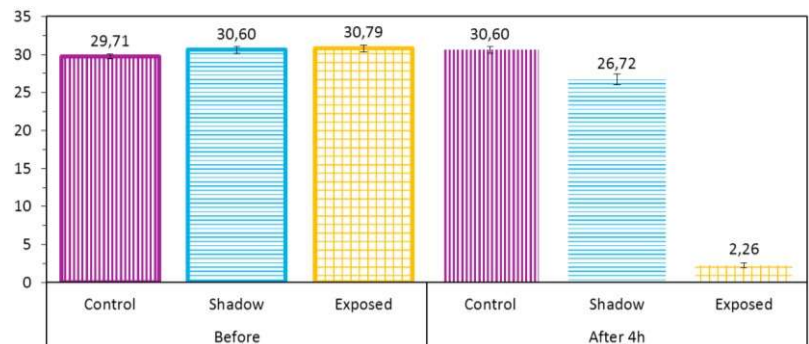
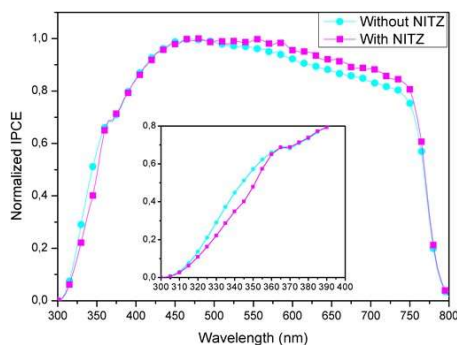


Figure 1 – IPCE des cellules solaires pérovskites avec ou sans NITZ

Figure 2 – Rendement quantique de la NITZ sous simulateur solaire

### Références

- [1] Gheno, A. ; Pham, T.T.T. ; Di Bin, C. ; Bouclé, J. ; Ratier B. et Vedraïne, S. Printable WO<sub>3</sub> electron transporting layer for perovskite solar cells: influence on device performance and stability. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **161** (2017), 347-354.
- [2] Bella, F. ; Griffini, G.; Correa-Beana, J.-P. Improving efficiency and stability of perovskite solar cells with photocurable fluoropolymers. *Science* (2016).

## Mercredi 18 Octobre

### *Session 3 (matinée) : Structuration et caractérisations 1*

8h30-9h15 : **Sabine Ludwigs** (University of Stuttgart). Conférence invitée.  
Manipulation of Conducting Polymer Films for Electronic and Electrochemical Applications

9h15-9h35 : **Laure Biniak**, Nicolas Genevaz, Martin Brinkmann, Patricia Chavez, Nicolas Leclerc, Sadiara Fall, Patrick Lévêque, Alex Boeglin.  
"Semiconducteurs à base de Thienothiophene-co-diketopyrrolopyrrole: cristaux bicolores originaux"

9h35-9h55 : **Ludovic Favereau**, Monika Srebro-Hooper, Francesco Zinna, Philippe Blanchard, Clément Cabanetos, Nicolas Vanthuyne, Lorenzo Di Bari, Jochen Autschbach, Jeanne Crassous  
"Matériaux moléculaires chiraux pour l'optoélectronique"

10h15-10h35: C. Reynaud, **D. Duché**, U. Palanchoke, L. Patrone, J. Le Rouzo, L. Escoubas, J.M. Nunzi, C. Gourgon, A. Chara, C. Alfonso, O. Margeat, J. Ackermann, J.J. Simon  
"Ferrocenyl alkanethiol based molecular rectennas"

10h35h-10h55: **Olzhas Ibraikulov**, Patricia Chavez, Benoît Heinrich, Ibrahim Bulut, Patrick Lévêque, Nicolas Leclerc, Thomas Heiser  
"Polymères fluorés : impact des chaînes latérales sur les propriétés morphologiques et photovoltaïques"

10h55-11h15 : **Pascal Martin**, Jean christophe Lacroix, Van quyen Nguyen, Verena Stockhausen  
"Bottom-Up Electrochemical Fabrication of Conjugated Ultrathin Layers with Tailored Switchable Properties"

11h15-11h35 : Yann Almadori, Géraud Delport, Nicolas Izard, Bruno Jusselme, Stéphane Campidelli, Yuta Sato, Kazu Suenaga, Jean-Sébastien Lauret, Guillaume Cassabois, Jean-louis Bantignies, **Laurent Alvarez**  
"Confinement de molécules pi-conjuguées dans les nanotubes de carbone Monofeuillets : étude des transferts de charge"

11h35-11h55 : **Kekeli N'Konou**, Malika Chalh, Virginie Monnier, Yann Chevolot, Sylvain Vedraïne, Philippe Torchio  
Propriétés photoélectriques de cellules solaires organiques inverses intégrant des nanosphères de type cœur-coquille Ag@SiO<sub>2</sub>



## Manipulation of Conducting Polymer Films for Electronic and Electrochemical Applications

Sabine Ludwigs\*

<sup>1</sup> Institute of Polymer Chemistry, University of Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart, Allemagne

\*sabine.ludwigs@ipoc.uni-stuttgart.de

The presentation will give an overview about current activities in my team on the manipulation of thin films of conducting polymers. This includes structural control on the molecular and mesoscopic scale by controlled polymerization techniques and by directed crystallization, e.g. with solvent vapor annealing. We are particularly interested in electronic and electrochemical devices which deal with chemical or electrochemical doping of the polymer films, such as thermoelectric devices, battery or actuator applications. Both p-type<sup>[1]</sup> and n-type polymers<sup>[2]</sup> are in the focus of research as well as measurements of electronic and ionic conductivity.

Coming from classical poly(3-hexythiophene) (P3HT)<sup>[1]</sup> we have for example synthesized regioregular polythiophenes which bear functional pendant moieties in the side chains. Triphenylamine pendant groups have shown high potential as crosslinking units in films.<sup>[3],[4]</sup> Both electrochemical and chemical crosslinking have been studied with in-situ spectroscopy. The approach to chemically crosslink and simultaneously dope polymer films is highlighted as new approach to stable solvent-resistant doped polymer films. Pending sulfonate or imidazolium ions in the side chains on the other hand impart the polythiophene polymers with ionic conductivity.<sup>[5]</sup> We have experimental evidence for mixed conductivity in these conjugated polyelectrolytes. Similar to P3HT the electronic conductivity can be tuned over a wide range from insulating to around 2 S/cm by external doping with strong electron acceptors. The ionic conductivity is shown to strongly depend on the degree of water uptake. Impedance spectroscopy under controlled water vapor atmospheres and temperature give insights in the ionic conductivity with maximum measured values of 10<sup>-2</sup> S/cm.

### Références

- [1] S. Ludwigs, Editor, P3HT-revisited *Adv. Polym. Sci., Springer, Heidelberg* (2014) & G.L. Schulz, S. Ludwigs, *Adv. Funct. Mater.* **27** (2017) 1603083.
- [2] Y. Gross, D. Trefz, R. Tkachov, V. Untilova, M. Brinkmann, G.L. Schulz, S. Ludwigs, *Macromolecules* **50** (2017) 5353-5366. & K. Tremel, F.S.U. Fischer, N. Kayunkid, R. Di Pietro, R. Tkachov, A. Kiriya, D. Neher, S. Ludwigs, M. Brinkmann, *Adv. Energy Mater.* (2014) 1301659.
- [3] O. Yurchenko, J. Heinze, S. Ludwigs, *ChemPhysChem* **11** (2010) 1637-1640.
- [4] P. Reinold, K. Bruchlos, S. Ludwigs, *Simultaneous doping and crosslinking of polythiophene films*, (2017) submitted.
- [5] R. Merkle, P. Gutbrod, P. Reinold, M. Katzmaier, R. Tkachov, J. Maier, S. Ludwigs, *Polymer* (2017) under revision.

## Semiconducteurs à base de Thienothiophene-co-diketopyrrolopyrrole : cristaux bicolores originaux

Laure Biniak,<sup>1\*</sup> Nicolas Genevaz,<sup>1</sup> Martin Brinkmann,<sup>1</sup> Patricia Chavez,<sup>2</sup> Nicolas Leclerc,<sup>2</sup> Sadiara Fall,<sup>3</sup> Patrick Lévêque,<sup>3</sup> Alex Boeglin.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Université de Strasbourg, CNRS, ICS UPR 22, F-67000 Strasbourg, France

<sup>2</sup> Université de Strasbourg, CNRS, ICPEES UMR 7515, F-67000 Strasbourg, France

<sup>3</sup> Université de Strasbourg, CNRS, ENGEES, INSA, ICUBE UMR 7357, F-67000 Strasbourg, France

<sup>4</sup> Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS UMR 7504, F-67000 Strasbourg, France

\* Email de l'auteur correspondant : [laure.biniak@ics-cnrs.unistra.fr](mailto:laure.biniak@ics-cnrs.unistra.fr)

De nombreux efforts de recherche en électronique organique ont récemment été réalisés sur les matériaux semi-conducteurs à base de diketopyrrolopyrrole (DPP). [1] Ce motif est en effet intéressant pour plusieurs raisons : i) il est facilement fonctionnalisable ce qui permet un bon contrôle des propriétés, ii) il présente des propriétés d'absorption dans le visible sur une large gamme spectrale, iii) le transport de charge au sein des matériaux à base de DPP est favorisé par l'agrégation de ce motif à l'état solide.

Nous nous intéressons ici à deux petites molécules à base de thienothiophene-co-DPP greffées soit de chaînes alkyles linéaires (hexyl) soit de chaînes ramifiées (ethylhexyl) et étudions les relations structures propriétés. La structure cristalline des deux composés a été identifiée par diffraction RX sur mono-cristaux. Par ailleurs, la diffraction électronique (TEM) démontre que la structure cristalline en film mince est identique à celle des mono-cristaux. Nous illustrons l'impact important de la nature des chaînes latérales sur la structure ainsi que sur les propriétés optiques et thermiques. Malgré un empilement défavorable pour le composé portant des chaînes latérales ramifiées, ces petites molécules montrent de bonnes propriétés de transport de charges au sein d'OFET (0.01 cm<sup>2</sup>/V.s). Mais l'aspect le plus original de cette étude est relié au fort dichroïsme observé sous lumière polarisée au sein des cristaux (ou films cristallisés orientés sur PTFE). (Fig 1). Nous discutons de l'origine de ce phénomène et le rationalisons avec la structure chimique et cristalline des matériaux.

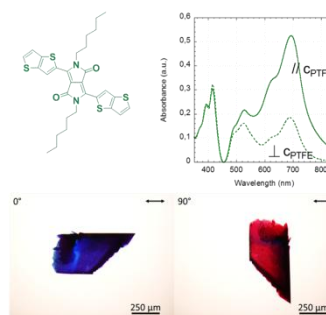


Figure 1 – Spectres d'absorption et images de microscopie optique sous lumière polarisée des cristaux bicolores du DPP-co-thienothiophene –C6.

### Références

[1] a) C. Nielsen et al., *Adv. Mater.*, **25** (2013), 1859 ; b) Stolte et al., *Adv. Funct Mater.*, **26** (2016), 7415.

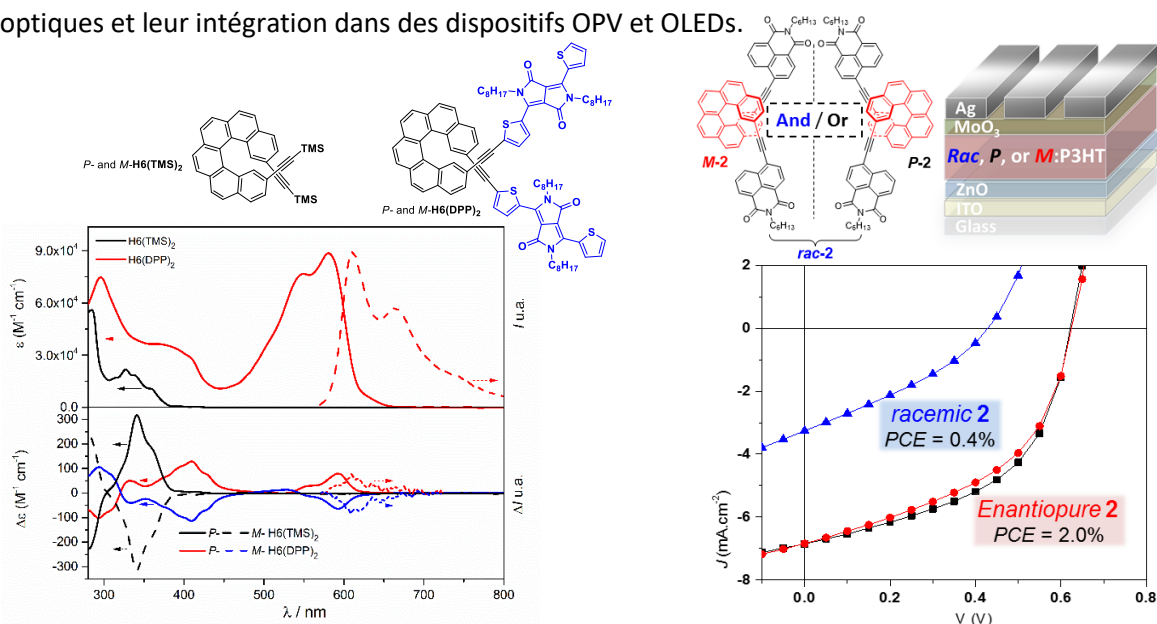
## Matériaux moléculaires chiraux pour l'optoélectronique

Ludovic Favereau,<sup>1</sup> Monika Srebro-Hooper,<sup>2</sup> Francesco. Zinna,<sup>3</sup> Philippe Blanchard,<sup>4</sup> Clément Cabanetos,<sup>4</sup> Nicolas Vanthuyne,<sup>5</sup> Lorenzo Di Bari,<sup>3</sup> Jochen Autschbach,<sup>6</sup> Jeanne. Crassous<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dr. L. Favereau, Dr. J. Crassous, Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226, Rennes (France). <sup>2</sup> Dr. M. Srebro-Hooper, Jagiellonian University, Krakow (Poland). <sup>3</sup> Dr. F. Zinna, Prof. L. Di Bari, University of Pisa, Pisa (Italy). <sup>4</sup> Dr. C. Cabanetos, Dr. P. Blanchard, MOLTECH-Anjou UMR 6200, Angers (France). <sup>5</sup> Dr. N. Vanthuyne, Aix Marseille University, Marseille (France). <sup>6</sup> Prof. J. Autschbach, University at Buffalo, Buffalo (USA).

[ludovic.favereau@univ-rennes1.fr](mailto:ludovic.favereau@univ-rennes1.fr)

Les édifices moléculaires  $\pi$ -conjugués chiraux connaissent un fort engouement en raison de l'interaction particulière des molécules chirales avec une lumière circulairement polarisée, présentant un potentiel intéressant pour l'affichage 3D ou encore le stockage d'information.<sup>1</sup> Les hélicènes et leurs dérivés sont des cibles moléculaires chirales de choix pour obtenir d'intenses propriétés optiques et chirales de par leur unique  $\pi$ -conjugaison intrinsèque hélicoïdale.<sup>2</sup> Une des thématiques de recherche de notre groupe porte sur l'ingénierie moléculaire de [6]hélicènes chiraux *via* la chimie organométallique ou l'introduction de colorants organiques pour développer les propriétés photophysiques chirales des hélicènes (circular dichroism (CD) et circularly polarized luminescence (CPL)).<sup>3</sup> Durant cette présentation, les résultats obtenus sur la fonctionnalisation de [6]hélicènes énantio-pures par des unités chromophoriques de type dikétopyrrolopyrroles et naphthalimides viendront illustrer le potentiel de ces nouveaux dérivés  $\pi$ -conjugués chiraux à travers leurs propriétés chiroptiques et leur intégration dans des dispositifs OPV et OLEDs.



**Fig. 1.** Gauche : Spectres d'Epsilon et de luminescence de  $H6(TMS)_2$  (noir) et  $H6(DPP)_2$  (rouge) avec le CD et la CPL des énantiomères *P* et *M*. Droit : Courbes intensité-tension de cellules OPV obtenues avec *rac-2* (bleu), *P-2* (noir) et *M-2* (rouge).

[1] *Chirality at the Nanoscale, Nanoparticles, Surfaces, Materials and more* (Ed.: D. Amabilino), Wiley-VCH, **2009**; b) *Molecular Switches* (Eds: B. L. Feringa, W.R. Browne), Wiley-VCH, 2<sup>nd</sup> ed., **2011**.

[2] a) C.-F. Chen and Y. Shen, *Helicene Chemistry: From Synthesis to Applications*, Springer-Verlag, Berlin, **2017**; *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463; c) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1051.

[3] a) N. Saleh, C. Shen, J. Crassous, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3680; b) P. Josse, L. Favereau, C. Shen, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard, C. Cabanetos, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2017**, 10.1002/chem.201701066.

## Ferrocenyl alkanethiol based molecular rectennas

C. Reynaud<sup>1\*</sup>, D. Duché<sup>1</sup>, U. Palanchoke<sup>1</sup>, L. Patrone<sup>1</sup>, J. Le Rouzo<sup>1</sup>, L. Escoubas<sup>1</sup>, J.-M. Nunzi<sup>1,3</sup>, C. Gourgon<sup>2</sup>, A. Charai<sup>1</sup>, C. Alfonso<sup>1</sup>, O. Margeat<sup>4</sup>, J. Ackermann<sup>4</sup>, J.-J. Simon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aix Marseille Univ, Univ Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France

<sup>2</sup> LTM CNRS, CEA Minatec, Uni. Grenoble Alpes, France

<sup>3</sup> Queens University, Dept. Phys. & Engr. Phys. & Astron. and Dept. Chem., Kingston, ON K7L 3N6

<sup>4</sup> Aix Marseille Univ, CNRS, CINaM, Marseille, France Canada

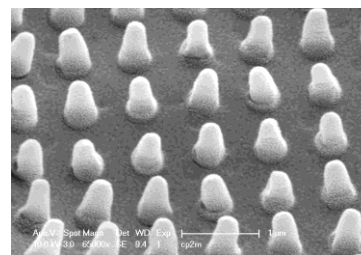
\* [clement.reynaud@im2np.fr](mailto:clement.reynaud@im2np.fr)

The photoconversion efficiencies of the 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> generation photovoltaic solar cells are limited by the physical phenomena involved during the photo-conversion processes. An upper limit around 30% has been predicted for a mono-junction solar cell. In this work, we study and develop 3<sup>rd</sup> generation solar cells composed of plasmonic nanoantennas associated with rectifying self assembled molecular diodes (or rectenna) to directly convert light into DC current. The rectenna technology is at odds with the actual photovoltaic technologies, since it is not based on the use of semi-conducting materials. This method could be applied to rectify electromagnetic waves from IR to the visible region of the spectrum.

The concept of optical rectennas goes back to the 70's when Bailey proposed that a nanoscale antenna coupled with a rectifier could harvest electromagnetic waves in the visible and infrared region [1]. The performance under a realistic sun illumination was found to be 44% for a single rectenna geometry [2]. Unlike the Shockley-Queisser limit, this 44% limit does not rely on the material, but strongly depends on the rectenna geometry. This feature makes rectenna arrays good candidates for tandem-like structures based on several antennas sizes and shapes, resulting in a promising low cost process. Today, nanoimprint technologies enable the fabrication of sufficiently small 3D structures to act as optical antennas. As for the rectifier element, organic molecular electronics could be a suitable solution which recently shown state of the art rectification ratio up to 10<sup>3</sup> [3].

Using an optoelectrical model, we discuss through simulations whether molecular diodes can be used as rectifying diodes in optical rectennas. First, the geometry of plasmonic nano-antennas has been optimized using an FDTD method. Then, we used a barrier tunnel model to optimize the design parameters of the molecular rectifiers such as their size and the energy position of their molecular orbitals [4].

Molecular diodes exhibiting rectification ratios between 10 and 70 have been associated with plasmonic nano-antennas to form rectennas. Nanopyramids have been fabricated into plastic substrates using a nanoimprint technique and then covered with a thin gold layer to form pyramidal plasmonic nano-antennas. This gold layer also acts as a bottom electrode in the rectenna. Then we build a self-assembled monolayer (SAM) of ferrocene alkanethiols molecules on the top of the metallic nano-antennas. Finally, the device has been completed by successive deposition of ZnO and of a gold top electrode. So far, our work focuses on electrical and chemical characterizations of rectenna samples.



Electron Microscope image of the plastic antennas coated with gold

### References

- [1] Bailey R. L., Journal of Engineering for Power, 73 (1972)
- [2] S. Joshi et al., Appl. Phys. Lett., vol. 102, no. 8, pp. 1–5 (2013)
- [3] L. Yuan et al., Nano Lett., vol. 15, no. 8, pp. 5506–5512 (2015)
- [4] D. Duche, et al., Journal of Applied Physics 121 (11), 115503, (2017)

## Polymères fluorés: impact des chaînes latérales sur les propriétés morphologiques et photovoltaïques

Olzhas A. Ibraikulov,<sup>1</sup> Patricia Chàvez,<sup>3</sup> Benoît Heinrich,<sup>2</sup> Ibrahim Bulut,<sup>3</sup> Patrick Lévêque,<sup>1</sup> Nicolas Leclerc,<sup>3</sup> Thomas Heiser\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICube/Université de Strasbourg-CNRS-ENGEE-INSa, 23 rue du Loess, Strasbourg, France

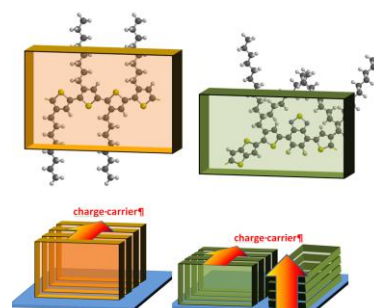
<sup>2</sup> IPCMS/Université de Strasbourg-CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, France

<sup>3</sup> ICPEES/Université de Strasbourg-CNRS-ECPM, 25 rue Becquerel, Strasbourg, France

\* thomas.heiser@unistra.fr

L'introduction d'atomes de fluor le long de la chaîne conjuguée de polymères semiconducteurs a permis récemment la synthèse de donneurs d'électrons particulièrement efficaces pour les cellules photovoltaïques organiques.<sup>1</sup> La forte affinité électronique du fluor augmente en effet le potentiel d'ionisation des polymères fluorés donnant lieu à un accroissement de la tension de circuit ouvert. En outre, pour certaines structures moléculaires, des liaisons faibles intramoléculaires (ex : F-S) rendent la chaîne conjuguée plus plane et améliorent la cristallinité des polymères et par conséquent la mobilité des charges. L'introduction d'atomes de fluor sur le cœur conjugué des polymères semble également avoir un impact positif sur la pureté des domaines. Une conséquence moins attendue et pourtant cruciale pour les composants, concerne la morphologie des mélanges polymères/fullerènes. Contrairement aux polymères semi-cristallins communs, tel que le poly(3-hexylthiophène), dont les domaines cristallins sont généralement constitués de lamelles orientées parallèlement au substrat (morphologie favorable au transport de charge dans le plan du substrat mais inappropriée pour la direction perpendiculaire au plan), les films à base de polymères fluorés sont souvent composés de cristaux orientés aléatoirement selon l'une ou l'autre des deux directions. Si cette particularité a des conséquences majeures sur les performances photovoltaïques, car elle favorise un transport de charge isotrope et permet le recours à des films absorbants relativement épais sans perte d'efficacité, son origine physique reste incertaine.

Dans cette contribution, nous allons présenter une étude approfondie, incluant des mesures de spectroscopie d'absorption, de diffraction X, de dynamique des charges et de caractérisations photovoltaïques, d'une série de polymères semiconducteurs se différenciant par le nombre d'atomes de fluors et par la nature des chaînes latérales. Au delà de la confirmation que la présence de fluor a un impact considérable sur le rendement de conversion (qui dans notre cas est multiplié par 3 pour atteindre une valeur maximale de 10,2%), nos résultats démontrent que l'introduction de chaînes alkyles longues et encombrées (une condition nécessaire pour maintenir une solubilité suffisante des polymères fluorés dans les solvants standards) est à l'origine de l'orientation favorable des polymères à l'interface avec le substrat. Ils confirment également que la présence du fluor augmente la cristallinité du polymère et améliore la pureté des domaines, deux propriétés qui contribuent aux bonnes performances photovoltaïques



### Références

[1] N. Leclerc, P. Chavez, O.A. Ibraikulov, T. Heiser, P. Lévêque, *Polymers* **8**, (2016) 11-38



## Bottom-Up Electrochemical Fabrication of Conjugated Ultrathin Layers with Tailored Switchable Properties

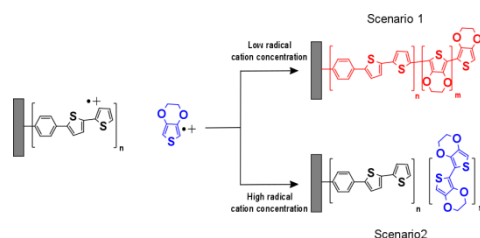
Verena Stockhausen<sup>1</sup>, Van Quyen Nguyen<sup>1,2</sup>, Pascal Martin<sup>1\*</sup>, Jean Christophe Lacroix<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, MPQ, CNRS-UMR 7162, Paris

<sup>2</sup> Department of Advanced Materials Science and Nanotechnology, University of Science and Technology of Hanoi (USTH), Vietnam

\* [pascal.martin@univ-paris-diderot.fr](mailto:pascal.martin@univ-paris-diderot.fr)

The bottom-up approach is at the heart of modern material science and provides an enormous creativity in its use as tool for the fabrication of an almost undetermined choice of smart materials<sup>1</sup>, interfaces<sup>2</sup> and nanoelectronic devices<sup>3</sup>. Ultrathin films of conjugated oligomers grafted on surfaces from diazonium salt reduction are of particular interest for the fabrication of molecular electronic devices.<sup>4</sup> They allow the fabrication in high yield of robust molecular junctions using CMOS-compatible processes.<sup>5</sup> Among such layers, ultrathin films combining thiophene and EDOT units exhibit unique on/off switching of their transport properties in electrochemical environment<sup>6</sup>. Overall, such systems combine the advantages of conductive oligomers with those of diazonium-based layers, i.e. fine control of the film thickness in the 2 to 20 nm range, ability to generate robust, pinhole-free, electroactive layers with two redox states of different conductivity.<sup>4,7</sup> In this work we investigate a bottom-up process based on the electrochemical oxidation of irreversible redox systems on such a switchable organic electrode, in order to create new ultrathin layers with tunable properties. Thus, two types of reactive radical-cations will be created in the vicinity of the electrode, and we will investigate the outcome of their chemical coupling and the resulting electrode modification.<sup>8</sup>



### Références

- (1) Santos, L.; Martin, P.; Ghilane, J.; Lacaze, P. C.; Lacroix, J.-C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5 (20), 10159–10164.
- (2) Nguyen, V.-Q.; Schaming, D.; Martin, P.; Lacroix, J.-C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7 (39), 21673–21681.
- (3) Lu, W.; Lieber, C. M. *Nat. Mater.* 2007, 6 (11), 841–850.
- (4) Martin, P.; Della Rocca, M. L.; Anthore, A.; Lafarge, P.; Lacroix, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134 (1), 154–157.
- (5) Fluteau, T.; Bessis, C.; Barraud, C.; Della Rocca, M. L.; Martin, P.; Lacroix, J.-C.; Lafarge, P. *J. Appl. Phys.* 2014, 116 (11), 114509.
- (6) Stockhausen, V.; Trippé-Allard, G.; Van Quynh, N.; Ghilane, J.; Lacroix, J.-C. *J. Phys. Chem. C* 2015, 150807093923005.
- (7) Fave, C.; Leroux, Y.; Trippé, G.; Randriamahazaka, H.; Noel, V.; Lacroix, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129 (7), 1890–1891.
- (8) Stockhausen, V.; Nguyen, V. Q.; Martin, P.; Lacroix, J. C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (1), 610–617.

## **Confinement de molécules $\pi$ -conjuguées dans les nanotubes de carbone monofeuillets: étude des transferts de charge**

Y. Almadori<sup>(1)</sup>, G. Delport<sup>(2)</sup>, N. Izard<sup>(1)</sup>, B. Jousselme<sup>(3)</sup>, S. Campidelli<sup>(3)</sup>, Y. Sato<sup>(4)</sup>, K. Suenaga<sup>(4)</sup>, J.S. Lauret<sup>(2)</sup>, G. Cassabois<sup>(1)</sup>, J-L. Bantignies<sup>(1)</sup>, L. Alvarez<sup>(1)</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire Charles Coulomb (L2C), UMR 5221 CNRS-Université de Montpellier, 34095 Montpellier, F-France.*

<sup>2</sup> *Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Univ. Paris-Sud, ENS Cachan, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex, France*

<sup>3</sup> *CEA-Saclay, IRAMIS, NIMBE, Laboratoire d'Innovation en Chimie des Surfaces et Nanosciences (LICSEN), 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

<sup>4</sup> *Nanomaterials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8565, Japan*

\* laurent.alvarez@umontpellier.fr

L'encapsulation de molécules  $\pi$ -conjuguées dans la cavité de nanotubes de carbone monofeuillets permet l'élaboration de nano-systèmes hybrides aux propriétés optoélectroniques modulables. Cette étude concerne le confinement de quaterthiophène dans des nanotubes de différents diamètres. Les interactions physiques entre les chromophores confinés et les nanotubes hôtes sont étudiées par spectroscopies de photoluminescence (PL) et de diffusion Raman. Les mesures de PL montrent une amélioration importante de l'intensité de photoluminescence (facteur 5) pour les nanotubes de faibles diamètres (0.9 nm). Les modes Raman haute fréquence (bande G autour de 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) des systèmes hybrides présentent une baisse d'intensité associée à des modifications de profil et de position. Ces différents comportements sont compatibles avec un transfert d'électrons de la molécule vers le nanotube. De plus, proche de l'énergie d'absorption de la molécule confinée, les effets sur la bande G sont amplifiés, suggérant fortement un transfert d'électrons photo-induit. Enfin, le profil Breit-Wigner-Fano (caractéristique du couplage électron-phonon dans les nanotubes métalliques) de la bande G est fortement affecté pour les nanotubes métalliques fonctionnalisés en surface, ce qui traduit un affaiblissement du couplage électron-phonon. Après encapsulation du quaterthiophène, ce profil particulier est retrouvé, ce qui suggère fortement un renforcement du couplage. Ainsi, le confinement de molécules  $\pi$ -conjuguées dans les nanotubes de carbone permet de déplacer le niveau de Fermi du nanotube et, par conséquent, de moduler les propriétés opto-électroniques.

# Propriétés photoélectriques de cellules solaires organiques inverses intégrant des nanosphères de type cœur-coquille $\text{Ag@SiO}_2$

Kekeli N'Konou<sup>1</sup>, Malika Chalh<sup>2</sup>, Virginie Monnier<sup>3</sup>, Yann Chevolut<sup>3</sup>, Sylvain Vedraine<sup>2</sup>, Philippe Torchio<sup>1,\*</sup>

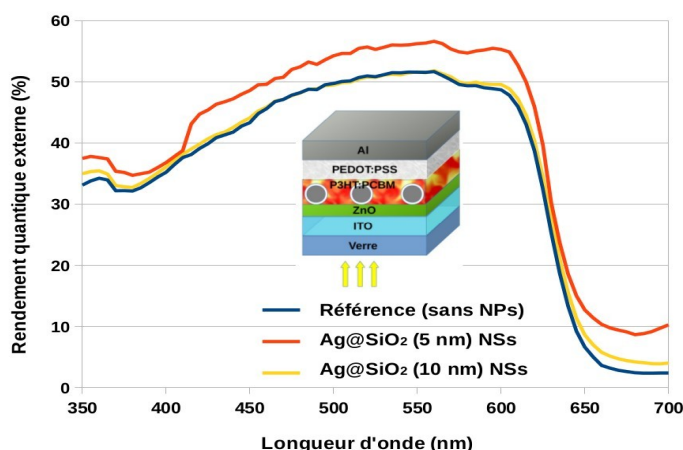
<sup>1</sup>Aix-Marseille Univ, IM2NP, CNRS-UMR 7334, Domaine Universitaire de Saint-Jérôme, Service 231, 13397 Marseille Cedex 20, France

<sup>2</sup>Université de Limoges, XLIM-CNRS 7252, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

<sup>3</sup>Université de Lyon, Institut des Nanotechnologies de Lyon UMR CNRS 5270, Ecole Centrale de Lyon, 36 Avenue Guy de Collongue, F-69134 Ecully, France.

\* E-mail: [philippe.torchio@univ-amu.fr](mailto:philippe.torchio@univ-amu.fr)

L'une des approches pour améliorer les performances des cellules solaires organiques sans augmenter l'épaisseur de la couche photo-active est d'incorporer des nanoparticules (NPs) métalliques dans la couche active ou à sa proximité. Ces NPs peuvent alors générer des effets optiques diffusifs ou bien des résonances issues de plasmons localisés qui pourront favoriser la création de porteurs de charge. Il est fondamental d'utiliser des couches actives fines à cause de la faible mobilité de ces porteurs de charge. Dans notre étude, nous utilisons des NPs de type cœur-coquille ( $\text{Ag@SiO}_2$ ) car la coquille diélectrique est susceptible d'éviter des problèmes électriques comme la recombinaison des porteurs de charges, la diminution des résistances shunts par création de courts-circuits ou la désexcitation des excitons, qui se pourraient se produire au contact de NPs métalliques purs (Ag). Nous étudions les propriétés photoélectriques de cellules solaires organiques inverses plasmoniques incorporant des nanosphères (NSs)  $\text{Ag@SiO}_2$  synthétisés avec une épaisseur de coquille de 5 nm et de 10 nm puis déposées par tournette sur la couche d'oxyde de zinc. Les cellules contenant ces NSs  $\text{Ag@SiO}_2$  avec une épaisseur de coquille de 5 nm ont permis d'obtenir une augmentation du rendement de conversion de 3,82 à 3,97%, soit une amélioration relative de 15%, et un gain de densité de courant de court-circuit de 12,03 à 13,44 mA/cm<sup>2</sup> par rapport aux cellules de référence (sans NPs).



## Jeudi 19 Octobre

### Session 4 (matinée) : Ingénierie moléculaire 2

8h45-9h30 : **Philippe Blanchard**, MOLTECH-Anjou. *Conférence invitée.*  
Ingénierie de nouveaux matériaux moléculaires pour l'électronique organique

9h30-9h50 : **Sébastien Clément**  
"Design de couches interfaciales à partir de polyélectrolytes pi-conjugués pour les cellules solaires organiques"

9h50-10h10 : **Lambert Sicard**, *Cassandra Quinton, Joëlle Rault-Berthelot, Cyril Poriel*  
"Régioisomérisation de Spirobifluorene : étude structure-propriétés pour application en OLED phosphorescente bleue"

10h40-11h : **Patrick Lévêque**, *Ibrahim Bulut, Quentin Huault, Antoine Mirloup, Patricia Chavez, Sadiara Fall, Anne Hébraud, Stéphane Méry, Benoît Heinrich, Thomas Heiser, Nicolas Leclerc*  
"Ingénierie de la structure moléculaire de dérivés de BODIPY efficaces pour le photovoltaïque organique"

11h-11h20 : *Hussein Awada, Antoine Bousquet, Christine Lartigau-Dagron, Laurent Billon*  
"Brosses de polymères conjugués, Core@Shell nanoparticules"

11h20-11h40 : **Rana Nakar**, *N. Berton, J. Faure-Vincent, F. Tran Van, N-G. Park, B. Schmaltz*  
"Matériaux transporteurs de trous à base de thiophène/carbazole pour cellules solaires pérovskites"

11h40-12h : **Thibaut Jarrosson**, *Claude Niebel, François Calard, Françoise Serein-Spirau, Jean-Pierre Lère-Porte, Jean-Marc Sotiropoulos, Karinne Miqueu*  
"Elaboration de composés  $\pi$ -conjugués «ultra-low-band-gap»"



**SPIC 2017 : Deuxième Congrès National Science et Technologie des Systèmes  $\pi$ -Conjugués**  
*16-20 Octobre 2017, Limoges (France)*

---

## **Conception de matériaux moléculaires à base de thiophène pour l'électronique organique**

Philippe Blanchard

*MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200, Faculté des sciences, 2 Bd Lavoisier, Université d'Angers, France*

[philippe.blanchard@univ-angers.fr](mailto:philippe.blanchard@univ-angers.fr)

Le développement des systèmes  $\pi$ -conjugués et le contrôle de leurs propriétés électroniques ont contribué à l'amélioration constante des performances des diodes électroluminescentes, des transistors à effet de champ et des cellules solaires organiques.

Comparées aux polymères, les molécules  $\pi$ -conjuguées ont l'avantage de présenter une structure bien définie, une synthèse reproductible et une purification plus aisée. Parmi elles, les dérivés d'oligothiophènes et les molécules  $\pi$ -conjuguées de type push-pull représentent deux classes de matériaux moléculaires semi-conducteurs très utilisés comme matériau actif en électronique organique.

Cet exposé présentera différentes approches d'ingénierie moléculaire visant à concevoir des matériaux moléculaires semi-conducteurs pour l'électronique organique. Ainsi des dérivés d'oligothiophènes spécifiquement conçus pour des transistors organiques à effet de champ ou des cellules solaires seront décrits. Par la suite, plusieurs molécules conjuguées de type push-pull, de structures relativement simples et accessibles, seront présentées et leurs performances photovoltaïques en tant que matériaux donneurs d'électron seront évaluées. Enfin des travaux sur la fonctionnalisation de dérivés oligothiophène et push-pull par des unités acceptrices d'électron seront décrits. Après avoir détaillé les propriétés électroniques des molécules résultantes de type D- $\sigma$ -A, ces dernières seront mises à profit pour l'élaboration de cellules solaires mono-composant.

# DESIGN DE COUCHES INTERFACIALES A PARTIR DE POLYELECTROLYTES $\pi$ -CONJUGUES POUR LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

Sébastien Clément<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut Charles Gerhardt, Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France

\*[sebastien.clement1@umontpellier.fr](mailto:sebastien.clement1@umontpellier.fr)

Durant les deux dernières décennies, les cellules solaires organiques sont apparues comme des candidats prometteurs pour la conversion de l'énergie solaire due à leur légèreté, leur flexibilité et leur potentiel pour une production de masse à bas coût. Les cellules solaires organiques constituées d'un mélange intime de polymères  $\pi$ -conjugués et de (méthano)fullerènes ont conduit à des rendements de conversion photovoltaïque excédant 10% après un vaste travail d'optimisation de la structure du polymère.

Simultanément, l'optimisation des interfaces est une approche efficace pour améliorer les performances des cellules solaires. Les polyélectrolytes  $\pi$ -conjugués (CPEs) (polymère ayant un squelette  $\pi$ -conjugué et des groupements ioniques pendants) se sont révélés des matériaux prometteurs pour booster les paramètres intrinsèques de la cellule. Néanmoins, des règles claires concernant la structure de ces matériaux d'interfaces font toujours défaut. Dans cette communication, la synthèse de polythiophènes cationiques incorporant différents groupements ioniques, contre-ions et ayant différentes topologies (homopolymères et copolymères à bloc) sera décrite avec pour objectif d'élucider les mécanismes sous-jacents permettant cette amélioration des performances (Figure 1). Quelques règles concernant la conception de ces CPEs seront également données afin d'optimiser la performance des cellules solaires.

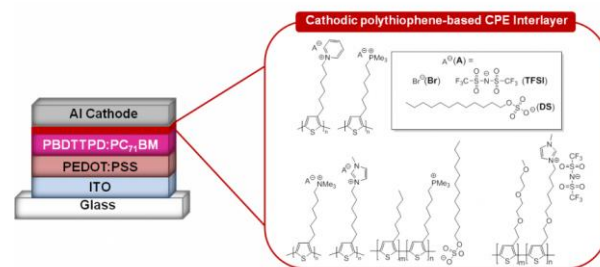


Figure 1 – Structure de quelques polythiophènes cationiques employés comme couche interfaciale dans les OPVs.

## Références

- [1] Z. He, H. Wu, Y. Cao, *Advanced Materials* **26** (2014) 1006-1024.
- [2] J. E. Houston, S. Richeter, S. Clément, R. C. Evans, *Polymer International* (2017), Accepted.
- [3] M. Chevrier, J. E. Houston, J. Kesters, N. Van den Brande, A. E. Terry, S. Richeter, A. Mehdi, O. Coulembier, P. Dubois, R. Lazzaroni, B. Van Mele, W. Maes, R. C. Evans, S. Clément, *Journal of Mater. Chemistry A* **3** (2015), 23905-23916.
- [4] J. Kesters, S. Govaerts, G. Pirotte, J. Drijkoningen, M. Chevrier, N. Van den Brande, X. Liu, M. Fahlman, B. Van Mele, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Manca, S. Clément, E. Von Hauff, W. Maes, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8** (2016), 6309-6314.

## Régioisométrie de Spirobifluorene : étude structure-propriétés pour application en OLED phosphorescente bleue

Lambert Sicard,<sup>1,\*</sup> Cassandre Quinton,<sup>1</sup> Joëlle Rault-Berthelot,<sup>1</sup> Cyril Poriel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) – Université de Rennes 1

\* [lambert.sicard@univ-rennes1.fr](mailto:lambert.sicard@univ-rennes1.fr)

Le concept de régioisométrie, rarement étudié en organique électronique, est un outil puissant qui s'avère utile pour le design moléculaire [1]. En effet, une modification structurelle simple peut avoir une grande influence sur les propriétés électroniques et physiques d'un semi-conducteur organique [2]. Ce travail présente la première étude des relations structure-propriétés d'une famille clef [2] de semi-conducteurs organiques, les quatre isomères de position du spirobifluorene (SBF) substitués en *para*, *meta*, ou *ortho*, dans notre exemple par un groupement phenyl modèle.

Les effets surprenants du pont et de la nature du lien sur les propriétés électroniques de ces régioisomères ont été mis en lumière et rationalisés. L'influence de la position du substituant sur les caractéristiques photophysiques a été particulièrement étudiée avec l'observation notable d'un effet différent sur l'état singulet et l'état triplet.

Le premier membre d'une nouvelle famille de SBF substitué en position 1, qui présente de meilleures performances en tant que matériau hôte en OLED phosphorescente bleue par rapport à ses autres régioisomères, a été synthétisé et décrit [4].

Ce travail ouvre ainsi une nouvelle voie prometteuse pour développer des matériaux hôtes efficaces, en exploitant notamment la position 1 du SBF avec une approche bipolaire (donneur-accepteur).

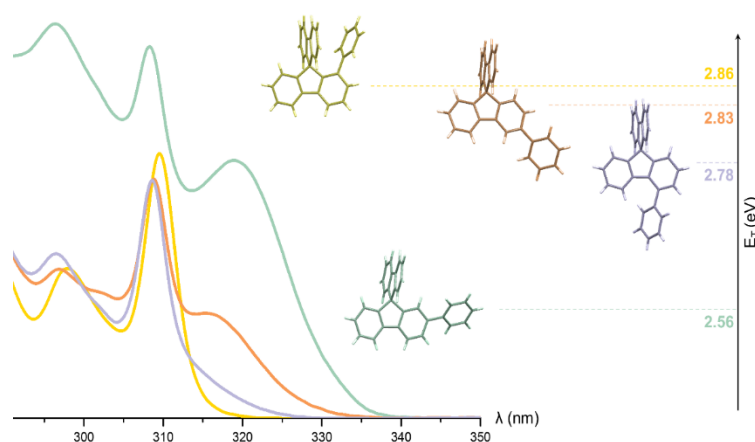


Figure 1 – Spectres UV-VIS et niveaux d'énergie de l'état triplet des quatre isomères de position SBF

### Références

- [1] M. Romain, D. Tondelier, J-C Vanel, B. Geffroy, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier, C. Poriel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 14147-14151
- [2] M. Romain, S. Thiery, A. Shirinskaya, C. Declairieux, D. Tondelier, B. Geoffroy, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, R. Métivier, C. Poriel, *Angew. Chem.* **127** (2015) 1192-1187
- [3] T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J Salbeck, *Chem. Rev.* **107** (2007) 1011-1065
- [4] L. Sicard, C. Quinton, J-D. Peltier, D. Tondelier, B. Geffroy, U. Biapo, R. Métivier, O. Jeannin, J. Rault-Berthelot, C. Poriel, *Chem. Eur. J.* **23** (2017) 7719-7727

## Ingénierie de la structure moléculaire de dérivés de BODIPY efficaces pour le photovoltaïque organique

Patrick Lévêque,<sup>1,\*</sup> I. Bulut,<sup>2</sup> Q. Huaultmé,<sup>2</sup> A. Mirloup,<sup>2</sup> P. Chávez,<sup>2</sup> S. Fall,<sup>1</sup> A. Hébraud,<sup>2</sup> S. Méry,<sup>3</sup> B. Heinrich,<sup>3</sup> T. Heiser,<sup>1</sup> N. Leclerc<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ICube/Université de Strasbourg-CNRS-ENGEEES-INSa, 23 rue du Loess, Strasbourg, FRANCE

<sup>2</sup> ICPEES/Université de Strasbourg-CNRS-ECPM, 25 rue Becquerel, Strasbourg, France

<sup>3</sup> IPCMS/Université de Strasbourg-CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, France

\* [patrick.leveque@unistra.fr](mailto:patrick.leveque@unistra.fr)

Les molécules dérivées de bore-dipyrométhène (BODIPY) restent relativement peu étudiées en tant que petite molécule soluble pour le photovoltaïque organique malgré des propriétés de photo-stabilité et d'absorption exceptionnelles. Récemment, notre groupe a démontré qu'un dérivé de BODIPY (TB<sub>2</sub> : *Figure 1*) pouvait être utilisé en tant que donneur d'électrons dans des cellules solaires à hétérojonction volumique. Un rendement de conversion de 4,7% avait été obtenu malgré un faible facteur de forme (FF < 50 %) [1]. Or, l'utilisation de plateformes  $\pi$ -conjuguées planes et structurantes à chaque extrémité de petites molécules permet d'augmenter l'inter-connectivité entre molécules et le transport de charges intermoléculaire [2]. Cette stratégie, appliquée à notre molécule de départ TB<sub>2</sub>, pourrait permettre d'augmenter significativement le facteur de forme et d'ainsi améliorer le rendement de conversion.

C'est pourquoi, dans la présente étude, nous avons fonctionnalisé le dérivé de BODIPY (TB<sub>2</sub>) avec deux unités triazatruxène (TAT), que nous avons utilisé auparavant pour des applications photovoltaïques [3]. La molécule « altère » de type TAT-BODIPY-TAT utilisant une liaison alcyne sur les positions 2 et 6 du cœur BODIPY (BET : *Figure 1*) a montré de meilleures propriétés de transport

que la molécule TB<sub>2</sub> en mélange avec l'accepteur d'électrons PC<sub>71</sub>BM. La conséquence directe est une augmentation significative du facteur de forme avec la molécule « altère » et un rendement de conversion de 5,8 % qui reste à l'heure actuelle le plus élevé mesuré pour une petite molécule soluble à base de BODIPY en cellule solaire à hétérojonction volumique [4].

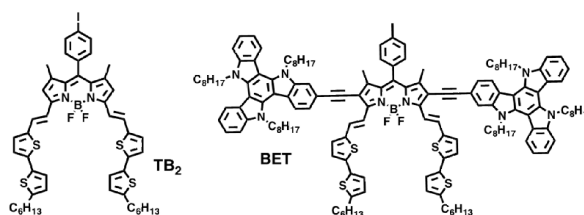


Figure 1 – Structure chimique des molécules TB<sub>2</sub> et BET

### Références

- [1] T. Bura, N. Leclerc, S. Fall, P. Lévêque, T. Heiser, P. Retaillau, S. Rhin, A. Mirloup, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 17404.
- [2] O. P. Lee, A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, C. H. Woo, T. W. Holcombe, J. E. Millstone, J. D. Douglas, M. S. Chen, J. M. J. Fréchet, *Adv. Mater.* **23** (2011) 5359.
- [3] T. Bura, N. Leclerc, R. Bechara, P. Lévêque, T. Heiser, R. Ziessel, *Adv. Energy Mater.* **3** (2013) 1118 ; I. Bulut, P. Chávez, A. Mirloup, Q. Huaultmé, A. Hébraud, B. Heinrich, S. Fall, S. Méry, R. Ziessel, T. Heiser, P. Lévêque, N. Leclerc, *J. Mater. Chem. C* **4** (2016) 4296.
- [4] I. Bulut, Q. Huaultmé, A. Mirloup, P. Chávez, S. Fall, A. Hébraud, S. Méry, B. Heinrich, T. Heiser, P. Lévêque, N. Leclerc, *ChemSusChem.* **10** (2017) 1878.





## **Brosses de polymères conjugués, Core@Shell nanoparticules**

**Hussein Awada, Antoine Bousquet, Christine Lartigau-Dagron\*, Laurent Billon**

*Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)  
UMR 5254, CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64053 Pau, France*

\* christine.lartigau-dagron@univ-pau.fr

Depuis qu'il a été découvert que le polyacétylène pouvait être préparé par une polymérisation de type Ziegler–Natta, beaucoup de polymères conjugués ont été synthétisés pour différentes applications : diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) pour écrans plats et éclairage, transistors à effet de champ display backplanes et électronique jetable, photo-détecteurs, et pas l'un des moindres le photovoltaïque organique (OPV). L'un des premiers challenges dans la chimie des polymères conjugués a été de concevoir des matériaux avec une amélioration du contrôle des propriétés électriques et optiques, ainsi qu'une mise en œuvre plus facile. En particulier, pour synthétiser des macromolécules solubles. Un autre défi est de développer des polymères dits à faible bande interdite, capables de capter plus de photons que le « classique » (poly(3-hexylthiophène), P3HT par exemple). Plus récemment, quelques groupes de recherche se sont tournés vers la possibilité de greffer un polymère conjugué à la surface d'un matériau inorganique, carboné (nanotube ou graphène) ou métallique dans le but de créer de nouveaux matériaux électro-actifs.<sup>1</sup>

Nous présenterons l'élaboration de nouvelles nanoparticules hybrides de type core@shell. Différentes stratégies ont été développées par notre groupe pour attacher de façon covalente des polymères conjugués à des particules d'oxyde métallique. Ici, la technique de « greffage vers » a été utilisée pour la synthèse d'un polymère fonctionnalisé par un triéthoxysilane. La synthèse, les caractérisations et les propriétés électroniques seront présentées.

Ensuite, la première démonstration de réalisation de nanoparticules core@shell avec un polymère à faible bande interdite. Cette fois, le « greffage à travers » a été appliqué en utilisant un système de monomères de type A-A et B-B. L'influence du temps de la polymérisation et de la densité de greffage sera discutée.

Ces matériaux hybrides ont un grand intérêt dans l'électronique organique et l'application photovoltaïque sera montrée.

### **Références**

(1) Bousquet, A.; Awada, H.; Hiorns, R. C.; Dagron-Lartigau, C.; Billon, L. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, in press. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.03.003>



## **MATERIAUX TRANSPORTEURS DE TROUS A BASE DE THIOPHENE/CARBAZOLE POUR CELLULES SOLAIRES PEROVSKITES**

R.Nakar<sup>1</sup>, N. Berton<sup>1</sup>, J.Faure-Vincent<sup>2</sup>, F. Tran Van<sup>1</sup>, N-G. Park<sup>3</sup>, B. Schmaltz<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie(PCM2E), Université de Tours, France*

<sup>2</sup>*CEA Grenoble, INAC, UMR5819 SyMMES (CEA-CNRS-Université Grenoble-Alpes), STEP, F-38000 GRENOBLE, France*

<sup>3</sup>*Sungkyunkwan University (SKKU), Séoul, Corée du sud.*

[Rana.nakar@etu.univ-tours.fr](mailto:Rana.nakar@etu.univ-tours.fr)

L'énergie solaire est devenue l'une des plus importantes sources d'énergie renouvelable. Durant ces dernières années, plusieurs technologies photovoltaïques émergentes ont montré un grand intérêt. Comme par exemple, les cellules solaires hybrides utilisant une structure pérovskite étant que sensibilisateur. En 2009, l'équipe de T.Miyasaka a été la première à utiliser ces pérovskites dans les Dye sensitized solar cells (DSSC) tout solide et ont obtenu un rendement de conversion de 3,8% [1]. A l'heure actuelle, le dernier record est de 22,2% [2]. L'utilisation de pérovskites est encore aujourd'hui combinée avec un matériau transporteur de trous (HTM) afin d'atteindre un rendement élevé. Le spiro-OMeTAD est le HTM le plus étudié et utilisé. Cependant, il est onéreux pour des applications à grande échelle. C'est pourquoi, le développement de verres moléculaires bas coût associé à de bonnes performances représentent un défi scientifique.

Le but de ce travail est d'étudier la relation structure / propriétés de nouveaux verres moléculaires à base d'unités carbazole et thiophène et de les comparer avec le Spiro-OMeTAD comme référence. La conception de ces HTM est basée sur les propriétés électroniques spécifiques des oligothiophènes [3] et d'un dérivé de carbazole développé dans notre laboratoire [4,5]. Dans cette présentation, nous développerons et expliquerons notre stratégie de synthèse afin d'obtenir une famille de molécules variant par le nombre d'unités thiophène et carbazole. Leurs propriétés thermiques et électroniques seront discutées ainsi que leur utilisation comme HTM dans des cellules solaires pérovskite.

[1]. A.Kojima, J. Am. Chem. Soc., 131:6050, 2009.

[2]. Y.Yang et al., Nature, 544:155,2017.

[3]. J. Roncali, Chem. Rev., 92:711, 1992.

[4]. A. Tomkeviciene et al., Syn. Met., 162:1997, 2012.

[5]. A. Michaleviciute et al., J. Power Sources, 253:230, 2014

## Elaboration de composés $\pi$ -conjugués «ultra-low-band-gap»

Thibaut Jarrosson,<sup>1,\*</sup> Claude Niebel,<sup>1</sup> François Calard,<sup>1</sup> Françoise Serein-Spirau<sup>1</sup>,  
Jean-Pierre Lère-Porte,<sup>1</sup> Jean Marc Sotiropoulos,<sup>2</sup> Karinne Miqueu<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> ICGM, AM2N; ENSCM, 8, rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 05  
<sup>2</sup> IPREM, Equipe Chimie-Physique, Hélioparc - 2 av. Président ANGOT, 64053 PAU Cedex 9  
\* thibaut.jarrosson@enscm.fr

Dans le domaine des matériaux, le développement de semi-conducteurs organiques a été très important au cours des dernières décennies grâce à leurs vastes versatilités structurales permettant une modulation de leurs propriétés électronique et optoélectronique.<sup>1</sup> Celles-ci dépendent de la nature des unités monomères impliquées ainsi que des longueurs effectives de conjugaison qui correspondent à l'étendue du système  $\pi$  sur le squelette moléculaire.<sup>2</sup> Il est donc important de pouvoir comprendre et prévoir l'incidence, sur les propriétés électroniques de la molécule, du choix des fragments moléculaires qui la constituent.

Les composés « ultra low band gap » ont été élaborés par ingénierie moléculaire impliquant des enchaînements  $\pi$ -conjugués riches en électrons à des motifs attracteurs d'électrons dérivés de benzothiadiazole ou du benzobis(thiadiazole). Le choix de ces briques s'est appuyé sur les résultats de calculs théoriques prédictifs par DFT et TDDFT.<sup>3</sup>

Dans un contexte de transition énergétique, nous avons étendu la démarche à de nouveaux motifs d'origine végétale dont l'intérêt est de proposer des structures complexes et multifonctionnelles. Ainsi, nous avons valorisé la Lapachone issue de l'Ipé (arbre brésilien), qui permet l'obtention d'un nouveau squelette de la thiadiazoloquinoxaline contribuant à la diminution de la bande interdite (motifs A2 et A3).

Après leurs élaborations, les enchaînements DAD (Fig. 1) ont été caractérisés et l'interprétation des résultats expérimentaux valident les prévisions issues des calculs théoriques. De tels enchaînements possèdent des propriétés d'absorption et d'émission singulières jusque dans le proche infra-rouge.

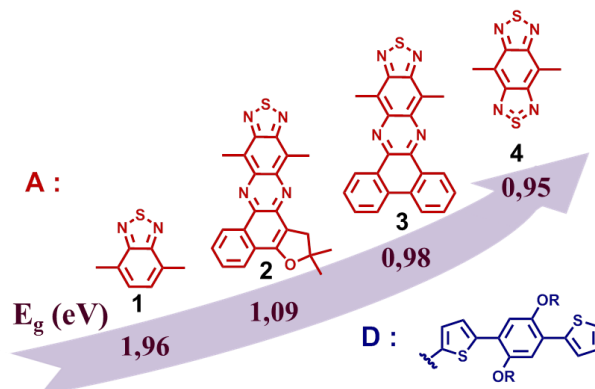


Figure 1 : Oligomères  $\pi$ -conjugués à faible bande interdite de type DAD

[1] a) Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Rev.* 2015, 115, 12633; b) Steckler, T. T.; Henriksson, P.; Mollinger, S.; Lundin, A.; Salleo, A.; Andersson, M. R. J. *Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 1190

[2] N. Hergué, C. Mallet, P. Frère, M. Allain, J. Roncali *Macromolecules*, 2009, 42, 5593

[3] Lois, S.; Florès, J.-C.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. J. E.; Miqueu, K.; Sotiropoulos, J.-M.; Baylère, P.; Tillard, M.; Belin, C. *Eur. J. Org. Chem.* 2007, 2007, 4019

## Jeudi 19 Octobre

### *Session 5 (après-midi) : Structuration et caractérisations 2*

14h15-15h : **Jean-Christophe Lacroix** (Université Paris Diderot). *Conférence invitée.*  
New Insights in Molecular Electronic and Plasmonic Molecular Electronic

15h00-15h20 : **Daniel Funes Hernando**, Jean-Yves Mevellec, Bernard Humbert,  
Jean Luc Duvail  
"Coaxial nanowires for remote SERS"

15h20-15h40 : Fabien Miomandre, **Yahdi Bin Rus**, Laurent Galmiche, Pierre Audebert,  
Emmanuel Maisonhaute  
"Electrodeposited silver nanoparticles on functionalized graphene sheets: a  
new platform for SERS and electrocatalysis"

16h10 16h30 : **Charles Cougnon**  
"Apports, limitations et avancées récentes de la stratégie du greffage pour le  
stockage électrochimique de l'énergie."

16h30-16h50 : **Cédric Desgranges**, Hugo Siguret, Fouad Ghamouss, Aurélien Boisset, Jérémie  
Descarpentries, Léa Darchy, Thomas Vignal, Romain Lafourcade, Mathieu  
Pinault, Philippe Banet, Pierre-Henri Aubert, Martine Mayne L'Hermite,  
François Tran-Van  
"Supercondensateurs hybrides à base de VACNT-PMeT sur aluminium"

16h50-17h10 : **Wisly Truong**, Fabrice Rossignol, Bernard Ratier, Pierre Audebert, Patrice  
Simon  
"Supercondensateurs/Batteries en technologie hybride. Systèmes de  
stockage de l'énergie pour capteurs autonomes"

17h10-17h30 : Dorian Gaboriau, Mylène Brachet, Maxime Boniface, David Aradilla, Dmitry  
Aldakov, Gérard Bidan, Jean Le Bideau, Thierry Brousse, Pascal Gentile,  
**Saïd Sadki**  
"Bottom-Up Silicon Nanotrees : a new Toolbox for Integrated On-chip EDLCs"



**SPIC 2017 : Deuxième Congrès National Science et  
Technologie des Systèmes  $\pi$ -Conjugués**  
*16-20 Octobre 2017, Limoges (France)*

---

## **New Insights in Molecular Electronic and Plasmonic Molecular Electronic**

Jean-Christophe Lacroix, Conférence invitée

<sup>1</sup> *Université Paris Diderot*  
[lacroix@univ-paris-diderot.fr](mailto:lacroix@univ-paris-diderot.fr)

## Coaxial nanowires for remote SERS

D. Funes-Hernando<sup>1\*</sup>, J.Y. Mevellec<sup>1</sup>, B. Humbert<sup>1</sup>, J.L. Duvail<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut des Matériaux de Nantes, Université de Nantes 44322 NANTES (France)

\*daniel.funes@cnsr-immn.fr

Pi-conjugated polymers are versatile materials for optoelectronic devices due to the tunability of their properties with doping. Their coupling with plasmonic materials has been much investigated over the last decade. Among the fascinating phenomena associated with the light-matter interaction in the vicinity of the metallic nanostructures, surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) effect is of particular interest with strong developments in SERS sensors. Recently, remote-sensing has been proposed as an innovative strategy to exploit the propagative nature of surface plasmon polaritons. It permits to separate the excitation and the detection area. In this scope, we have designed coaxial nanowires made of a gold plasmonic core and a poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) (PEDOT) shell as a Raman emitter.

We developed an original template-based process to synthesize one-dimensional coaxial Au@PEDOT nanostructures. The success of the fabrication was demonstrated by correlating, for the same single nanowire, the morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM) and the spectroscopic analysis by polarized Raman spectroscopy. The coaxial morphology can be achieved all along the nanowire or only close to the tips, as shown in Figure 1. Moreover, a strong preferential orientation of the PEDOT chains was evidenced with conjugated segments perpendicular to the nanowire main axis (Figure 1(b)), while it is parallel in the case of pure PEDOT nanowires. It is attributed to the extremely confined electropolymerization within the 5 to 15 nm gaps between the gold core and the alumina pore surface.

The achievement of a remote SERS effect is under investigation. A specific experimental set-up has been developed to separate spatially the excitation laser spot and the detection area by few micrometres. This newly explored phenomenon would allow us to excite one tip of the nanowire and collect the enhanced Raman signal of PEDOT at the opposite tip. This novel behaviour could have applications in the remote detection of photo-degradable substances.

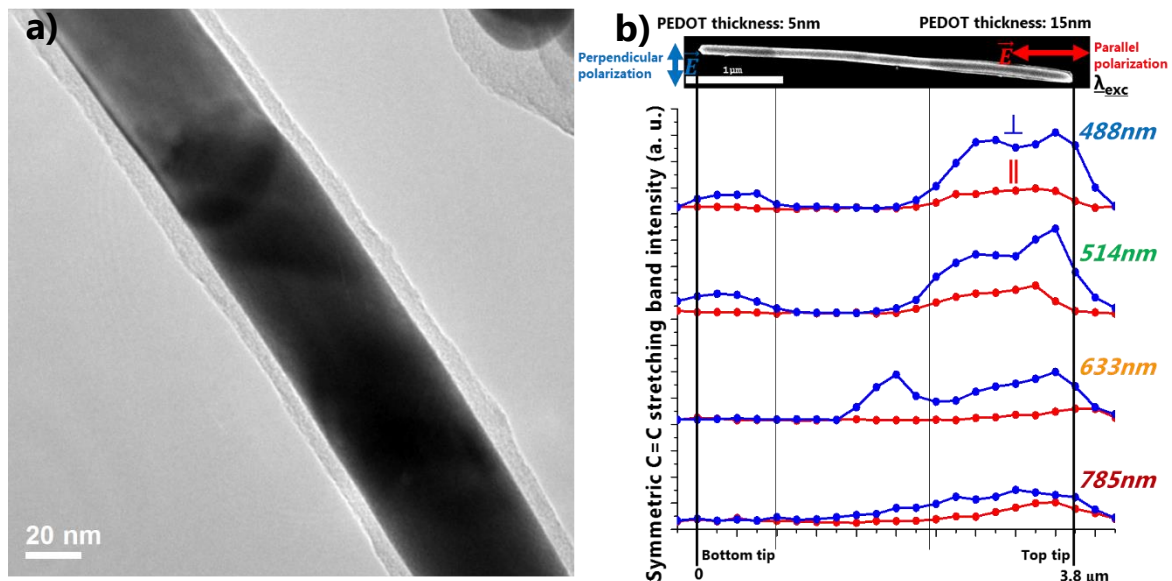


Figure 1 – a) Transmission electron microscopy image of a single Au@PEDOT nanowire, with a corer Au diameter of about 48 nm and a PEDOT shell thickness of  $8 \pm 2$  nm. b) SEM image and correlated Raman intensity of the symmetric C=C stretching band measured along the Au@PEDOT nanowire for light ( $\lambda_{exc} = 488, 514, 633, 785$  nm) polarized parallel (red) or perpendicular (blue) to the nanowire axis. In this case, PEDOT grew only at the tips (Au core  $\approx 95$ nm, length =  $3.8\mu\text{m}$ ).

## Electrodeposited silver nanoparticles on functionalized graphene sheets : a new platform for SERS and electrocatalysis

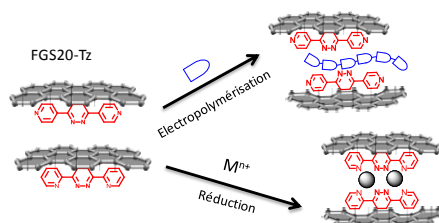
Yahdi Bin RUS,<sup>1,\*</sup> Laurent GALMICHE,<sup>1</sup> Pierre AUDEBERT<sup>1</sup>, Emmanuel MAISONHAUTE<sup>2</sup>, Fabien MIOMANDRE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> PPSM- ENS PARIS SACLAY, 61 Avenue Président Wilson, 94235 Cachan (France)

<sup>2</sup> LISE, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris (France)

\* [yahdibinrus24@gmail.com](mailto:yahdibinrus24@gmail.com)

The search for new nanocomposites combining metallic nanoparticles and conjugated systems like conducting polymers or reduced graphene is very active to design materials with advanced properties[1]. Silver nanoparticles (AgNPs) can be efficiently coated on the surface of chemically modified graphene in a one-step electrodeposition process. Graphene was prior functionalized by selected tetrazine derivatives through inverse electron demand Diels–Alder reaction [2] leading to a material incorporating new chemical functions facilitating the second step (see figure 1). Then potentiostatic pulse techniques were employed in the electrodeposition process, to control the size and density of AgNPs on the surface of graphene in the final composite. Varying the size of the particles allow to orient the material toward various applications, like Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) for the largest particles and electrocatalysis for the smallest ones.



**Figure 1** : General strategy consisting in functionalizing reduced graphene sheets by tetrazine derivatives followed by electropolymerization or electrodeposition of metallic nanoparticles

These graphene/Ag NP samples were characterized using transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) thermal gravimetric analysis (TGA), energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS), and scanning electron microscope (SEM). Then SERS was investigated using thiophenol as the molecular substrate and it was demonstrated that SERS occurs where the NP are located using a combined AFM-Raman spectroscopy setup.

### Références

- [1] Lu, L.; Liu, J.; Hu, Y.; Zhang, Y.; Chen, W., Graphene-Stabilized Silver Nanoparticle Electrochemical Electrode for Actuator Design. *Advanced Materials* **2013**, *25* (9), 1270-1274.
- [2] Li, Y.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Galmiche, L.; Alain-Rizzo, V.; Audebert, P., Inverse Electron Demand Diels-Alder Reactivity and Electrochemistry of New Tetrazine Derivatives. *Chemelectrochem* **2017**, *4* (2), 430-435.



## Apports, limitations et avancées récentes de la stratégie du greffage pour le stockage électrochimique de l'énergie.

Charles COUGNON

MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France.

[charles.cougnon@univ-angers.fr](mailto:charles.cougnon@univ-angers.fr)

Depuis plus de deux décennies, les dispositifs de stockage électrochimiques de l'électricité ont entamé leur révolution organique. Pseudo-supercondensateurs, supercondensateurs redox et dispositifs hybrides "tout organiques" ont déjà conquis les communautés scientifique et industrielle, même si des efforts importants restent à faire pour améliorer leurs performances et leur stabilité afin de pouvoir les intégrer de manière permanente à des structures de longue durée de vie (aéronautique, automobile, bâtiment, etc...). Une stratégie récente consiste à greffer de petites molécules électroactives à la surface de carbones activés.<sup>[1,2]</sup> L'assemblage de ces éléments génériques hautement modulables conduit à un très grand nombre de combinaisons possibles et des règles doivent être respectées pour que le greffage soit bénéfique. Ce travail présente les apports et les limitations de la stratégie du greffage, et se conclut sur une alternative originale au greffage des molécules sur le carbone.

L'utilisation d'un liant polymère comme plateforme pour le greffage d'unités catéchol semble être une alternative prometteuse au greffage du carbone, puisqu'il permet de réconcilier la molécule et le carbone en maintenant une bonne capacité spécifique totale, une plus grande surface accessible aux ions de l'électrolyte et une faible résistance au transport des ions dans la porosité du carbone.<sup>[3]</sup>

### References:

<sup>[1]</sup> G. Pognon et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** (2012) 3788-3796.

<sup>[2]</sup> B.D. Assresahegn et al., *Carbon* **92** (2015) 362-381.

<sup>[3]</sup> C. Benoit et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **128** (2016) 5404-5407.



# Supercondensateurs hybrides à base de VACNT-PMeT sur aluminium

**C. Desgranges**<sup>1,3</sup>, H. Siguret<sup>1,3</sup>, F. Ghamouss<sup>1</sup>, A. Boisset<sup>3</sup>, J. Descarpentries<sup>3</sup>, L. Darchy<sup>3</sup>, T. Vignal<sup>4</sup>, R. Lafourcade<sup>2</sup>, M. Pinault<sup>2</sup>, P. Banet<sup>4</sup>, H. Hauf<sup>3</sup>, P.H. Aubert<sup>4</sup>, M. Mayne-L'Hermite<sup>2</sup>, F. Tran-Van<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), EA 6299, Université François Rabelais, Tours, France

<sup>2</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>3</sup> NAWA Technologies SA, 9 rue des genêts, Lot des Lampis, 13510, Equilles, France

<sup>4</sup> LPPI, EA 2528, Université de Cergy-Pontoise, France

[cédric.desgranges@univ-tours.fr](mailto:cédric.desgranges@univ-tours.fr),

Les matériaux d'électrodes basés sur des Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés (VACNT) ont démontré un fort intérêt comme alternative aux matériaux à base de Carbone Activé (CA) utilisés dans les supercondensateurs <sup>[1]</sup>. Nous avons montré récemment la possibilité d'élaborer des nanocomposites par électrodépôt en milieu liquide ionique (LI) de poly(méthylthiophène) (PMeT) sur des tapis de VACNT possédant des capacitances spécifiques prometteuses <sup>[2]</sup>. Des dispositifs asymétriques CA/LI/VACNT-PMeT obtenus sur collecteur d'acier ont montré des premiers résultats encourageants <sup>[3]</sup>. Dans ce travail, nous montrons la possibilité de réaliser des VACNT sur collecteur d'aluminium de densité de NTC augmentée (X100) puis l'électrodépôt du PMeT dans l'épaisseur du tapis <sup>[4]</sup>. Cette électrode composite nanostructurée a été caractérisée par MEB et MET afin de mettre en évidence un dépôt conforme dans la profondeur du tapis. Cette électrode a été montée dans un dispositif asymétrique avec une électrode de carbone activé et contenant différents milieux électrolytiques. Les performances en termes de puissance ont été augmentées de près d'un facteur dix par rapport aux premières générations de dispositifs obtenues sur acier et seront comparées à des dispositifs symétriques à base de CA. La cyclabilité des dispositifs sera également discutée selon la formulation de l'électrolyte.

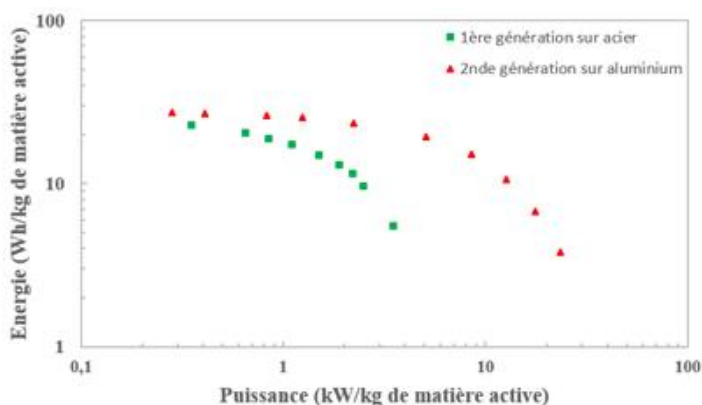
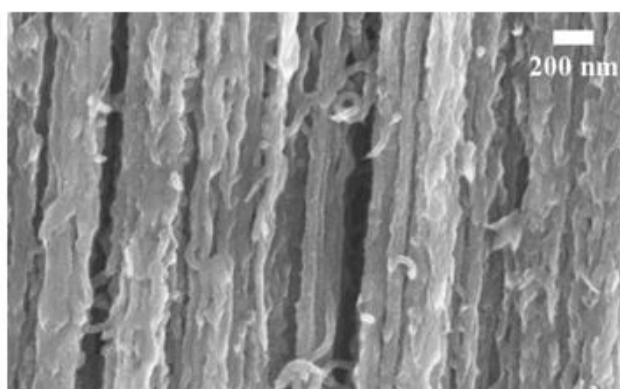


Figure : Image MEB d'un composite PMeT/VACNT sur collecteur d'aluminium et diagramme de Ragone d'un dispositif hybride CA/VACNT-PMeT de première génération sur collecteur acier et de seconde génération sur aluminium.

## Références :

- (1) D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaïke, H. Hatori, M. Yumura, and S. Iijima, *Nature Materials*, 5, (12), 987–994, **2006**.
- (2) S. Lagoutte, P.-H. Aubert, M. Pinault, F. Tran-Van, M. Mayne-L'Hermite, and C. Chevrot, *Electrochimica Acta*, (130), 754–765, **2014**.
- (3) M. Porcher, « Matériaux nanostructurés Polymères Conjugués / Nanotubes de Carbone Verticalement Alignés pour la réalisation de supercondensateurs », Travaux de thèse, **dec-2016**
- (4) A. Boisset, L. Darchy, J. Descarpentries, H. Hauf, T. Vignal, M. Mayne, M. Pinault, P-H Aubert, P. Banet, F. Ghamouss, F. Tran-Van, **patent**, N°FR1751669



## **Supercondensateurs/Batteries en technologie hybride Systèmes de stockage de l'énergie pour capteurs autonomes**

Wisly TRUONG<sup>1</sup>, Fabrice ROSSIGNOL<sup>2</sup>, Bernard RATIER<sup>1</sup>, Pierre AUDEBERT<sup>3</sup>, Patrice SIMON<sup>4</sup>

<sup>1</sup> XLIM, UMR CNRS 7252, Université de Limoges, Limoges, FRANCE

<sup>2</sup> Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), UMR CNRS 7315, Centre Européen de la Céramique, Limoges, FRANCE

<sup>3</sup> Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires (PPSM), UMR CNRS 8531, ENS Cachan, Cachan, FRANCE

<sup>4</sup> Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

[wisly.truong@etu.unilim.fr](mailto:wisly.truong@etu.unilim.fr)

Dans le cadre d'un projet de réseau de capteurs autonomes mené par les chercheurs du LabEx  $\Sigma$ LIM, notre objectif est de développer la partie stockage de l'énergie du système. En réponse aux problèmes posés par les technologies actuelles qui sont très coûteuses, non eco-responsables et rencontrent des problèmes de stabilité [1], nous nous sommes orientés vers une technologie hybride combinant un fonctionnement de type « batterie » et un fonctionnement de type « supercondensateur ». Cette technologie hybride est basée sur les Lithiums-ions, le dispositif devant être souple et imprimable. Un composite constitué de matière carbonée et d'argile a été utilisé comme matériaux d'électrode et un liquide ionique comme électrolyte.

Dans le dispositif, le graphène est la matière active. Ce dernier est très utilisé dans le domaine des supercondensateurs [2]. Nous l'avons synthétisé par la méthode de Hummer modifiée puis réduit thermiquement. On propose ici d'intercaler le graphène avec de l'argile Montmorillonite, méthode innovante pour améliorer la conductivité ionique et l'aptitude à la mise en forme lors du procédé de fabrication des électrodes [3]. En effet, l'argile joue le rôle de liant dans l'électrode de graphène, de la même manière que le PVDF (Polyfluorure de vinylidène).

Nos résultats montrent que l'ajout d'argile rend l'électrode plus stable pour des utilisations en tension dépassant la fenêtre de fonctionnement des dispositifs. Ainsi, l'endommagement du dispositif au cours du cyclage est réduit du fait de la présence d'argile qui limite les phénomènes d'oxydo-réduction.

### **Références :**

[1] A. Lewandowski et al., Journal of Power Sources 194 (2009), pp. 601–609

[2] Wan-Yu Tsai et al., Nano Energy 2 (2013), pp. 403–411

[3] Y. Ma et al., Electrochimica Acta 187 (2016), pp. 535–542

## Bottom-Up Silicon Nanotrees : a new Toolbox for Integrated On-chip EDLCs

Dorian Gaboriau,<sup>a, b, c, d, e</sup> Mylène Brachet,<sup>g</sup> Maxime Boniface,<sup>d, e, f</sup> David Aradilla,<sup>a, b, c</sup> Dmitry Aldakov,<sup>a, b, c</sup> Gérard Bidan,<sup>a, b, c</sup> Jean Le Bideau,<sup>g</sup> Thierry Brousse,<sup>g, h</sup> Pascal Gentile,<sup>d, e</sup> Saïd Sadki<sup>a, b, c</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, INAC-SyMMES, F-38000 Grenoble, France <sup>b</sup> CNRS, SyMMES, F-38000 Grenoble, France <sup>c</sup> CEA, INAC-SyMMES, F-38000 Grenoble, France <sup>d</sup> Univ. Grenoble Alpes, INAC-PHELIQS, F-38000 Grenoble, France <sup>e</sup> CEA, INAC- PHELIQS, F-38000 Grenoble, France <sup>f</sup> CEA, INAC- MEM, F-38000 Grenoble, France <sup>g</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes – CNRS, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3, France <sup>h</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

The current trend towards miniaturized and autonomous electronic devices requires innovative energy storage solutions. For instance, autonomous micro-sensor networks or implantable medical devices would need a robust power source with an extended cyclability as well as a large power density, which might be out of the scope of conventional battery technologies. For such applications, Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs) are promising alternatives, and their integration “on-chip” could allow tremendous innovations to emerge.<sup>1</sup> However, finding a suitable “on-chip” EDLC technology implies addressing key challenges, such as temperature resistance, silicon industry compatibility and good electrochemical performances on a small footprint. Although often considered as an “unconventional” supercapacitive electrode material, bottom-up, highly-doped nanostructured silicon offers extremely promising characteristics, both as bare electrode material in EDLCs<sup>2, 3</sup> or as current collector for pseudo-capacitive materials<sup>4</sup>. Nanostructures such as silicon nanowires (Si-NWs) or nanotrees (Si-NTrs) demonstrated excellent cyclability with more than 1 million cycles of galvanostatic charge/discharge under a 4 V wide electrochemical windows in EMI-TFSI ionic liquid, with large power densities and good capacitance values.<sup>2,3</sup> The aim of the present study is to provide insight on the potentialities of bottom-up silicon nanostructures as a toolbox for designing “on-chip” energy storage devices, by addressing several key challenges. In particular, the accessible surface area of the electrodes, can be greatly improved through careful optimization of the nanostructure morphologies, resulting in larger capacitances. A systematic study was conducted over different growth parameters, leading to remarkably diverse morphologies ranging from hyper branched Si-NTrs to a 3D interpenetrated highly conductive silicon nanowires network. We demonstrated capacitance values as high as 1.7 mF.cm<sup>-2</sup> in a 3 electrodes cell and excellent energy and maximum power densities for symmetric 2 electrodes devices (respectively 2.8 mJ.cm<sup>-2</sup> and 235 mW.cm<sup>-2</sup>) while retaining 80 % of the capacitance after 10<sup>6</sup> galvanostatic charge/discharge cycles. Additionally, the quasi-ideal capacitive behavior of the devices was retained even after long-term cycling. Furthermore, surface modification of the silicon nanostructures by Atomic Layer Deposited thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films boosted electrochemical performances, allowing symmetric 2 electrode devices to reach an unprecedented cell voltage of 5.5 V, improving energy and maximum power densities compared to unmodified nanostructured silicon. The cyclability was also largely enhanced, with only 3% capacitance fade after 10<sup>6</sup> galvanostatic charge/discharge cycles at 4 V, and almost no further degradation even after several 10<sup>5</sup> subsequent cycles over 5 V. Finally, “on-chip” integrated devices were designed by growing optimized nanostructures on an interdigitated electrode pattern, demonstrating the compatibility of our material with standard micro-patterning processes. In combination with a solid-state, ionogel, electrolyte, the devices can also display remarkable electrochemical performances over a wide temperature range (from -15 °C to 100 °C), and a resistance to the “solder reflow” conditions, paving the way to fully integrated, “on-chip” micro-supercapacitors which fulfill the key challenges for future applications.

- (1) Beidaghi, M.; Gogotsi, Y. *Energy & Environ. Sci.* **2014**, 7 (3), 867-884
- (2) Thissandier, F. ; Gentile, P. ; Pauc, N. ; Brousse, T. ; Bidan, G. ; Sadki, S. *Nano Energy* **2014**, 5, 20-27
- (3) Thissandier, F. ; Gentile, P. ; Brousse, T. ; Bidan, G. ; Sadki, S. *J. Power Sources* **2014**, 269, 740-746
- (4) Aradilla, D. ; Gaboriau, D. ; Bidan, G. ; Gentile, P. ; Boniface, M. ; Dubal, D. ; Gómez-Romero, P. ; Wimberg, J. ; Schubert, T.J.S. ; Sadki, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 13978-13985
- (5) D. Gaboriau, Maxime Boniface, A.Valero, D. Aldakov, T.Brousse, P.Gentile, and S. Sadki, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017 Article ASAP, DOI: 10.1021/acsami.7b0157

## Vendredi 20 Octobre

### *Session 6 (matinée) : Dispositifs et applications 2*

8h45-9h30 : **Olivier Simonetti**, Université de Reims Champagne-Ardenne.

Conférence invitée.

Modélisation et caractérisation des transistors organiques à effet de champ

9h30-9h50 : *Gilles Roche, Thérèse Gorisse, Damien Thuau, Pierre Valvin, Thomas Tjoutis, Sylvain Chambon, David Flot, Joël Moreau, Olivier Dautel, **Guillaume Wantz***  
"Hybrid  $\pi$ -conjugated organosilica materials: semiconductors for fully covalent transistors or photovoltaic applications"

9h50-10h10 : **Khaoula Ferchichi**, David Guerin, Ramzi Bourguiga, Kamal Lmimouni  
"Réalisation et caractérisation de diodes organiques avec faible tension seuil pour des applications de récupération d'énergie RF"

10h40-11h : **Nguyen Quyen**, Pascal Martin, Lacroix Jean christophe, Richard L. McCreery, Frederic Lafolet, Philippe Lafarge  
"Control of rectification in molecular junctions: Contact effects and molecular signature"

11h-11h20 : **Marion Provost**, Aurélien Suhm, Tony Maindron, Vincent Gaud  
"Encapsulation couche mince sol-gel pour application OLED"

11h20-11h40 : **Isabelle Séguy**, Ludovic Salvagnac, Richard Monflier, Arij Cherif, Fadhila Sekli, Elena Bedel Pereira, Jean\_François Bobo  
"Influence d'un champ magnétique sur les propriétés optiques et de transport d'OLEDs bleues"

## **Modélisation et caractérisation des transistors organiques à effet de champ**

Olivier Simonetti et Louis Giraudet, Conférence invitée

<sup>1</sup> *Université de Reims Champagne-Ardenne, LRN*  
[olivier.simonetti@univ-reims.fr](mailto:olivier.simonetti@univ-reims.fr)

Les propriétés optoélectroniques des semi-conducteurs organiques (SCO) permettent le développement d'une large gamme de composant : organic light emitting diode (OLED), organic thin-film transistor (OTFT), organic photovoltaic cell (OPV), capteurs... Des procédés de fabrication comme les techniques d'impression sont en développement pour la réalisation de circuits potentiellement bas coûts, grandes surfaces et flexibles. Un grand nombre d'applications visées ont un potentiel économique indéniable : écran plat, e-paper, étiquettes RFID, capteurs...

A l'heure actuelle les écrans OLED sont commercialisés mais une des briques élémentaires de l'électronique organique, le transistor organique, souffre encore de problèmes. Les fortes tensions à appliquer, les faibles fréquences de fonctionnement et surtout les instabilités freinent la commercialisation des applications utilisant ce composant. Un certain nombre de verrous technologiques persistent. Certains de ces verrous sont liés au comportement intrinsèque des porteurs de charges dans les SCO. La répartition des niveaux d'énergie accessibles aux porteurs dans les SCO conditionnent les modes de transport, d'injection et induisent les instabilités dans les composants. Des modèles physiques de transport et d'injection ont été développés pour les SCO et en particulier pour les SCO amorphes. Même si ces modèles sont questionnables et montrent leurs limitations, notamment pour certains SCO polymères à forte mobilité, ils permettent de simuler un certain nombre d'effets comme la dépendance de la mobilité en température, en concentration et en champ ou de simuler des phénomènes d'injection non-linéaires. Ces modèles sont utiles pour comprendre certaines des limitations des OTFT. En pratique, la caractérisation des transistors s'effectue en mesurant les caractéristiques courant-tension (I-V) à partir desquelles des paramètres comme la mobilité, la tension de seuil, les résistances de contact et plus... sont extraits. L'extraction correcte de ces paramètres et la compréhension fine de leur comportement nécessitent de développer, d'une part, des modèles physiques I-V d'OTFT prenant en compte les spécificités des SCO, et d'autre part, des techniques de caractérisation autres que les mesures I-V usuelles.

Ce séminaire comportera deux parties. Dans la première partie, je présenterai les modèles I-V d'OTFT que nous développons dans lesquels des modèles physiques de transport et d'injection sont introduits. Un focus sera fait sur les SCO amorphes. A partir d'un modèle numérique, basé sur la résolution de l'équation de Poisson, nous montrerons que l'on peut rendre compte du comportement des transistors organiques. Les influences du désordre moléculaire des films, de la température, de la concentration des charges et des résistances de contacts seront abordées et illustrées sur des cas pratiques divers.

Dans la deuxième partie, je présenterai la technique en champ proche appelé Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) qui est basé sur un mode électrique de la technique AFM (Atomic Force Microscopy) et qui permet des mesures localisées des potentiels électriques de surface. Je monterai comment à partir de ces mesures effectuées le long du canal d'un OTFT en fonctionnement on peut extraire des mesures quantitatives de résistance de contact et de mobilité. Des exemples pratiques seront également présentés.

## Hybrid $\pi$ -conjugated organosilica materials: semiconductors for fully covalent transistors or photovoltaic applications

Gilles Roche,<sup>1,2</sup> Therese Gorisse,<sup>1</sup> Damien Thuau,<sup>1</sup> Pierre Valvin,<sup>3</sup> Thomas Tjoutis,<sup>2</sup> Sylvain Chambon,<sup>1</sup> David Flot,<sup>4</sup> Joël Moreau,<sup>2</sup> Olivier Dautel,<sup>2</sup> Guillaume Wantz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Bordeaux, Bordeaux INP / ENSCBP, IMS, CNRS, UMR 5218, F-33607 Pessac (France)

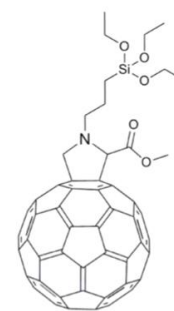
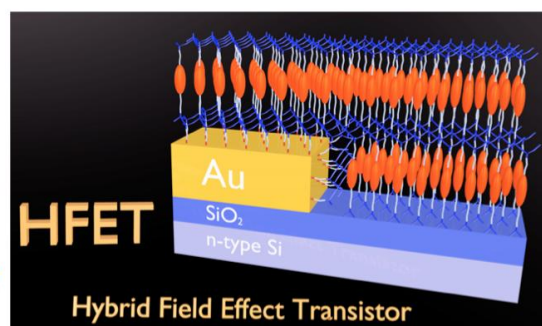
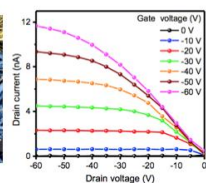
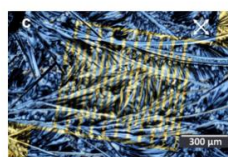
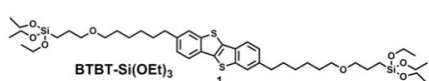
<sup>2</sup> ICG Montpellier, AM2N, UMR CNRS 5253, ENSCM, 34296 Montpellier (France)

<sup>3</sup> LCC, UMR 5221 CNRS, Univ. Montpellier, 34095 Montpellier, (France)

<sup>4</sup> ESRF—The European Synchrotron 71, Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble (France)

[guillaume.wantz@ims-bordeaux.fr](mailto:guillaume.wantz@ims-bordeaux.fr)

This communication will display the use of novel organosilica materials embedding  $\pi$ -conjugated moieties<sup>1</sup> as semiconductors into various applications. For field effect transistors, the  $\pi$ -conjugated core chosen is [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT), first functionalized with hydroxyl groups<sup>3</sup> and then modified with hydrolysable and cross-linkable triethoxysilyl moieties. After polycondensation, this compound forms a hybrid material found to be a semiconductor and can be incorporated into field effect transistors. Taking advantage of the sol-gel chemistry involved here, we built Hybrid Field Effect Transistors that are fully cross-linked with covalent bonds. Molecules are cross-linked to each other, covalently bonded to the silicon oxide dielectric and also covalently bonded to the gold electrode thanks to the use of an appropriate surface modifier in between. This is the first report of fully covalent transistors<sup>4</sup>. Those devices with modest mobilities show impressive resilience against polar, aliphatic and aromatics solvents (even under sonication). A solgel processable derivative of fullerene will also be described as promising interlayer for Perovskite n-i-p photovoltaic solar cells<sup>5</sup>.



- O. J. Dautel, G. Wantz, R. Almairac, D. Flot, L. Hirsch, J.-P. Lere-Porte, J.-P. Parneix, F. Serein-Spirau, L. Vignau, and J. J. E. Moreau, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4892.
- G. H. Roche, Y.-T. Tsai, S. Clevers, D. Thuau, F. Castet, Y. H. Geerts, J. J. E. Moreau, G. Wantz, O. J. Dautel, *J. Mat. Chem. C*, 4 (2016), 6742.
- G. H. Roche, D. Thuau, P. Valvin, S. Clevers, T. Tjoutis, S. Chambon, D. Flot, Y. H. Geerts, J. J. E. Moreau, G. Wantz and O. J. Dautel *Advanced Electronic Materials* (2017) accepted – in press.
- K. Wojciechowski, I. Ramirez, T. Gorisse, O. Dautel, R. Dasari, N. Sakai, J. M. Hardigree, S. Song, S. Marder, M. Riede, G. Wantz, H.J. Snaith, *ACS Energy Letters* 1 (2016) 648.

## Réalisation et caractérisation de diodes organiques avec faible tension seuil pour des applications de récupération d'énergie RF

Khaoula Ferchichi,<sup>1,2\*</sup> David Guerin,<sup>1</sup> Ramzi Bourguiga,<sup>2</sup> Kamal Lmimouni,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IEMN Institut d'électronique de microélectronique et nanotechnologie, Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq, France.

<sup>2</sup> Laboratoire physique des matériaux structure et propriétés, Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna Bizerte Tunisie

\* Email de l'auteur correspondant: khaoula.ferchichi@etudiant.univ-lille1.fr

Récemment, les recherches sur les techniques de récupération de l'énergie électromagnétique des systèmes de transmission sans fils se sont intensifiées [1]. L'un des principaux problèmes rencontrés jusqu'ici est le faible niveau de puissance disponible qu'on peut récupérer et convertir, d'où la nécessité d'utiliser des composants avec une faible tension de fonctionnement.

Dans cet travail, des diodes organiques de redressement ont été réalisées dans une structure verticale. La couche active est à base de pentacène déposé sous vide et le contact métallique (Anode en Or) a été fonctionnalisé par des monocouches auto-assemblées de PFBT et HS-C<sub>11</sub>-O-C-C6F5. Cette fonctionnalisation a permis d'améliorer de manière significative le rapport de rectification ( $10^7$ ) et l'étude en fonction de l'épaisseur de la couche active a permis de réduire les tensions seuil à des valeurs d'environ 20-25mV.

Ces résultats sont interprétés à la lumière des mesures de spectroscopie photoélectronique UV (UPS), de microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB). En effet, on démontre une réduction de la barrière d'injection des trous suite à la fonctionnalisation par les SAMs et une amélioration de l'interface électrode/couche active organique.

La diode ainsi réalisée a été également caractérisée en fréquence pour son application comme redresseur dans les rectennas pour la récupération de l'énergie électromagnétique.

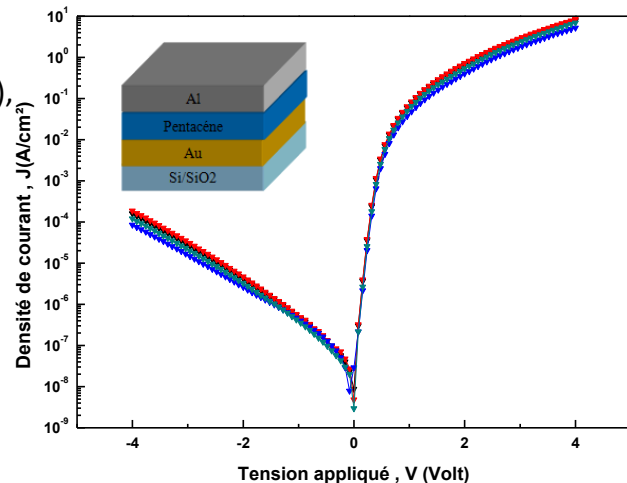


Figure 1 : Caractéristique électrique et structure de la diode réalisée

[1] C.m. Kang, J. Wade, S. Yun, J. Lim, H. Cho, J. Roh, H. Lee, S. Nam, Donal D. C. Bradley, J.S. Kim, and C. Lee, *Advanced Electronic Materials* 2 (2016) 1500282(1-7).

Ce travail est financé par le projet Interreg-LUMINOPTX.

## Control of rectification in molecular junctions: Contact effects and molecular signature

Quyên van Nguyen<sup>1</sup>, Pascal Martin<sup>1</sup>, Maria Luisa Della Rocca<sup>2</sup>, Clément Barraud<sup>2</sup>, Philippe Lafarge<sup>2</sup>, Denis Frath<sup>1</sup>, Frederic Lafolet<sup>1</sup>, Vineetha Mukundan<sup>3</sup>, David James<sup>3</sup>, Richard L. McCreery<sup>3</sup> and Jean-Christophe Lacroix<sup>1</sup>

1. *Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France.*
2. *Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ), Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, 75205 Paris Cedex 13, France.*
3. *University of Alberta, 11421 Saskatchewan Dr. Edmonton, AB T6G 2M9, Canada, National Institute for Nanotechnology, 11421 Saskatchewan Dr. Edmonton, AB T6G 2M9, Canada*

Email : [lacroix@univ-paris-diderot.fr](mailto:lacroix@univ-paris-diderot.fr), [pascal.martin@univ-paris-diderot.fr](mailto:pascal.martin@univ-paris-diderot.fr)

Molecular electronics started with the idea that a molecule sandwiched between electrodes may behave as a rectifying device. Since then, a number of studies have been reported that a molecule can rectify. Recently, C.A. Nijhuis et al has reported a SAMs molecular diode with high, robust, rectification ratios of  $1.1 \cdot 10^3$  [1].

In this work, the organic layer assembled between electrodes is fabricated by electro-generated radical grafting process using Diazonium reduction. That makes it possible for the direct evaporation of various metals on the grafted organic layer in order to fabricate the top electrode through CMOS process [2, 3]. Metal/molecules/metal junctions based on Oligo(BTB) [BTB = 1-(2-bisthiényl)benzene] layers show giant rectification from  $10^3$  to  $4 \cdot 10^3$ . The influences of various molecules as well as electrodes have been investigated and a possible electronic transport mechanism will be discussed as well.

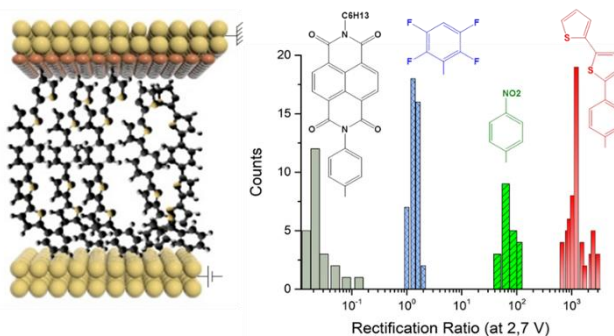


Figure 1. (a) Schematic Molecular Junction (b) statistical rectification ratio at 2.7V of different MJs.

### References:

1. Yuan, L., et al., *A Molecular Diode with a Statistically Robust Rectification Ratio of Three Orders of Magnitude*. *Nano Letters*, 2015. **15**(8): p. 5506-5512.
2. Martin, P., et al., *Organic Electrodes Based on Grafted Oligothiophene Units in Ultrathin, Large-Area Molecular Junctions*. *Journal of the American Chemical Society*, 2012. **134**(1): p. 154-157.





**SPIC 2017 : Deuxième Congrès National Science et  
Technologie des Systèmes  $\pi$ -Conjugués**  
*16-20 Octobre 2017, Limoges (France)*

---

3. Yan, H., et al., *Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013. **110**(14): p. 5326-30.

## Encapsulation couche mince sol-gel pour application OLED

Marion Provost<sup>1\*</sup>, Aurélien Suhm<sup>1</sup>, Tony Maindron<sup>1</sup>, Vincent Gaud<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Université Grenoble Alpes, CEA, LETI, Minatec Campus, Optics and Photonics Department, 38054 Grenoble cedex – France

<sup>2</sup> Polyrise, 16 Avenue Pey Berland, 33600 Pessac, 33600 Pessac – France  
[marion.provost@cea.fr](mailto:marion.provost@cea.fr)

Les dispositifs OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*), ainsi que les autres dispositifs électroniques organiques, sont extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité et doivent par conséquent être protégés par des couches d'encapsulation de haute qualité barrière. Par ailleurs, ces empilements sont fragiles et facilement dégradés lors des manipulations et du montage. Il est donc impératif de rajouter une couche mécanique anti-abrasive en surface de la structure.

Une technologie d'encapsulation alternative au capot de verre est proposée ici : l'utilisation d'une couche dure de type sol-gel.

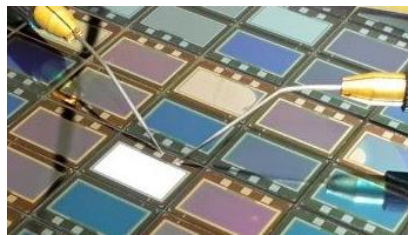


Figure 1- OLED blanche en fonctionnement encapsulée par couche mince sol-gel.

Les matériaux sol-gel organiques/inorganiques ont été beaucoup étudiés ces dernières années <sup>1</sup> et présentent, de par leur nature hybride, de nombreux avantages en terme de propriétés mécaniques et de transparence (> 93 %). Par ailleurs, ces matériaux sont également utilisés en tant que couche barrières aux gaz avec une perméation à l'eau allant jusqu'à 0,5 g.m<sup>2</sup>/jour <sup>2</sup>. Cette technologie de capot en couche mince permet également de réduire l'épaisseur de l'encapsulation, améliorant ainsi les propriétés optiques générale de l'OLED, surtout dans une application d'affichage (*display*). En combinant la couche sol-gel avec une première couche d'encapsulation Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déposée par ALD à basse température, les propriétés barrières nécessaire aux OLED peuvent être obtenues, couplées à une protection mécanique efficace de la surface.

Ce travail propose d'étude les propriétés mécaniques et barrières de matériaux sol-gel développés à façon. L'impact de la structure d'encapsulation complète est étudié ainsi que les propriétés optoélectroniques des OLEDs avec et sans couche sol-gel. Enfin, les dispositifs sont caractérisés en conditions climatiques sévères (60°C/90% RH) afin d'étudier la durée de vie et la fiabilité du composant OLED.

[1] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, and L. Nicol, *Chemical Society Reviews* **40** (2011) 696–753.

[2] Y.C. Han, E. Kim, W. Kim, H.-G. Im, B.-S. Bae, and K.C. Choi, *Organic Electronics* **14** (2013) 1435–1440

## Influence d'un champ magnétique sur les propriétés optiques et de transport d'OLEDs bleues

Isabelle Séguy,<sup>1,3</sup> Ludovic Salvagnac,<sup>1,3</sup> Richard Monflier,<sup>1,3</sup> Arij Cherif,<sup>1,3</sup> Fadhila Sekli,<sup>1,3</sup>  
Elena Bedel Pereira,<sup>1,3</sup> Jean-François Bobo<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> CNRS; LAAS; 7 Av. du Colonel Roche, F-31077 Toulouse, France

<sup>2</sup> NMH-CEMES-CNRS-ONERA, 2 Av. E Belin, 31055 Toulouse Cedex, France

<sup>3</sup> Université de Toulouse; UPS, INSA, INP, ISAE; LAAS;CEMES, F-31077 Toulouse, France

\* Email de l'auteur correspondant: [iseguy@laas.fr](mailto:iseguy@laas.fr)

Les effets provoqués par la présence d'un champ magnétique (MFE, Magnetic Field Effect) dans les semi-conducteurs organiques (OSC) suscitent, à l'heure actuelle, un intérêt croissant lié au développement des composants de l'électronique organique (OLED, OPV, ...). Les MFE les plus importants reportés dans la littérature ont pour la plupart été observés dans des composants de type OLED et sont généralement attribués à l'interaction d'états excités (singulet, triplet) avec des porteurs de charge libres ou piégés<sup>1</sup>. L'origine des variations de magnéto-conductance reste cependant controversée et dépend du dispositif étudié : choix du matériau, épaisseur des films, procédés d'élaboration, températures... Par exemple, l'exposition aux rayons X, lors du fonctionnement d'un canon à électrons, peut modifier les propriétés optoélectroniques des OSC et leur magnéto-conductance, comme en témoignent plusieurs auteurs<sup>2</sup>.

Nous présentons ici une étude systématique de l'influence de l'exposition au canon à électrons de structures de type OLED (ITO / PEDOT: PSS / NPB / MADN / Al) en fonction de la tension d'accélération, du temps d'exposition et de la nature de la cible du faisceau électronique (Al ou Co). Les caractéristiques I-L (V) enregistrées montrent une importante diminution du courant et de l'émission des OLED ainsi qu'une dérive du seuil d'électroluminescence (typiquement de 5 V à 18 V). Les spectres de photoluminescence révèlent des changements importants des pics d'émission en termes d'énergie, d'intensité et de largeur. Tous ces effets sont révélateurs de la création de nouveaux états localisés liés à la présence de pièges/polarons dans le gap électronique du MADN. Les premiers résultats de magnéto-conductance ont permis d'étudier le rôle de ces pièges sur la magnétorésistance organique en mettant en évidence leur influence sur la variation de la conductance pour des champs magnétiques supérieurs à 0,5 kOe.

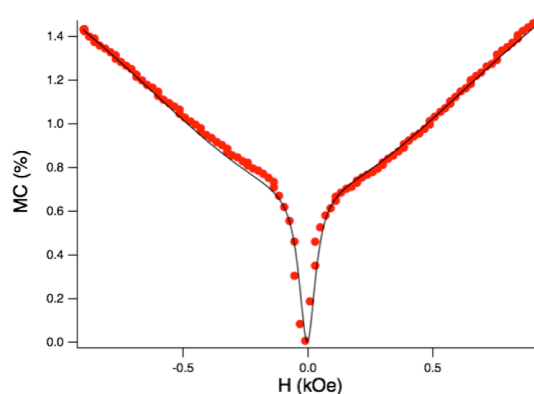


Figure 1 – Variations de MC en fonction du champ magnétique pour la structure ITO/PEDOT :PSS/MADN(100 nm)/Al

### Références

[1] Y. Wang, K. Sahin-Tiras, N.J. Harmon, M. Wohlgenannt, M. E. Flatté, *Phys. Rev. X*, **6** (2016) 2160-3308.

[2] J. Rybicki, R. Lin, F. Wang, M. Wohlgenannt, C. He, T. Sanders, Y. Suzuki, *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012) 076603-1 - 076603-5.



## **Résumés des communications par affiches**

## Design, Synthesis and Characterization of Tetramers for Organic Photovoltaic Applications

Antoine Labrunie, Pierre Josse, Sylvie Dabos-Seignon, Philippe Blanchard and  
Clément Cabanetos\*

<sup>1</sup> Laboratoire MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200, Université d'Angers, France

\* [clement.cabanetos@univ-angers.fr](mailto:clement.cabanetos@univ-angers.fr)

The simple and accessible synthesis of tetramers, used as electron donor in bulk heterojunction solar cells, will be unveiled. This efficient strategy enabled us to afford original materials with interesting optical, electrochemical, self-assembling and therefore photovoltaic properties.

For instance, promising power conversion efficiencies of 4.5% were reached with a molecule built in very few steps by grafting four triphenylamine based push-pull precursors on a functionalized pentaerythritol central core *via* a multi Knoevenagel condensation (Figure 1).<sup>[1]</sup>



Figure 1 – Illustration of a triphenylamine based tetramer used as molecular donor in BHJ solar cells

Despite a narrow and limited absorption range, this proof of concept opens doors for the design of new class of materials, namely the multimers, which are a powerful chemical platform for tuning and combining the properties of both the central core and/or the peripheral  $\pi$ -conjugated systems in a minimum of synthetic efforts.

[1] A. Labrunie, P. Josse, S. Dabos-Seignon, P. Blanchard and C. Cabanetos, 2017, submitted.

## Electrografting of diazotized Ruthenium complex: from self-organized monolayer to molecular junctions

V.Q. Nguyen<sup>1</sup>, X. Sun,<sup>1</sup> F.Lafolet,<sup>1</sup> G. Lemerrier,<sup>2</sup> J.C. Lacroix<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15, rue Jean-Antoine de Baif, 75025 Paris Cedex 13, France.

<sup>2</sup> Univ. Reims Champagne-Ardenne, Institut Chimie Moléculaire Reims, UMR 7312 CNRS, BP1039, 56187 Reims Cedex 2, France.

\* Email de l'auteur correspondant: [lacroix@univ-paris-diderot.fr](mailto:lacroix@univ-paris-diderot.fr)

The research efforts devoted to the design and the incorporation of ruthenium complexes onto ordered arrays systems are driven by their potential use as building blocks in molecular electronics, especially in the elaboration of photoactive surfaces. The long-lived excited state lifetimes of the 3MLCT excited state is especially of interest for a multitude application such in, e.g., heterogeneous catalysis, chemical and biological sensors, electrical and optical thin-film devices, and optics. Electrodeposition of an aryl diazonium salt has been used as an alternative efficient method to functionalize surfaces with a strong covalent bond between the reagent and the electrode. A novel fluorene substituted bipyridine ligand and its corresponding ruthenium complex enable a first example of a new stable Ru(II) complex monolayer during electro reduction of the related diazonium salt on ITO and HOPG. The molecules in the monolayer are organized unexpected with parallel molecular stripes. The self-organized monolayer has been obtained and fully characterized by AFM, XPS, electrochemistry and STM (Figure 1)<sup>1</sup>. Such organization suggests a strong cooperative process during the electrochemical grafting.

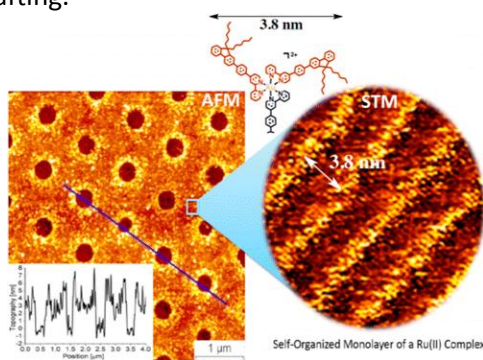


Figure 1 – Molecular structure of grafted Ru(II) complex and STM images on HOPG.

### Références

[1] V. Q. Nguyen, X. Sun, F. Lafolet, J. F. Audibert, F. Miomandre, G. Lemerrier, F. Loiseau, and J. C. Lacroix, *J. Am. Chem. Soc.*, **138** (2016), 9381–9384.

## Développement de polymères semi-conducteurs absorbant dans le proche infra-rouge pour des interfaces sans contact

Wissem Khelifi, Hussein Awada, Antoine Bousquet, Christine Lartigau-Dagron

*Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM)  
UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64053 Pau, France*

[khelifi.wissem@univ-pau.fr](mailto:khelifi.wissem@univ-pau.fr)

Les dispositifs d'Interfaces Homme/Machine (IHM) utilisant la technologie de l'impression électronique sur substrat flexible sont très prometteurs répondant à un marché économique en pleine expansion toujours en proie aux technologies innovantes. En particulier, des applications prometteuses des IHM dans le secteur de la santé requièrent l'utilisation de technologie sans contact qui devrait permettre de limiter la propagation des agents pathogènes. Afin d'augmenter la robustesse des dispositifs IHM, une solution est donc de décaler le spectre utile vers le proche infra-rouge car la grande majorité des IHM est contrôlée avec la main et que la réflectivité de la peau est optimale dans la gamme spectrale 850 – 950 nm. Ainsi, il est nécessaire de développer des matériaux absorbants dans cette gamme spectrale. L'utilisation de polymères semi-conducteurs [1] est particulièrement attrayante de part leurs propriétés électroniques, flexibilité, facilité de mise en œuvre, et leur coût peu élevé.

Le travail développé dans le cadre de ce projet concerne plus particulièrement l'élaboration de polymères semi-conducteurs de type p absorbant dans le proche infra-rouge. Une attention particulière est portée sur le choix des monomères [2] afin d'assurer une stabilité intrinsèque et de viser les propriétés d'absorption requises. Ce choix est également en lien avec les études menés en modélisation. Les stratégies de synthèse permettent la synthèse de polymères conjugués à faible gap optique, ayant les propriétés électroniques désirées, tout en tenant compte des contraintes industrielles, notamment l'utilisation de solvants non-chlorés



Figure : Exemple d'Interface Homme – Machine sans contact

[1] Ji Qi, Wenqiang Qiao, Zhi Yuan Wang, *The Chemical Record*, 16, 3, 1531, 2016

[2] Zhang and Wang, *J. Mater. Chem*, 22, 4178, 2012

## Molécules à caractère donneur d'électron de type «haltère» pour le photovoltaïque organique

S. Marzouk,<sup>1,4</sup> I. Bulut,<sup>2</sup> T. Yan,<sup>2</sup> B. Heinrich,<sup>1</sup> P. Lévêque,<sup>3</sup> T. Heiser,<sup>3</sup>  
N. Leclerc,<sup>2</sup> J.E. Khiari,<sup>4</sup> S. Méry<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IPCMS, CNRS UMR7504, Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg

<sup>2</sup> ICPEES, CNRS-UMR 7515, ECPM, Université de Strasbourg, 67 rue Becquerel, 67087 Strasbourg

<sup>3</sup> ICube, CNRS-UMR7357, Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg, France

<sup>4</sup> LCOA, ISEFC, Université de Tunis El Manar, 2000 Bardo, Tunis, Tunisie

\* [mery@ipcms.unistra.fr](mailto:mery@ipcms.unistra.fr)

Dans une cellule solaire organique, l'ensemble du processus de conversion de photons en courant électrique est assuré par une fine couche de matériaux organiques, constituée d'une association d'un composé donneur d'électron (D) avec un composé accepteur d'électron (A : le plus souvent un dérivé de fullerène). La structure chimique des molécules et leur morphologie sont d'une extrême importance car elles impactent directement les performances et la stabilité des cellules.[1]

Dans ce contexte, nous avons élaboré plusieurs séries de molécules à caractère D ayant une architecture de type « haltère », en l'occurrence constituée d'un chromophore central rigide de forme allongée reliant deux plateformes aromatiques discoïdes. Cette architecture moléculaire présente l'originalité de découpler les propriétés optiques et les niveaux d'énergie (modulées par la nature du chromophore central) des propriétés structurales de la molécule (via les plateformes discoïdes et leurs chaînes alkyles périphériques).[2-3] Parmi les systèmes les plus performants, l'association de plateformes triazatruxène (TAT) et de chromophores à base de diketopyrrolopyrrole nous a déjà permis de stabiliser des organisations mésomorphes de type colonnaire conduisant à des rendements de conversion supérieurs à 6%.[4] Nos travaux récents consistent à substituer ces plateformes TAT par des mésogènes discotiques de type phtalocyanine, dans le but de favoriser plus encore la formation d'organisations mésomorphes colonnaires.

Dans cette communication nous présenterons nos dernières avancées dans le développement des molécules à base de plateforme TAT pour le photovoltaïque ainsi que les premiers résultats obtenus avec les nouvelles plateformes phtalocyanine.

[1] F. Liu, Y. Gu, X. Shen, S. Ferdous, H.W. Wang, T.P. Russell, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1990.

[2] T. Bura, N. Leclerc, R. Bechara, P. Lévêque, T. Heiser, R. Ziessel, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 1118.

[3] I. Bulut, P. Lévêque, B. Heinrich, T. Heiser, R. Bechara, N. Zimmermann, S. Méry, R. Ziessel, N. Leclerc, *J. Mat. Chem. A*, **2015**, 3, 6620

[4] I. Bulut, P. Chavez, A. Mirloup, Q. Hualmé, A. Hébraud, B. Heinrich, S. Fall, S. Méry, R. Ziessel, T. Heiser, P. Lévêque, N. Leclerc. *J. Mat. Chem C* **2016**, 4, 4296



## Charge separation and charge transport in self-assembled donor-acceptor block co-oligomers for photovoltaic applications

P.O. Schwartz<sup>1</sup>, L. Liu<sup>1</sup>, Léonard<sup>1</sup>, S. Haacke<sup>1</sup>, E. Zaborova<sup>2</sup>, Leclerc<sup>2</sup>, L. Biniek<sup>3</sup>, M. Brinkmann<sup>3</sup>, S. Fall<sup>4</sup>, P. Lévêque<sup>4</sup>, T. Heiser<sup>4</sup>, S. Méry<sup>\*1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS),

<sup>2</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES),

<sup>3</sup> Institut Charles Sadron (ICS),

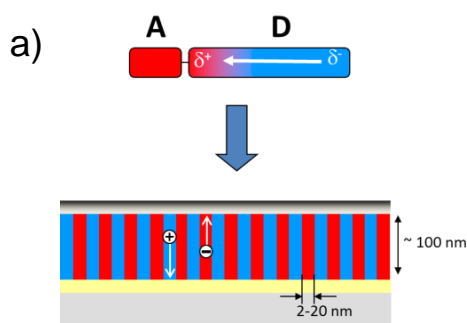
<sup>4</sup> ICube, Matériaux pour Composants Electroniques et Photovoltaïques (MaCEPV),

23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex 2

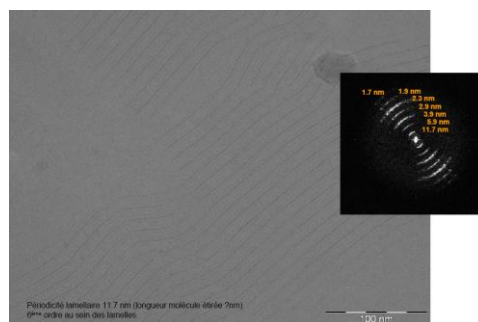
\*[mery@ipcms.unistra.fr](mailto:mery@ipcms.unistra.fr)

A series of monodisperse  $\pi$ -conjugated donor-acceptor block co-oligomers made of perylene diimide unit as electron acceptor (A) and a thienofluorene-based moiety of various lengths as electron-donor (D) will be presented. These materials are designed to self-assemble into a lamellar structure with alternated D/A layers, which constitute a promising nanostructured organization for the utilization as photo-active layer in photovoltaic devices.

By exploring different molecular architectures of the block co-oligomers (i.e. DA, ADA, DAD) we could rationalize the stabilization of the lamellar organization at very long range [1]. In addition, the orientation of the lamellae (flat-on versus edge-on) on the substrate could be controlled by using different deposition techniques and post-deposition treatments [1,2]. Such nanostructured films show ambipolar charge transport, with mobility values (up to  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/V.s) that depend on the length of the D block. Finally, engineering the wavefunction of the D block turned out to be operative in stabilizing the charge transfer state lifetime up to 2-3 ns



b)



a) Illustration of a lamellar nanostructure obtained by self-organization of a donor-acceptor (DA) molecular dyads ; b) Visualisation of the molecular organization at long range by electronic microscopy.

[1] P.O. Schwartz, L. Biniek, E. Zaborova, B. Heinrich, M. Brinkmann, N. Leclerc, S. Méry, JACS 136, 5981, (2014)

[2] L. Biniek, P.O. Schwartz, E. Zaborova, B. Heinrich, N. Leclerc, S. Méry, M. Brinkmann. J. Mat. Chem. C. 3, 3342 (2015)

[3] B. Grévin, P.O. Schwartz, L. Biniek, M. Brinkmann, E. Zaborova, N. Leclerc, S. Méry. Beilstein J. Nanotech. 7, 799 (2016)

## Syntheses and characterizations of new BTBT derivatives and carbazole based polyazomethines for organic electronics.

**Guillaume Garbay<sup>1\*</sup>, Georges Hadziioannou<sup>2,3</sup>, Eric Cloutet<sup>2,3</sup>, Cyril Brochon<sup>2,3</sup>, Yves Geerts<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP), CP 206/1, Avenue F.D. Roosevelt 50, 1050 Bruxelles, Belgique

<sup>2</sup>Université de Bordeaux, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), UMR 5629, 16 Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex, France.

<sup>3</sup>Institut Polytechnique de Bordeaux (IPB) UMR 5629, 16 Avenue Pey-Berland, 33607 Pessac Cedex, France.

\* garbayguillaume@gmail.com

Les composés organiques conjugués ont reçu une attention particulière pour leur utilisation dans de très nombreuses applications. Ces composés, allant des molécules aux polymères, sont prometteurs pour le développement de dispositifs optoélectroniques flexibles et légers.<sup>[1]</sup> Les molécules présentent l'avantage de pouvoir former des cristaux, permettant ainsi de fabriquer des OFET présentant des propriétés de transport de charges élevées.<sup>[2]</sup> Les polymères et oligomères conjugués peuvent quant à eux être formulés sous forme d'encre, facilitant ainsi les procédés d'industrialisation comme l'utilisation de méthodes d'impressions. De plus la présence de catalyseurs métalliques, très utilisés pour les synthèses organiques, sont des impuretés pour les dispositifs dans lesquels ces polymères sont intégrés.<sup>[3]</sup> Or, certains polymères  $\pi$ -conjugués peuvent être synthétisés *via* des méthodes de polymérisations sans métaux.

Parmi les composés étudiés au laboratoire, deux familles seront présentées dans ce poster, les polyazomethines à base de carbazoles et les dérivés des BTBT (benzothiéno-benzothiophènes).

Les polymères conjugués synthétisés *via* la formation de fonctions azomethines possèdent des propriétés électroniques analogues à celles des PPV. Ils sont synthétisés en réalisant la condensation d'un monomère substitué par 2 fonctions aldéhyde avec un second par deux fonctions amines. Différents polymères et copolymères ont été synthétisés et leur propriétés optoélectroniques ont été étudiées et ont pu être contrôlées en fonction de la position des liaisons azomethines ainsi que de l'insertion d'un second comonomère dans la chaîne.<sup>[4]</sup>

Certaines molécules conjuguées et notamment certains dérivés du BTBT, présentent une structure cristalline permettant un transport de charges efficace.<sup>[5]</sup> Leur intégration dans des OFET permet d'obtenir des mobilités de trous pouvant atteindre des valeurs supérieures à 40 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.<sup>[2]</sup> Des stratégies de synthèses ont été développées au laboratoire afin de synthétiser des dérivés des BTBT originaux, pouvant présenter des propriétés de conduction de charges élevées.

### Références

- [1] S. E. Root, S. Savagatrup, A. D. Printz, D. Rodriguez, D. J. Lipomi, *Chem. Rev.*, **2017**, *117*, 6467.
- [2] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, Z. Bao, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 1.
- [3] Ö. Usluer, M. Abbas, G. Wantz, L. Vignau, L. Hirsch, E. Grana, C. Brochon, E. Cloutet, G. Hadziioannou, *ACS Macro Lett.*, **2014**, *3*, 1134.
- [4] G. Garbay, L. Muccioli, E. Pavlopoulou, A. Hanifa, G. Hadziioannou, C. Brochon, E. Cloutet, *Polymer (Guildf)*, **2017**, *119*, 274.
- [5] G. H. Roche, Y.-T. Tsai, S. Clevers, D. Thuau, F. Castet, Y. H. Geerts, J. J. E. Moreau, G. Wantz, O. J. Dautel, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, 6742.

## Polymères de type n à base d'isoindigo pour les cellules solaires à hétérojonction en volume

Olivier Bardagot,<sup>1,\*</sup> Cyril Aumaitre,<sup>1</sup> Yann Kervella,<sup>1</sup> Stéphanie Pouget,<sup>1</sup> Renaud Demadrille,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, INAC, SYMMES, F-38000 Grenoble, France

\* Auteur correspondant : [olivier.bardagot@cea.fr](mailto:olivier.bardagot@cea.fr)

L'énergie solaire représente une source d'énergie renouvelable abondante et pourtant faiblement exploitée avec seulement 1.2% de l'énergie mondiale produite en 2016 selon le Global Statuts Report<sup>1</sup>. Il existe aujourd'hui une large palette de technologies dont certaines, développées ces dernières années, sont basées sur des matériaux abondants et potentiellement moins coûteux. Parmi ces technologies, on peut citer les cellules solaires organiques à hétérojonction en volume qui sont constituées de matériaux  $\pi$ -conjugués et de dérivés de fullerènes. Ces dernières ont démontré des performances croissantes passant de 6% en 2008 à 11.5%<sup>2</sup> en 2016. Des études récentes démontrent que le remplacement des fullerènes permettrait l'amélioration des rendements de conversion<sup>3</sup>. Le développement de matériaux innovants de type n (accepteur d'électron) se présente donc aujourd'hui comme une nécessité pour lever certaines contraintes technologiques et ainsi continuer d'accroître les performances des cellules solaires.

Dans ce contexte, nous avons identifié l'isoindigo<sup>4</sup> comme unité de base pour de nouveaux copolymères de type n. En réalisant des simulations par théorie de la fonctionnelle de la densité, nous avons sélectionné des structures présentant potentiellement des propriétés optoélectroniques adaptées pour une utilisation en couche active avec des polymères de type p tels que le P3HT. Dans cette communication, nous détaillerons les voies de synthèse chimique que nous avons développées pour obtenir ces systèmes.

Nous présenterons la caractérisation optique (absorption UV-Vis, Figure 1) et électrochimique (CV et DPV) des matériaux synthétisés et les résultats préliminaires obtenus en cellules solaires avec le polymère de référence P3HT de type p.

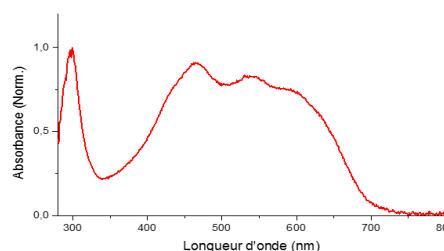


Figure 1 – Spectre d'absorption en couche mince d'un nouveau polymère type n à base d'isoindigo

### Références

- [1] REN21\_GSR2016\_FullReport\_en\_11.pdf [Internet]. [cited 2017 May 30]. Available from: [http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/10/REN21\\_GSR2016\\_FullReport\\_en\\_11.pdf](http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/10/REN21_GSR2016_FullReport_en_11.pdf)
- [2] Zhao, J., Li, Y., Yang, G., Jiang, K., Lin, H., Ade, H., & Yan, H. *Nature Energy*, **1** (2016), 15027.
- [3] Baran, D. *et al. Nature Materials* **16** (2016), 363–369.
- [4] Wang, E., Mammo, W. & Andersson, M. R. *Adv. Mater.* **26** (2014), 1801–1826.

## Les matériaux $\pi$ -conjugués polyélectrolytes : des matériaux clés pour de nouvelles applications

Simon Cassegrain\*<sup>1</sup>, Claude Niebel<sup>1</sup>, Thibaut Jarrosson<sup>1</sup>, Jean-Pierre Lère-Porte<sup>1</sup>, Nicolas Zimmerman<sup>2</sup>, Thomas Heiser<sup>2</sup> et Françoise Serein-Spirau<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICGM/AM2N, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier CEDEX 5

<sup>2</sup> ICube/MaCEPV, 23 rue du Loess BP20 CR 67037 Strasbourg CEDEX 2

\* [simon.cassegrain@enscm.fr](mailto:simon.cassegrain@enscm.fr)

Les enchaînements  $\pi$ -conjugués polyélectrolytes peuvent être décrits comme des séquences conjuguées possédant des entités ioniques dans leurs structures. L'adjonction de ces groupements ioniques permet d'élargir la gamme de solubilité de ces matériaux tout en conservant les propriétés optoélectroniques du squelette  $\pi$ -conjugué.

Nous avons élaboré une famille de polyélectrolytes  $\pi$ -conjugués dérivés de l'oligomère bisthiophène-dialkoxy-phénylène (TBT) très largement étudié au laboratoire pour ses propriétés optoélectroniques<sup>[1]</sup>. Nous avons substitué les chaînes latérales solubilisantes par des motifs cationiques et anioniques variés (Figure 1)<sup>[2]</sup>. Différents contre-anions et contre-cations ont été respectivement associés. Les propriétés de solubilité de ces composés ont été évaluées et tous ces polyélectrolytes ont été caractérisés en solution et en films. Des corrélations structures/propriétés optoélectroniques sont en cours de réalisation.

Des oligomères polyélectrolytes cationiques ont été évalués dans des cellules photovoltaïques inverses et le rôle de certains d'entre eux pour diminuer le travail de sortie de la cathode et pour aider au transport d'électrons au sein du dispositif donne des résultats préliminaires attrayants.

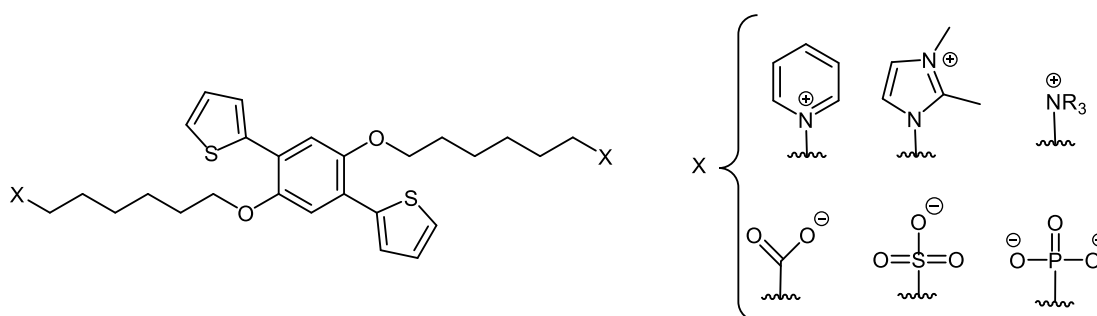


Figure 1 : Motifs polyélectrolytes préparés et étudiés.

- [1] S. L. Nogueira, S. K. Sahoo, T. Jarrosson, F. Serein-Spirau, J. P. Lère-Porte, E. A. Moujaes, A. Marletta, A. P. Santos, C. Fantini, C. A. Furtado, R. A. Silva, *J Colloid Interf Sci* **2016**, *464*, 117-125.
- [2] H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 4300-4316.

## Réseaux dynamiques de chromophores auto-assemblés par une matrice ADN

Claude Niebel,<sup>1,\*</sup> Tuan Anh Phan,<sup>1</sup> Arona Fall,<sup>1</sup> Thibaut Jarrosson,<sup>1</sup> Françoise Serein-Spirau,<sup>1</sup> Jenifer Rubio-Magnieto,<sup>2</sup> Mathieu Surin,<sup>2</sup> Sébastien Ulrich<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), UMR CNRS 5253, AM2N; ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 05, France

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie pour les Nouveaux Matériaux, CIRMAP, Université de Mons, 20 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgique

<sup>3</sup> Institut des Biomolécules Max Mousseron (IBMM), UMR CNRS 5247, GRM, ENSCM, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 05, France

\* claudenieber@umontpellier.fr

Les réseaux multichromophoriques naturels et synthétiques présentent des propriétés optiques particulièrement intéressantes pour des applications dans les domaines de l'énergie et l'environnement. A l'inverse des édifices covalents dont la seule dynamique structurale limite la sensibilité à des stimuli externes, les systèmes générés par auto-assemblage supramoléculaire sont adaptables à l'échelle moléculaire et supramoléculaire, ce qui peut être hautement valorisable pour des applications en détection. Le verrou à lever consiste à pouvoir générer des réseaux organisés de chromophores. L'auto-assemblage de molécules sur une matrice ADN apparaît comme une stratégie innovante pour élaborer de tels réseaux définis de petites molécules en milieu aqueux. Il a été récemment rapporté que des ligands  $\pi$ -conjugués basés sur des motifs guanidinium génèrent de nouveaux types d'auto-assemblages par une reconnaissance du squelette phosphodiester de l'ADN.<sup>[1]</sup> Ces édifices supramoléculaires reposent sur des interactions de type ponts salins entre les fonctions guanidinium des ligands et les phosphodiester de la matrice ADN, couplées à des interactions de type  $\pi$ -stacking entre des motifs  $\pi$ -conjugués adjacents.<sup>[1]</sup> Dans ce contexte, ce travail présente la synthèse de ligands  $\pi$ -conjugués originaux portant une fonction de reconnaissance guanidinium, ainsi que l'élaboration leur auto-assemblage avec une matrice ADN. Ces édifices dynamiques se sont montrés adaptables aux conditions imposées au milieu (photostimulation, ...), justifiant leur potentiel dans le domaine de la détection.

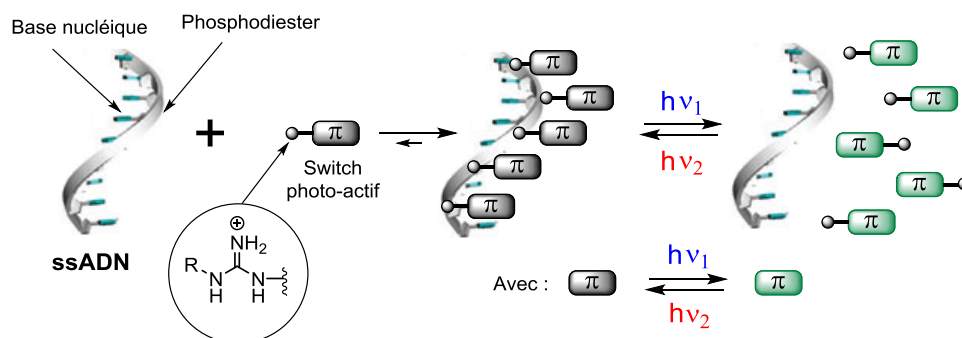


Figure 1 : Auto-assemblage dynamiques ssADN /chromophores photostimulables

## Molecular engineering of $\pi$ -conjugated macrocycles towards molecular and nanoscale devices

Lydia Sosa-Vargas,<sup>1,\*</sup> David Kreher, Fabrice Mathevet, André-Jean Attias, Guillaume Schull,<sup>3</sup>  
M.C. Chong, Fabrice Charra<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Sorbonne Universités-Université Paris VI : CNRS UMR 8232, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, 4 Place Jussieu, Paris

<sup>2</sup> Service de Physique de l'Etat Condensé, SPEC CEA CNRS, Université Paris Saclay, Gif-sur-Yvette

<sup>3</sup> Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 23 rue du Loess, Strasbourg

\* Email: [lydia.sosa-vargas@upmc.fr](mailto:lydia.sosa-vargas@upmc.fr)

Nowadays, when talking about technology - smaller is better. A great part of current research is being dedicated to developing nano or molecular materials. The development of new light-generating optoelectronic devices such as nanometer-scale light-emitting diodes, lasers based on organic materials is still an important challenge for the development of future generation electronics. Thanks to recent advances in nanophotonics it is now possible to study very small molecular systems to better understand the electronic processes and charge transfer that occur on this scale. From a chemical point of view, we have also succeeded in mastering the elaboration of nanometric structures, which leads to the development of molecular architectures which, on the one hand, can perform various functions such as emission or absorption of light and on the other hand have the ability to self-assemble on a surface, thus forming a wide variety of molecular or nano-networks.<sup>1</sup>

Phthalocyanines (Pcs) and porphyrins (Por) are popular  $\pi$ -conjugated macrocycles ubiquitous in the field of organic electronics due to their wide range of absorption (mainly around the maxima of the solar photon flux), high chemical and thermal stability and rich redox chemistry. In addition to these properties, the molecular structure of these derivatives allows for a high degree of functionalisation /modification, allowing us access to a diverse range of materials whose properties can be fined-tuned accordingly.<sup>2</sup>

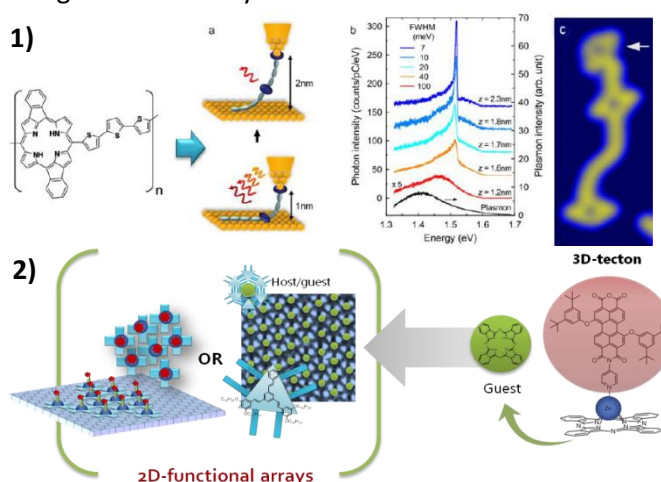
Herein, we will demonstrate the use of these  $\pi$ -conjugated materials as tunable, single molecule, light emitting molecular devices<sup>3</sup> and also as 3D-molecular building blocks for functional, surface-confined 2D-assemblies on graphenoid materials.

### Références

[1] L. Sosa-Vargas, E. Kim, A.-J. Attias, *Mater. Horiz.* (2017) DOI: [10.1039/C7MH00127D](https://doi.org/10.1039/C7MH00127D)

[2] *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, J. Jiang (Ed), Vol. 135, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.; W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, J. Barth; G. Bottari, G. de la Torre. T. Torres, *ACC. Chem. Res.* **48**, (2015), 900-910.

[3] M. C. Chong, L. Sosa-Vargas, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer, F. Mathevet, G. Schull, *Nano Lett.*, **10**, 16 (2016), 6480-6484.



**Figure 1.** Schematic representation of an emitting lifted polymeric wire via the STM tip (1a), the emission spectra of the porphyrin units in function of the height of the macromolecular wire (1b) and an STM image of the polymeric wire obtained (1c). Pc-based host-guest system with a light-emitting functionality(2).

## Nanocomposites $\text{TiO}_2$ /graphène pour le photovoltaïque à base de matériaux pérovskites : synthèse et propriétés

Raphaëlle Belchi<sup>1,2\*</sup>, Aurélie Habert<sup>2</sup>, Nathalie Herlin-Boime<sup>2</sup>, Johann Bouclé<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, F-87000 Limoges, France

<sup>2</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France

\* [raphaelle.belchi@cea.fr](mailto:raphaelle.belchi@cea.fr)

Les cellules solaires hybrides à base de matériaux pérovskites ont démontré depuis 2012 des avancées significatives, avec des rendements de conversion de puissance aujourd'hui de 22%, suscitant un grand intérêt au sein de la communauté scientifique. Des efforts restent cependant à fournir pour améliorer la collecte des charges photo-générées.

Dans le but de développer des électrodes efficaces et stables, nous avons pu démontrer une augmentation significative du rendement des cellules solaires sensibilisées par des colorants grâce à l'incorporation de composites nanotubes de carbone/ $\text{TiO}_2$ . [1] L'utilisation de composites à base de nanostructures de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et de nano-objets de carbone semble donc être une stratégie prometteuse pour améliorer l'efficacité de collecte des électrons, grâce à un meilleur transfert de charges et une réduction des phénomènes de recombinaison. L'objectif est de développer ce type d'architectures pour une conversion d'énergie optimale au sein des cellules solaires pérovskites, en associant d'une part un savoir-faire en élaboration de cellules solaires pérovskites et d'autre part un savoir-faire en élaboration de matériaux nanostructurés et aux propriétés contrôlées.

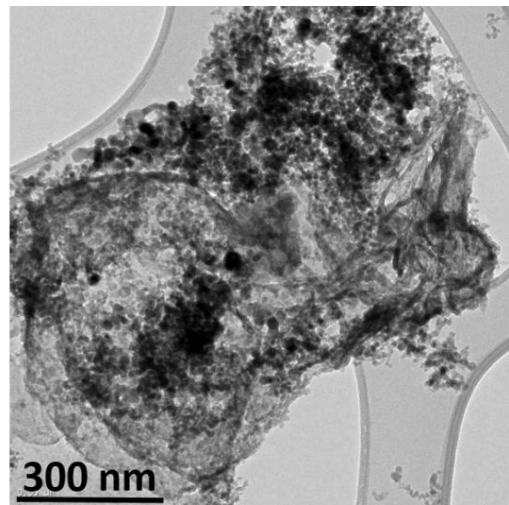


Figure 1 – Images MET d'un nanocomposite  $\text{TiO}_2$ /graphène synthétisé par pyrolyse laser

Notre projet de recherche se focalise sur la synthèse par pyrolyse laser et l'optimisation de nanocomposites  $\text{TiO}_2$ /graphène (voir Fig. 1) et leur intégration au sein de cellules solaires à base de matériaux pérovskites. Une attention particulière est portée sur la caractérisation morphologique et structurale des nanocomposites, ainsi que l'évaluation de leurs propriétés physiques et des performances photovoltaïques des dispositifs.

### Références

[1] J. Wang et al., ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015) 51-56

## **Influence du dopage sur les propriétés de transport thermoélectrique de la polyaniline dopée au camphre sulfonate**

Damien Brault<sup>1,2</sup>, Bruno Schmaltz<sup>1,\*</sup>, François Tran-Van<sup>1</sup>, Patrice Limelette<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Laboratoire PCM2E, EA 6299, Université de Tours, 37200 Tours, France*

<sup>2</sup> *Laboratoire GREMAN, UMR CNRS 7347, Université de Tours, 37200 Tours, France*

[damien.brault@etu.univ-tours.fr](mailto:damien.brault@etu.univ-tours.fr)

Depuis leur découverte, les polymères conducteurs suscitent un intérêt grandissant. Ils ont été utilisés dans des larges domaines d'applications comme les cellules solaires organiques et hybrides, les diodes électroluminescentes, les transistors à effet de champs organiques, etc. Depuis quelques années, ces polymères ont été envisagés comme matériau prometteur dans le domaine thermoélectrique [1]. En effet, ils ont l'avantage d'être peu coûteux, légers, flexibles et surtout ils sont non-toxiques contrairement à leurs homologues inorganiques. La thermoélectricité offre l'opportunité de convertir directement toute forme d'énergie thermique en électricité, en exploitant l'effet Seebeck. Les propriétés thermoélectriques ( $\sigma$ ,  $\alpha$  et  $\kappa$ ) d'un matériau sont liés les uns aux autres, nécessitant de trouver un optimum. Ces propriétés dépendent de divers facteurs tels que sa structure de bandes ou la concentration en porteurs de charges : l'ajustement du taux de dopage du polymère est ainsi un facteurs important [2]. Le dopage de la polyaniline par le camphre sulfonate en milieu *m*-crésol permet de mettre en évidence des propriétés métalliques, notamment une conductivité électrique décroissante à haute température ( $T > 180\text{K}$ ). Ce matériau pourrait être assimilé à un métal désordonné, proche de la transition métal-isolant d'Anderson-Mott [3,4]. Dans cette étude, nous proposons de regarder l'influence du taux de dopage de la polyaniline par l'ion camphre sulfonate sur ses propriétés thermoélectriques. L'analyse des différents coefficients de transport sur des échantillons dopés permettent ainsi de mettre en évidence le caractère intrinsèquement métallique du polymère et ses paramètres de métallicité [5,6].

### **Références**

- [1] G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. K. Pipe, G.-H. Kim, L. Shao, and K. Zhang, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
- [2] O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, *Nat. Mater.* **10**, 429 (2011).
- [3] R. Menon, C. O. Yoon, D. Moses, A. J. Heeger, and Y. Cao, *Phys. Rev. B* **48**, 17685 (1993).
- [4] C. O. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, a. J. J. Heeger, Y. Cao, T. –. A. Chen, X. Wu, and R. D. D. Rieke, *Synth. Met.* **75**, 229 (1995).
- [5] P. Limelette, B. Schmaltz, D. Brault, M. Gouineau, C. Autret-Lambert, S. Roger, V. Grimal, and F. Tran Van, *J. Appl. Phys.* **115**, 33712 (2014).
- [6] P. Limelette, B. Schmaltz, D. Brault, and F. Tran Van, *J. Appl. Phys.* **117**, 123907 (2015).



## **Optimisation d'électrode Pani/oxyde de graphène en milieu liquide ionique protique pour Supercondensateurs**

F. AL-ZOHBI\*, F. GHAMOUSS, J. JACQUEMIN, M. ABARBRI, F. TRAN-VAN, B. SCHMALTZ  
*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (EA 6299), Université  
de Tours, Parc Grandmont, 37200 Tours, France*

\* Email de l'auteur correspondant: [alzohbi-fatima@hotmail.com](mailto:alzohbi-fatima@hotmail.com)

L'association d'un matériau capacitif, souvent à base de carbone (NTC, graphène, fibres de carbone...), et d'un matériau pseudocapacitif peut permettre de réaliser un nanocomposite performant et d'obtenir une synergie de propriétés. La formulation de Pani et de graphène se traduit dans certaines conditions, par une amélioration des capacités spécifiques du matériau nanocomposite et de sa stabilité au cyclage [1,2]. Si de nombreux travaux ont été réalisés sur ce type de composites en milieu aqueux classique [3], peu d'étude porte leur formulation et caractérisation électrochimique dans des milieux liquides ioniques (possédant également des propriétés structurantes [4]).

Ainsi, les travaux présentés concernent la préparation de polyaniline et leurs composites Pani/oxyde de graphène en milieu liquide ionique protique pour la réalisation de supercondensateurs. Cette étude s'est tout d'abord orientée sur la formulation et la modélisation des propriétés de leur mélange binaire LIP/eau. Ces milieux LIP ont également été utilisés comme milieu de synthèse de la Pani. Nous avons ainsi montré que ces milieux nanostructurants pouvaient modifier les propriétés électroniques, morphologiques et assurer une bonne cyclabilité du polymère conjugué.

Fort de ces premiers résultats, nous avons réalisés des composites Pani/oxyde de graphène dans les mélanges LIP/eau. L'optimisation de la composition du composite a été étudiée et indique que des rapports massiques d'oxyde de graphène d'environ 15% permettent d'atteindre des performances de stockage prometteuses et exaltées par rapport à celles obtenues pour des Pani sans dérivé de graphène. Plus particulièrement, l'effet de synergie de la polyaniline avec l'oxyde de graphène et le milieu liquide ionique protique tel que l'hydrogénéosulfate de pyrrolydinium [Pyr][HSO<sub>4</sub>] sera discuté. Le composite sera comparé à la polyaniline préparé dans [Pyr][HSO<sub>4</sub>] et dans un milieu classique de synthèse (HCl 1M) et également par rapport à un matériaux nécessitant une fonctionnalisation préalable (Pani/HCl/GO-fonctionnalisés [5]).

### **Référence :**

- [1] K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao and J. Wu, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1392.
- [2] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu and B. Z. Jang, *Nano Lett.* 10 (2010) 4863.
- [3] Y. Li, H. Peng, G. Li and K. Chen, *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1406.
- [4] K. Wagner, J.M. Pringle, S.B. Hall, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, D.L. Officer, *Synthetic Metals*, 153 (2005) 257–260.
- [5] Li, Z.-F.; Zhang, H.; Liu, Q.; Liu, Y.; Stanciu, L.; Xie, J., *Carbon* 71 (2014) 257-267

## Multi-scale switching of ditopic ligands on surface

Xiaonan Sun,<sup>1\*</sup> F. Lafolet<sup>1</sup>, G. Lemerrier<sup>2</sup>, F. Maurel<sup>1</sup>, J. C. Lacroix<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, 15, rue Jean-Antoine de Baif, 75025 Paris Cedex 13, France.

<sup>2</sup> Univ. Reims Champagne-Ardenne, Institut Chimie Moléculaire Reims, UMR 7312 CNRS, BP1039, 56187 Reims Cedex 2, France.

\* Email de l'auteur correspondant: [sun.xiaonan@univ-paris-diderot.fr](mailto:sun.xiaonan@univ-paris-diderot.fr)

Studies of molecular switches and conformational changes at the single-molecule level by scanning tunneling microscopy (STM) have attracted huge scientific interest due to its potential applications in the fields of molecular electronics, molecular motors and optical devices.

A multi-scale irreversible switching of a ditopic ligands on HOPG surface has been investigated by STM in the solid-liquid interface. The ditopic ligands consist of two coordinating bipyridine entities linked through a central fluorene bridge (**bpyFbpy**). Molecule **bpyFbpy** has the ability to switch between various conformations. One possibility is the *cis*- to *trans*-like isomerization which has here been triggered by protonation. A 2D structural phase transition is generated where a gear-chain structure is transformed into a linear stripe structure due to the isomerization, Figure.1. The gear-chain network is an enantiomerically-mixed structure showing 2D heterochirality. On the contrary, the linear stripe network is an enantiomerically-separated structure showing 2D homochirality. The *cis*-*trans* transformation is therefore a heterochiral to homochiral phase transition<sup>1</sup>.

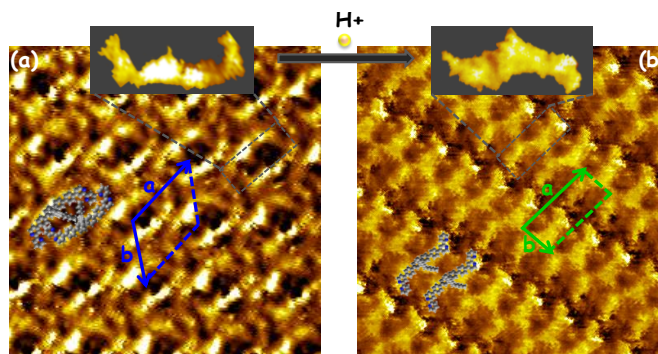


Figure 1 *Cis to Trans-like conformational isomerization of **bpyFbpy** molecules observed by STM*

A second kind of ditopic ligands are investigate where the ligand consists of two coordinating terpyridine entities linked through one or two central fluorene bridges (GL-I or GL-II). The two molecules self-organize into two completely different supramolecular organizations even they maintain the same terpyridine terminals. This is due to the selective conformational switching from the ligands isomers to form hydrogen bonds stabilized 2D networks<sup>2</sup>.

### Références

[1] X. Sun, F. Lafolet, G. Lemerrier, F. Maurel, J. C. Lacroix, *Under review to Chemical Communication*.

[2] X. Sun, F. Lafolet, G. Lemerrier, J. C. Lacroix, to be *submitted*.

## The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells

Alberto Gregori<sup>a</sup>, Aurélien Tournebize<sup>b</sup>, Stefan Schumann<sup>c</sup>, Heiko Peisert<sup>b\*</sup>, Roger C. Hiorns<sup>a</sup>,  
Thomas Chassé<sup>b</sup>, Christine Lartigau-Dagron<sup>a\*</sup>, Ahmed Allal<sup>a\*</sup>

a. *Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) UMR 5254, CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64053 Pau, France.*

b. *Eberhard Karls Universität Tübingen, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, 72076 Tübingen, Germany.*

c. *Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Heraeus New Businesses, Chempark Leverkusen/Gebäude B 202, D-51368 Leverkusen, Germany.*

\* christine.lartigau-dagron@univ-pau.fr

Organic photovoltaic (OPV) devices are one of the most promising applications of organic semiconductors. While the electrical failure mechanisms in OPV devices have been thoroughly investigated, little is known about their mechanical stability, which is as important and critical to ensure long term reliability [1]. The characteristic thin films stresses of each layer provide the mechanical driving force for delamination of weak interfaces, leading to a loss of device integrity and performance [2].

In this study, we developed a technique to probe weak layers or interfaces in inverted devices, as presented in the Figure 1, establishing a new set-up for the so-called probe tack making it similar to a pull-off test [3], with an improved control on the test parameters. The technique has been developed using an inverted device, with the structure ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag. The delamination was localized at the active layer/hole transporting layer interface, in good agreement with the literature [1,2].

The technique has been extended varying both sensitive layers, using different p-type low bandgap polymers for the active layer in combination with two different PEDOT:PSS formulations (Clevios<sup>TM</sup> HTL Solar and HTL Clevios<sup>TM</sup> Solar 2). After mechanical tests, the upper and lower surfaces have been characterized by contact angle, AFM and XPS to locate the fracture point.

The research leading to these results has received funding from the European Union Seventh Framework Programme (FP7/2011 under grant agreement ESTABLIS n° 290022).

### Références

[1] M. Jorgensen, K. Norrman, S. A. Gevorgyan, T. Tromholt, B. Andreasen, F. C. Krebs, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5,

[2] S. R. Dupont, M. Oliver, F. C. Krebs, R. H. Dauskardt, *Sol. En. Mat. & Sol. Cells*, **2012**, *97*, 171

[3] ASTM D4541-09

## POLYCONDENSATION OF BOX UNITS ON $\pi$ -CONJUGATED BRIDGE TOWARD MULTI-LEVELS MOLECULAR SYSTEMS.

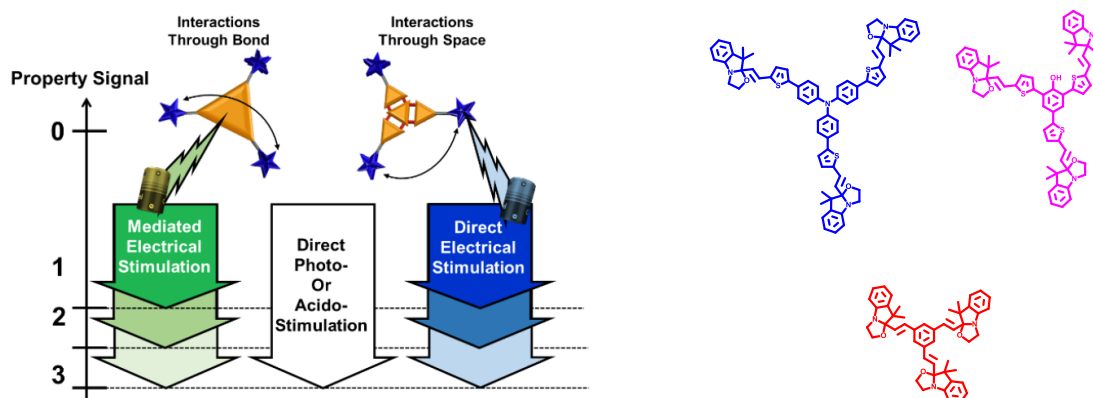
Youssef AIDIBI, Philippe LERICHE, Lionel SANGUINET

Laboratoire MOLTECH Anjou (UMR 6200) Université d'Angers 2, bd Lavoisier 49045 ANGERS Cedex – FRANCE

youssef.aidibi@etud.univ-angers

Over the past decade many efforts have been focused on the synthesis, modification and application of multi-responsive molecular systems.<sup>1</sup> Up to now, two main strategies have been conducted to elaborate such systems: either by connecting different molecular switches through covalent links<sup>1,2</sup> or by mixing them within supramolecular assemblies<sup>3</sup> to obtain multi-responsiveness through the combination of various stimulations (*i.e.*, photon, electron, proton, magnetic field, etc...). In this communication, we present a different approach based on the employment of indolinooxazolidine (BOX) unit as multi-modal switch. Indeed, the opening of the oxazolidine ring can be reversibly and selectively achieved either under UV irradiation, electrochemical stimulation or acidity changes. According to our first attempt, the condensation of two BOX connected around a  $\pi$  conjugated core was already done with an observation of stepwise commutation with all kinds of stimulations (proton, photon and electron).

Going further, in order to promote the metastable states, we tried to increase the number of BOX by connecting three of them on more elaborated  $\pi$  systems, such as tris (4-(thiophen-2-yl) phenyl) amine, tris-(thiophen-2-yl) phenol and a simple benzene in order to obtain a  $C_{3v}$  symmetry. The influence of the nature of the interactions between BOX units as well as the redox properties of the central core on multimodal switching abilities was studied in details and presented in this communication.



### Références

- [1]. Andreasson, J.; Pischel, U. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 174.
- [2]. Gust, D.; Andreasson, J.; Pischel, U.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Data and Signal Processing Using Photochromic Molecules. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (14), 1947–1957
- [3]. Sun, Z. F.; Huang, Q. Y.; He, T.; Li, Z. Y.; Zhang, Y.; Yi, L. Z. Multistimuli-Responsive Supramolecular Gels: Design Rationale, Recent Advances, and Perspectives. *ChemPhysChem* **2014**, 15(12), 2421–2430.

## Grafting of aminoferrocene assisted by an intra-molecular electron transfer.

Ewen TOUZÉ\*, Frédéric GOHIER and Charles COUGNON

MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, UMR CNRS 6200, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France.

[ewen.touze@univ-angers.fr](mailto:ewen.touze@univ-angers.fr)

Robust attachment of functional molecules is of increasing interest for tuning the surface properties of a large variety of substrates for applications in energy, environment, and biology.<sup>[1]</sup> For specific applications, such as electronic organic, a well-ordered deposit is requisite. Unfortunately, the chemical derivatization procedures giving a covalent linkage with the surface often produce disordered multilayers.<sup>[2]</sup> Here, we report on the attachment of a  $\pi$ -conjugated aminoferrocene derivative by the oxidation of the amino group assisted by the ferrocene moiety (scheme).<sup>[3,4]</sup>



**Scheme:** Aminoferrocene derivatives with saturated and delocalized bridges

Comparison of saturated and delocalized bridges between the amino and ferrocene groups, shows that the  $\pi$ -conjugation improves the electric contact between the ferrocene and the amine, allowing the amine to be indirectly oxidized through an intra-molecular electron transfer after oxidation of the ferrocene part when an unsaturated bridge exists. Results show that the properties of the organic deposit differ depending on whether the electrode derivatization is achieved by direct oxidation of the amine or via the oxidation of the ferrocene group.

Based on electrochemistry, AFM, and XPS results, mechanisms for the surface derivatization are discussed and applications in energy storage with modification of carbon onions by spontaneous grafting are developed.

### References:

- <sup>[1]</sup> A. Devadoss et al., *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 5370-5371.
- <sup>[2]</sup> M. Delamar et al., *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 5883-5884.
- <sup>[3]</sup> B. Barbier et al., *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 1757-1764.
- <sup>[4]</sup> O. Buriez et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* **619-620** (2008) 169-175.

## Electrodes de supercondensateur préparées par électrodépôt de P3MT et PPy sur VACNT/Al

T. Vignal,<sup>1,2,\*</sup> A. Boisset,<sup>2</sup> L. Darchy,<sup>2</sup> J. Descarpentries,<sup>2</sup> H. Hauf,<sup>2</sup>  
Q. Mestre,<sup>3</sup> M. Pinault,<sup>3</sup> M. Mayne-L'Hermite,<sup>3</sup> P. Banet,<sup>1</sup> P.H. Aubert,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPPI, EA 2528, Université de Cergy-Pontoise, <sup>2</sup> NAWATEchnologies SA, 190 avenue Célestin Coq-ZI, ROUSSET, <sup>3</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette  
\*[thomas.vignal@nawatechnologies.com](mailto:thomas.vignal@nawatechnologies.com)

Les supercondensateurs sont recherchés pour des applications nécessitant de grande puissance. Les pseudo-supercondensateurs, basés sur des polymères conducteurs électroniques (PCE), sont une catégorie particulièrement intéressante pour leur très grande capacitance (1). Cependant, les densités d'énergie et la stabilité électrochimique de ces pseudo-supercondensateurs sont encore limitées (2). Dans le but de pallier à ces limites, des électrodes nanocomposites ont été obtenues par électrodépôt en milieu liquide ionique de poly(méthylthiophène) (P3MT) et de polypyrrole (PPy) sur de nouveaux collecteurs de courant composés de tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés sur aluminium (VACNT/Al). Ces nouveaux collecteurs offrent de nombreux avantages comme leur légèreté et une haute densité des nanotubes ( $10^{11}$  -  $10^{12}$  CNT/cm<sup>2</sup> contre  $10^9$  sur inox), cependant, les espaces inter-tubes étant beaucoup plus faibles, un dépôt homogène de PCE est plus difficile.

Dans cette étude, une méthode d'électropolymérisation pulsée (3,4) a été utilisée pour optimiser le dépôt et les performances en stockage du PCE. Ainsi des nanocomposites avec des ratios massiques de PCE/(PCE+NTC) allant de 5 à 90% ont été obtenus et caractérisés par électrochimie (CV et EIS) et microscopie (cf. figure (a,b)). Les résultats indiquent que des dépôts conformaux de polymères ont bien été obtenus pour le PPy et le P3MT. Le nanocomposite PPy/VACNT propose une meilleure capacitance que le P3MT/VACNT, 577 mF/cm<sup>2</sup> et 438 mF/cm<sup>2</sup> respectivement (cf. figure (c)). Après optimisation des nanocomposites P3MT/VACNT, la capacitance de l'électrode a pu être augmentée à 1300 mF/cm<sup>2</sup>. Enfin, des tests de stabilité des électrodes (jusqu'à 12000 cycles, cf figure (d)) ainsi que des assemblages en pile ont été réalisés et les performances seront présentées

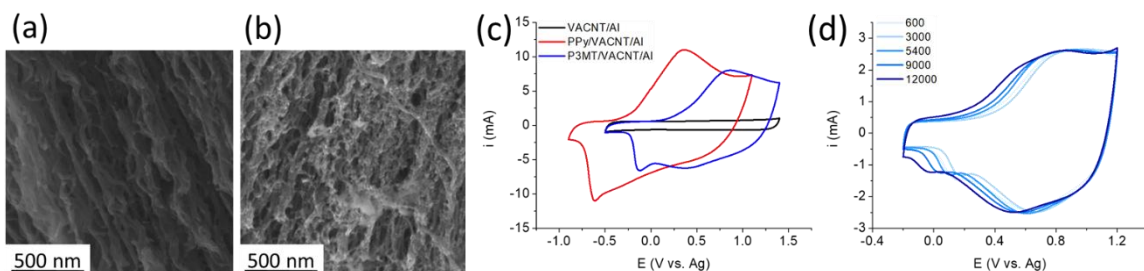


Figure 1 – Images MEB : (a) PPy/VACNT (b) P3MT/VACNT ;(c) CV : VACNT (noir) P3MT/VACNT (bleu) PPy/VACNT (rouge) et (d) Cyclage d'une électrode P3MT/VACNT

### Références

- [1] Mastragostino M. et al., *Adv. Mater.* **8** (1996) 331-334
- [2] Schnoor T. I.W. et al., *Carbon* **60** (2013) 229-235
- [3] Lagoutte S. et al., *Electrochimica Acta* **130** (2014) 754-765
- [4] Sharma R.K. et al., *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 268-272

## Imagerie de photo-potential de surface résolue en temps

<sup>1</sup>Benjamin Grévin\*, <sup>1</sup>Renaud Demadrille, <sup>1,2</sup>Pablo Arturo Fernández Garrillo, <sup>2</sup>Łukasz Borowik

<sup>1</sup>UMR 5819, CEA, CNRS, UGA, INAC-SYMMES, 17 rue des Martyrs 38054, Grenoble Cedex 9, France

<sup>2</sup>CEA, LETI, MINATEC Campus, 38054 Grenoble, France

\*benjamin.grevin@cea.fr

La microscopie à force atomique est de nos jours un outil de caractérisation universellement utilisé pour étudier la morphologie de surface et la nanostructure des hétérojonctions donneur accepteur en volume. Depuis une dizaine d'années, plusieurs équipes ont démontré que les modes électrostatiques de l'AFM pouvaient être utilisés pour étudier les propriétés opto-électroniques des couches actives organiques. Particulièrement, la microscopie à sonde de Kelvin (KPFM) permet de sonder le potentiel électrostatique de surface, dont le décalage sous illumination est directement lié à la séparation des quasi niveaux de Fermi des trous et des électrons. En d'autres termes, l'imagerie de photo-potential de surface par KPFM permet (en première approximation) de réaliser une cartographie locale des variations de tension de circuit ouvert. Tout le problème est alors de savoir si les contrastes de photo-potential sont dus à des variations des positions relatives des niveaux d'énergie HOMO-LUMO aux interfaces D-A, ou aux mécanismes de recombinaison qui sont un paramètre clé déterminant la tension de circuit ouvert des cellules organiques. Cette difficulté d'interprétation explique pourquoi jusqu'à très récemment, la plupart des études d'hétérojonctions D-A par KPFM se sont limitées à des démonstrations de concept.

Dans le cadre d'un projet collaboratif entre l'UMR5819 et le LETI-Minatec, nous avons mené ces dernières années un développement majeur nous permettant maintenant d'utiliser la microscopie à sonde de Kelvin pour cartographier en résolution nanométrique la dynamique de recombinaison des photo-porteurs dans les couches photovoltaïques [1]. La base de cette technique consiste à réaliser une spectroscopie 2D des courbes du photo-potential de surface en fonction de la fréquence de modulation d'une source d'illumination. Un traitement numérique est ensuite appliqué pour calculer en chaque point de l'image les constantes temporelles caractérisant la dynamique du photo-potential. Les constantes de décroissance temporelle permettent de remonter aux mécanismes de recombinaison des porteurs. Dans cette communication, nous décrirons quels sont les principes opératoires de cette technique d'imagerie de photo-potential résolue en temps. Ses apports à l'étude du photo-transport dans les mélanges D-A seront illustrés par des résultats obtenus sur des hétérojonctions en volume à base de PCBM et d'un nouveau polymère à large bande interdite synthétisé au SYMMES [2], dont l'échelle de séparation de phase peut être ajustée par l'utilisation d'additifs. Nous aborderons également quelles sont les questions restant encore ouvertes en termes d'interprétation des images multi-dynamiques, ainsi que les améliorations et développements futurs de l'imagerie de photo-potential résolue en temps.

### Références

[1] P. Fernández Garrillo, Ł. Borowik, F. Caffy, R. Demadrille, B. Grévin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** (2016) 31460-31468.

[2] F. Caffy, N. Delbosc, P. Chavez, P. Lévêque, J. Faure-Vincent, J-P, Travers, D. Djurado, J. Pecaut, B. Grévin, N. Lemaitre, N. Leclerc, R. Demadrille, *Polym. Chem.* vol. **7** (2016) 4160– 4175.

## Propriétés structurales et photophysiques du 3-hexylthiophène (P3HT) : études expérimentale et théorique combinées

Léa Farouil,<sup>1,2,\*</sup> Fabienne Alary,<sup>1</sup> Elena Bedel-Pereira,<sup>2</sup> Isabelle Seguy,<sup>2</sup> Jean-Louis Heully<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LCPQ-IRSAMC, Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France

<sup>2</sup> LAAS-CNRS, Université de Toulouse, CNRS, 7 avenue du Colonel ROCHE, F-31400 Toulouse, France

\*[lea.farouil@irsamc.ups-tlse.fr](mailto:lea.farouil@irsamc.ups-tlse.fr)

L'objectif de ce travail est la mise au point d'une photodiode organique (OPD) intégrée dans un microsystème de détection basé sur les propriétés de luminescence d'une micro-algue. L'OPD est élaborée à partir d'un polymère à faible gap, le PTB7 (efficacité quantique extérieure élevée de 80% lorsqu'il est, associé au PC<sub>71</sub>BM) [1].

L'optimisation de l'OPD passe par la compréhension théorique des propriétés photophysiques des composés. Aussi, un protocole utilisant des calculs TD-DFT et DFT a été mis au point en s'appuyant sur le P3HT, composé très étudié dans la littérature. Les spectres Raman, infrarouge, d'absorption UV-visible résolu en vibrations (Figure 1) et de photoluminescence (PL) simulés présentent un très bon accord avec les spectres expérimentaux, validant la méthode utilisée. Par ailleurs, nous démontrons que la structure vibronique est due à un mode collectif dominé par l'élongation des liaisons C-C inter-cycles et intra-cycles et couplée au mode de vibration des chaînes alkyle. En optimisant et en décrivant les états excités les plus bas de ces oligothiophènes (états singulet S1 et triplet T1), nous montrons également que S1 et T1 présentent une structure quinoïdale avec une distribution de spin localisée sur la partie centrale de la chaîne. Les énergies relatives des deux états excités les plus bas offrent la possibilité à ces systèmes d'être impliqués dans le processus de fission d'excitons de singulet.

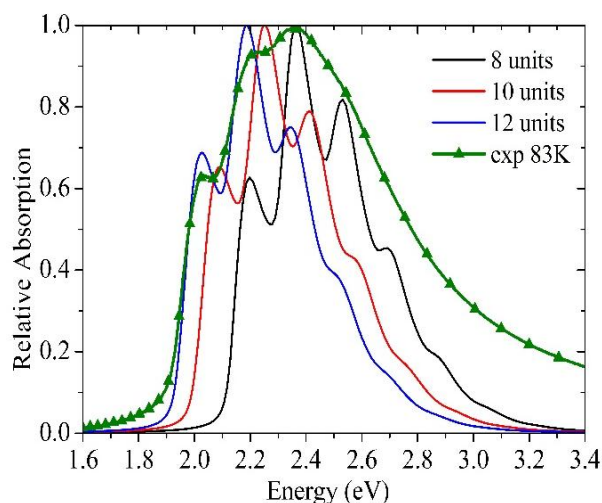


Figure 1 – Spectres d'absorption expérimental et théorique résolu en vibration à 83K du rr-P3HT

Ayant démontré que les méthodes ab-initio modernes sont capables de décrire avec de bonnes précisions les propriétés vibrationnelles et optoélectroniques des chaînes de polymères et, d'estimer l'impact de la longueur de chaîne des oligomères, nos efforts théoriques actuels sont axés sur l'étude des propriétés du polymère pour notre photodiode, le PTB7.

[1] C. M. Lochner, Y. Khan, A. Pierre and A. C. Arias, *Nature communications* (2014) 1-7.



## Conducting macroporous polyaniline/poly(vinyl alcohol) cryogels

Jaroslav Stejskal,\* Patrycja Bober, Miroslava Trchová

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 162 06 Prague 6,  
Czech Republic

\* [stejskal@imc.cas.cz](mailto:stejskal@imc.cas.cz)

Polyaniline is important conducting polymer [1]. It is prepared by the oxidation of aniline with ammonium peroxydisulfate in acidic aqueous media [2]. When the oxidative polymerization of aniline is carried out in the presence of a water-soluble supporting polymer, such as poly(vinyl alcohol), in the frozen reaction media, a composite hydrogels are obtained after thawing [3]. Such hydrogels are called cryogels and the prefix "cryo" refers to the way of their preparation.

Cryogels have good mechanical properties; they are soft, and conducting (Fig. 1). While the conductivity of polyaniline is  $4 \text{ S cm}^{-1}$  [2], the conductivity of the hydrogel penetrated with dilute sulfuric acid solution is of the order of  $10^{-2} \text{ S/cm}$  [3]. Such cryogels display both the electronic and ionic conductivity. The cryogels are macroporous (Fig. 2), the pore sizes of freeze-dried aerogels being of the order of  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . The typical content of polyaniline amounts to a few per cent, the aqueous liquid phase constitutes most of the cryogel volume. Cryogels have also been conveniently characterized by Raman spectroscopy. They are likely to find uses in biomedical applications.



Figure 1 – Polyaniline cryogel: soft, flexible, conducting

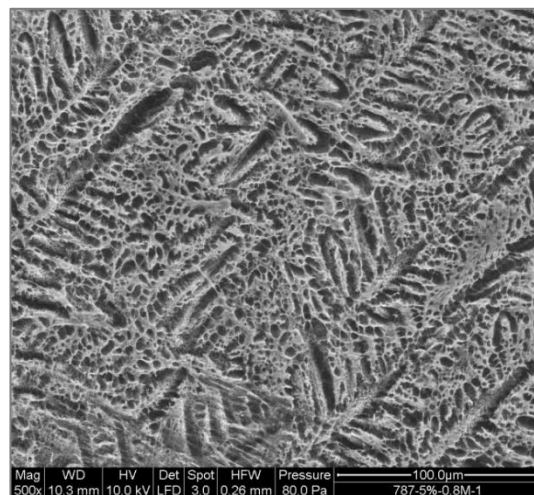


Figure 2 – Morphology of freeze-dried cryogel

### References

- [1] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* **35** (2010) 1420–1481
- [2] J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pure Appl. Chem.* **74** (2002) 857–867
- [3] J. Stejskal, P. Bober, M. Trchová, A. Kovalcik, J. Hodan, J. Hromádková, J. Prokeš, *Macromolecules* **50** (2017) 972–978

## Polyaniline cryogels: a spectroscopic study

Miroslava Trchová,\* Patrycja Bober, Jaroslav Stejskal

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 162 06 Prague 6,  
Czech Republic

\* [trchova@imc.cas.cz](mailto:trchova@imc.cas.cz)

Conducting cryogels are chemically or physically crosslinked systems of conducting polymer chains swollen with water. In the contrast to classical hydrogels, they are produced by the preparation of conducting polymers in frozen media, in ice. They contain a conducting component, such as polyaniline [1], and a suitable supporting polymer, here poly(vinyl alcohol). Raman spectroscopy allows for the analysis of wet swollen samples. A corresponding freeze-dried polyaniline cryogel, an aerogel, was also analyzed by Raman spectroscopy. The carbonization of aerogel has been followed in the next step by thermogravimetric analysis in inert atmosphere [2]. The macroporous morphology of polymer aerogel was retained after the carbonization to a carbogel (Fig. 1).

Raman spectra of polyaniline salt at 20 and 100 °C display the bands of the phenazine-like segments at 1646, 1401 and 578  $\text{cm}^{-1}$ , indicating extensive cross-linking of constitutional units (Fig. 2) [3]. The conversion of polyaniline to a nitrogen-containing carbon is complete above 400 °C.

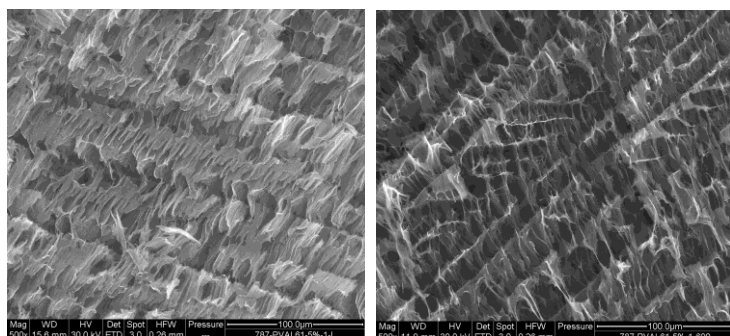


Figure 1 – Morphology of polyaniline aerogel at 20 °C (left) and after exposure to 600 °C (right)

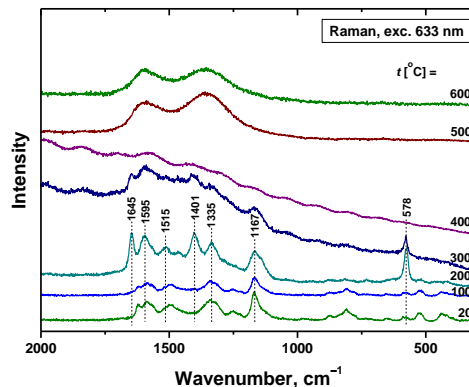


Figure 2 – Raman spectra of polyaniline aerogel exposed to elevated temperature

### References

- [1] J. Stejskal, P. Bober, M. Trchová, A. Kovalcik, J. Hodan, J. Hromádková, J. Prokeš, *Macromolecules* **50** (2017) 972–978
- [2] M. Trchová, E.N. Konyushenko, J. Stejskal, J. Kovářová, G. Ćirić-Marjanović, *Polym. Degrad. Stab.* **94** (2009) 929–938
- [3] I. Šeděnková, M. Trchová, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 2147–2157.

## Photophysics of self-assembled luminophore-perovskite systems

Ferdinand Lédée,<sup>a,b,\*</sup> Gaëlle Trippé-Allard,<sup>a</sup> Géraud Delport,<sup>a</sup> Jean-Sébastien Lauret,<sup>a</sup> Damien Garrot,<sup>c</sup> Emmanuelle Deleporte,<sup>a</sup> Pierre Audebert<sup>b</sup>.

<sup>a</sup> Laboratoire Aimé Cotton, Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay, CNRS, Université Paris-Saclay, Orsay, France

<sup>b</sup> Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire, Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay, CNRS, Université Paris-Saclay, Cachan, France.

<sup>c</sup> Groupe d'Etudes de la Matière Condensée (GEMaC), CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, France.

\* Corresponding author email: [ferdinand.ledée@ens-cachan.fr](mailto:ferdinand.ledée@ens-cachan.fr)

During the past few years hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs) have attracted much interest as solution-processed semiconductors with high potentialities in optoelectronics. On the one hand “3D” HOIPs such as  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  have shown their outstanding performances when incorporated in solar cells [1]. On the other hand their “2D layered” counterparts  $(\text{R-NH}_3)_2\text{PbI}_4$ , where R is an organic group, are promising materials for light emitting devices such as LEDs [2] and Lasers [3]. Indeed their self-assembled, multilayered structure allows strong excitonic emission at room temperature (fig. 1). They offer moreover much flexibility with respect to the organic group R.

While most of the reported 2D layered perovskites have optically inactive organic moieties, a huge improvement of the performances could be done by introducing functional organic groups. This is why we propose in the present work two innovative luminophore-perovskite systems. First by introducing 2,3-naphthalimide-ethylammonium (NAAB) fluorescent molecules in the perovskite structure we efficiently improved its excitonic emission [4]. Secondly thanks to the perovskite self-assembling we successfully templated tetrazine molecules into the perovskite structure and changed their optical properties (fig. 2).

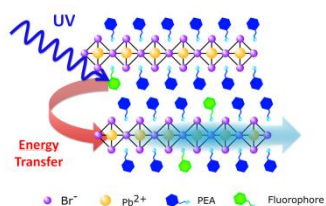


Figure 1 – Scheme of a luminophore-activated perovskite



Figure 2 – Picture of a perovskite-templated luminophore

### Références

1. efficiency\_chart NREL [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg) (accessed May 20, 2016).
2. Hu, H.; Salim, T.; Chen, B.; Lam, Y. M. *Sci. Rep.* **2016**, No. April, 1–8.
3. Lanty, G.; Lauret, J. S.; Deleporte, E.; Bouchoule, S.; Lafosse, X. *J. Lumin.* **2009**, *129*, 1985–1988.
4. Jemli, K.; Audebert, P.; Galmiche, L.; Trippé-Allard, G.; Garrot, D.; Lauret, J.-S.; Deleporte, E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21763–21769.

## CUSTOMIZED FREE-FORM OPV MODULES: KEY TO SUCCESS

B. Cruchon<sup>1</sup>, P. Pierron<sup>1</sup>, S. Ben Dkhil<sup>1</sup>, C. Mercier<sup>2</sup>, B. Ruhstaller<sup>3</sup>, L. Penninck<sup>3</sup>, T. Offermans<sup>4</sup>, S. Fricke<sup>4</sup>, D. Duché<sup>5</sup>, L. Escoubas<sup>5</sup> and J.-J. Simon<sup>5</sup>

<sup>1</sup>DRACULA Technologies, 4, rue Georges Auric, 26 000 Valence, France

<sup>2</sup>ARDEJE, 4, rue Georges Auric, 26 000 Valence, France

<sup>3</sup>FLUXIM, Dorfstrasse 7, 8835 Feusisberg, Suisse

<sup>4</sup>CSEM Muttenz, Tramstrasse 99, CH-4132, Muttenz, Switzerland

<sup>5</sup>IM2NP Faculté des Sciences de St Jérôme, Avenue Escadrille Normandie Niemen, 13 013 Marseille, France

s.bendkhil@dracula-technologies.com

Nowadays, both organic electronics and PV technologies have matured significantly over the past decade. For years, the OPV field has met a strong development with the new digital printing technologies enabling flexibility and the opportunity to build-up rapid design changes for free-forms and customization. Combining OPV to digital printing technologies are the key to success with PV solutions expected by the market. In this context and since 2012, **DRACULA Technologies** have demonstrated successful PV integration for many applications and products. In 2016, two of them have been awarded by the Observateur du Design APCI. (figure 1) where DRACULA Technologies has been challenged to propose the optimum solution in terms of energy conversion, storage, shape, aesthetic, integration and flexibility. Thanks to a deep partnership with designer team, a good compromise was found between technical constraints of up-to-date flexible PV and designer needs.



Figure 1. Observateur du design award APCI, for

In order to continue to provide serious solutions allowing to develop such technology, **Dracula Technologies, Ardeje, Fluxim, CSEM** and **IM2NP** have decided to join their effort within one consortium and build up a dedicated project so-called POLYOMINO which aims to develop an innovative *E-Parasol* by **SUNTOP** platform enabling the design and the production of customized free-form OPV modules and offer an all-in-one process permitting mass production of colored and designed puzzles of elementary OPV cells. Modules created by the **POLYOMINO** process may be deployed on light and flexible substrates, meeting the increasing demand for environmental and integrated self-powered solutions. EUROSTAR/ERA-LEARN 2020 has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme.

## Cellules solaires organiques : application à la communication LiFi

Nominoë Lorrière<sup>1,\*</sup>, Marcel Pasquinelli<sup>1</sup>, Gilles Chabriel<sup>2</sup>, Jean Barrère<sup>2</sup>, Emilie Bialic<sup>3</sup>,  
Ludovic Escoubas<sup>1</sup>, Jean-Jacques Simon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IM2NP, Faculté des Sciences service 231, Avenue Escadrille Normandie Niemen, Marseille, France

<sup>2</sup> IM2NP, Université de Toulon, La Garde, France

<sup>3</sup> SunPartner Technologies, 240 Avenue Olivier Perroy, Rousset, France

\* [nominoe.lorriere@im2np.fr](mailto:nominoe.lorriere@im2np.fr)

Dans le contexte actuel de l'internet des objets (IoT), les connexions sans fils sont de plus en plus présentes. Actuellement toutes ces connexions sont effectuées via des RadioFréquences (RF). Les bandes de fréquences utilisées étant de plus en plus proches, les interférences seront de plus en plus difficiles à éviter et le spectre RF risque d'être rapidement saturé.

Le LiFi (Light Fidelity) est une solution qui permet des débits de l'ordre du Gb/s [1] en utilisant des fréquences du domaine visible. Le principe est de moduler l'éclairage d'une LED et recevoir le signal avec une photodiode. Les variations de tensions correspondent donc aux modulations lumineuses de la LED émettrice, il ne reste plus qu'à démoduler le signal pour retrouver les données originales.

Les photodiodes sont classiquement utilisées pour leur temps de réponse court mais elles nécessitent une alimentation externe. Pour pallier à ce problème, des cellules photovoltaïques (PV) ont été proposés en tant que récepteurs [2] et parmi les différentes technologies une équipe d'Edinburgh a récemment montré que les cellules solaires organiques (OPV) à base de PTB7 peuvent atteindre un débit de transfert de 34,2 Mb/s [3]. Les cellules PV présentent également l'intérêt d'une utilisation en conditions extérieures grâce à un niveau de saturation élevé et elles peuvent servir simultanément à la génération d'énergie et la réception de données. Ainsi, notre objectif est d'étudier les performances de cellules OPV pour leur application en communication LiFi.

Pour déterminer les propriétés opto-électroniques des cellules et modules OPV, un banc de test spécifique a été développé au laboratoire IM2NP. Ce banc utilise une modulation de type 'DC biased Optical-Orthogonal Frequency Division Multiplexing' (DCO-OFDM) dans le but d'optimiser le débit dans la bande passante souhaitée.

Dans cette étude, nous comparons les réponses fréquentielles des cellules OPV à celles d'autres technologies PV et tentons d'en extraire les paramètres les plus influant pour une application en Visible Light Communication (VLC) de type LiFi.

[1] G. Cossu & Co, *3.4 Gbit/s visible optical wireless transmission based on RVB*, Optics Express vol.20 No.26 (2012), p.501 – 506.

[2] E. Bialic & Co, *Specific innovative semi-transparent solar cell for indoor and outdoor LiFi application*, Applied optics vol.54 No. 27 (2015), p.8062 – 8069.

[3] S. Zhang & Co, *Organic solar cells as high-speed data detectors for visible light communication*, Optica vol.2 No.7 (2015), p.607 – 610.

## Mesures basses températures et modélisation de transistors organiques de type p

C. Haddad,<sup>1,\*</sup> S. Jacob<sup>1</sup>, M. Charbonneau<sup>1</sup>, A. Revaux<sup>1</sup>, G. Ghibaudo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univ. Grenoble Alpes, CEA-LITEN, Grenoble, France, <sup>2</sup>IMEP-LAHC, INPG-Minatec, Grenoble, France  
[clara.haddad@cea.fr](mailto:clara.haddad@cea.fr)

Cette étude porte sur un nouveau polymère semi-conducteur (Iriscon SP400 de Merck) ayant une forte mobilité (0,5 à 1 cm<sup>2</sup>/Vs) et intégré dans un transistor organique de type p imprimé sur substrat souple (OTFT) [1]. Ce matériau permet une excellente reproductibilité, néanmoins une caractérisation et modélisation plus approfondies restent encore à développer.

L'objectif de ces mesures à basses températures est de comprendre les phénomènes de transport dans ce matériau. Pour cela, des courbes de transfert ont été mesurées sur des OTFTs à différentes températures allant de 300K jusqu'à 125K. Puis une remontée à 300K a été effectuée sans observer de dégradation, ce qui confirme la bonne stabilité des transistors.

Un modèle du courant de drain du transistor, basé sur la fonction de Lambert W et précédemment utilisé pour les transistors silicium [2], a été appliqué pour la première fois sur des transistors organiques. Cette fonction a permis de modéliser les courbes de transfert des OTFTs. Ce modèle de fit a été validé sur les caractéristiques de transfert (figure 1a) mais également sur leur dérivée, la transconductance gm. Le courant de drain ainsi modélisé a permis l'extraction des paramètres du transistor comme la mobilité à faible champ ( $\mu_0$ ), la tension de seuil ( $V_{th}$ ) et la densité de pièges occupés à l'interface semi-conducteur/diélectrique ( $N_{it}$ ) liée à la pente sous le seuil. Une corrélation entre la variation de  $N_{it}$  et  $V_{th}$  en fonction de la température a été observée et sera discutée. Enfin, nous avons observé que la dépendance de la mobilité en fonction de la température suivait un modèle de loi d'Arrhenius (figure 1b), validant l'hypothèse d'un transport par saut activé thermiquement. Finalement, l'énergie d'activation qui est reliée à la largeur effective des états localisés ainsi que la mobilité « band-like » seront extraites [3].

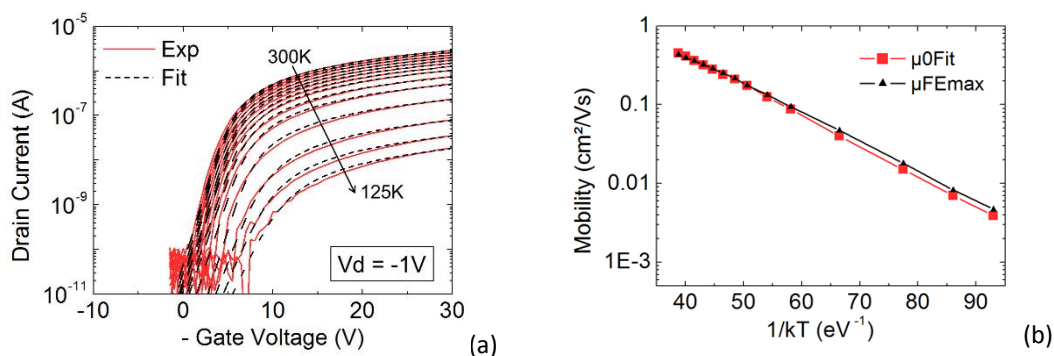


Figure 1. (a) Courbes de transfert expérimentales et modélisées d'un OTFT de type p ( $W/L=2000/20 \mu\text{m}$ ) pour  $T$  allant de 300K à 125K. (b) Evolution de la mobilité en fonction de  $1/kT$  suivant un modèle de loi d'Arrhenius

### Références

- [1] S. Jacob et al., Proceedings of IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) (2015)
- [2] T.A. Karatsori et al., Solid-State Electronics **111** (2015) 123-128
- [3] G. Horowitz, M. Hajlaoui and R. Hajlaoui, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) No 9

## **Effet plasmonique de nanofils d'argents dans les électrodes transparentes oxyde/AgNWs/oxyde sur les performances des cellules solaires organiques**

Malika Chalh, <sup>1,\*</sup> Sylvain Vedraïne, Bruno Lucas, Bernard Ratier

<sup>1</sup> Univ.Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, FR-87000 Limoges, France

\*[malika.chalh@unilim.fr](mailto:malika.chalh@unilim.fr)

Les électrodes transparentes sont intégrées dans de nombreux dispositifs optoélectroniques tels que les écrans tactiles, les OLED (Diode électroluminescente organique) et les cellules photovoltaïques. Elles sont constituées par des matériaux conducteurs et transparents, possédant à la fois une conductivité élevée et une transparence optique maximum dans le visible. De nos jours, l'électrode transparente la plus utilisée est l'oxyde d'indium dopé étain (ITO : Indium Tin Oxide) qui présente une transparence élevée (>85%) et une faible résistance carrée (10  $\Omega$ /sq) [1]. Malgré ces propriétés électriques et optiques exceptionnelles, l'ITO présente des inconvénients tels que la rareté de l'indium, ainsi que sa fragilité qui n'est pas compatible avec les substrats flexibles. Afin d'éviter l'utilisation de l'ITO, plusieurs alternatives ont été proposées dans la littérature ces dernières années. Les nanofils d'argent (AgNWs) sont considérés comme une alternative potentielle pour remplacer l'ITO, vue leurs excellentes propriétés optiques et électriques [2,3]. Cependant, les AgNWs souffrent d'une mauvaise adhérence sur les substrats.

Dans cette étude nous montrons que la prise en sandwich des AgNWs entre deux couches d'oxydes (ZnO, WO<sub>3</sub> et AZO) dans une structure Oxyde/Métal/Oxyde (OMO) permet de fabriquer des électrodes transparentes et conductrices à la fois, avec une transmission optique supérieure à 80% et une résistance carrée inférieure à 15  $\Omega$ /sq. De plus la réalisation des cellules solaires organiques inverses et conventionnelles à couche active PTB7:PC<sub>71</sub>BM intégrant ces électrodes optimisées expérimentalement, conduit à de bonnes performances photovoltaïques comparées à celles réalisées avec de l'ITO. En outre, un outil numérique utilisant la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) nous a permis de confirmer les résultats expérimentaux et d'étudier le comportement optique des électrodes transparentes réalisées. Grâce à ce calcul numérique, nous avons pu étudier l'absorption au sein de la couche active en calculant le champ électromagnétique E, ainsi que l'effet plasmonique des AgNWs sur l'absorption de la couche active.

Pour conclure, on a pu réaliser et modéliser des électrodes transparentes à base d'AgNWs entre deux couches d'oxydes qui peuvent être utilisées comme une alternative à l'ITO. L'intégration de ces électrodes au sein des cellules solaires organiques à base de PTB7:PC<sub>71</sub>BM a permis de confirmer leur efficacité.

### **Références :**

- [1] G.Wantz, L.Hirsch, N.Huby, L.Vignau, J.F.Silvain, A.S.Barrière, J.P.Parneix, Correlation between the Indium Tin Oxide morphology and the performances of polymer light-emitting diodes, *Thin Solid Films* 485 (2005) 247–251.
- [2] J.Krantz, M.Richter, S.Spallek, E.Spiecker, C.J.Brabec, Solution-processed metallic nanowire electrodes as indium tin oxide replacement for thin-film solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4784–4787.
- [3] M.Song, J.K.Kim, S.Y.Yang, J.W.Kang, Solution-processed silver nanowires as a transparent conducting electrode for air-stable inverted organic solar cells, *Thin Solid Films* 573 (2014) 14–17.

## Etude de l'utilisation de cathodes $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ pour l'amélioration des propriétés optiques des OLEDs du type « top-émission »

Baptiste Caron\*, Etienne Quesnel, Benoit Racine et Tony Maindron

Université Grenoble-Alpes, CEA, LETI, Département Optique et Photonique, MINATEC Campus, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9, France

\* [baptiste.caron@cea.fr](mailto:baptiste.caron@cea.fr)

Les OLEDs du type top-émission émettent de la lumière à travers leur électrode supérieure et non à travers le substrat sur lequel elles sont construites. Il est ainsi possible de les déposer sur des substrats opaques tels que le de silicium. Cette particularité des OLEDs top-émission les rend très adaptées aux applications d'affichage, notamment pour la réalisation d'écrans miniatures (*microdisplays*) construits sur des circuits de type CMOS, sur silicium. Ces *microdisplays* sont alors utilisés comme afficheurs dans les systèmes de réalité virtuelle (VR) ou de réalité augmentée (AR). Les dispositifs AR en particulier nécessitent cependant des écrans à haute luminance,  $L > 5000\text{-}10000 \text{ cd/m}^2$ . Or si ces valeurs de luminance sont assez faciles à atteindre avec les structures OLEDs standards, la durée de vie de ces dernières est grandement diminuée à ces niveaux de luminosité. Une solution peut être de réaliser des structures tandems <sup>[1]</sup>, mais dans ce cas les circuits électroniques CMOS standards ne permettent pas de piloter efficacement ces structures dont les tensions d'adressage s'en trouvent relativement élevées. Une autre solution vise à travailler sur l'optimisation de structures OLEDs simples en essayant d'accroître leur rendement quantique externe. Ceci peut être réalisé en travaillant sur l'extraction des modes guidés dans l'OLED et sur la suppression du couplage plasmonique.

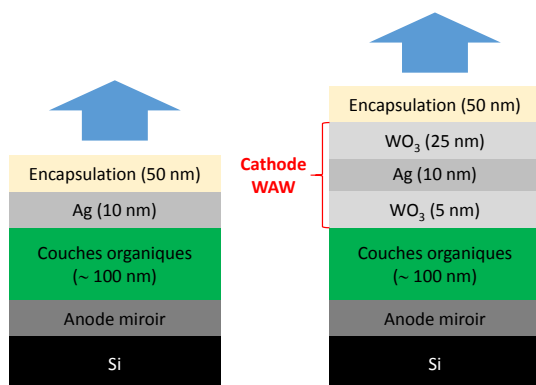


Figure 1 : Schéma des structures OLEDs étudiées : cathode Ag simple (à gauche) et cathode WAW (à droite)

obtenu avec la cathode WAW. Si cette caractéristique n'est pas forcément souhaitable pour les applications d'éclairage, elle l'est pour l'affichage et les systèmes AR pour lesquels il est nécessaire d'éviter les effets de *cross-talk* optique.

L'objectif de ce travail est précisément de réduire les pertes par plasmons de surface en remplaçant la cathode d'argent utilisée usuellement par une cathode tri-couche WAW <sup>[2]</sup> <sup>[3]</sup> ( $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ ), dans des structures d'OLEDs de type top-émission. Des OLEDs avec des cathodes Ag et WAW ont été réalisées (figure 1). Leurs émissions lumineuses respectives ont été mesurées par spectrophotométrie IVL. Il a ainsi été montré que le WAW améliore le rendement et la saturation des couleurs émises par les OLEDs. Une étude angulaire de l'émission a également permis de mettre en avant une plus grande directivité du faisceau lumineux

### Références

- [1] Z. Yongbiao et al. *Organic Electronics* **23** (2015) 70-75
- [2] K. Bouzid, T. Maindron, H. Kanaan, *Journal of the Society for Information Display* **24** (2016) 563-568
- [3] K.Hong et al. *Journal of Physical Chemistry C* **115** (2011) 3453-3459





SPIC 2017 : Deuxième Congrès National Science et  
Technologie des Systèmes  $\pi$ -Conjugués  
16-20 Octobre 2017, Limoges (France)

## Investigation of dielectrics and electrodes effects on flexible pentaceneorganic field-effect transistor with parylene C/PMMA hybrid insulator layers

S. Li, D. Guérin, K. Lmimouni\*

*Institut d'Electronique de Micro-électronique et de Nanotechnologie (IEMN), CNRS,  
Université de Lille1-Sciences et Technologies, avenue Poincaré, BP 60069, 59652, Villeneuve  
d'Ascq cedex, France*

E-mail:[shuo.li@ed.univ-lille1.fr](mailto:shuo.li@ed.univ-lille1.fr)

### Abstract

Organic thin film transistors (OTFTs) has received a great deal of attention due to the extensive advantages, such as low cost, easy preparation process and flexibility. And pentacene is considered one of the most promising candidates for plastic electronics because of the excellent charge transport characteristics. In this work, pentacene transistors with parylene C/polymethylmethacrylate (PMMA) hybrid gate insulator layers were fabricated entirely low temperature process and directly deposited on ultra-flexible Parylene C (2  $\mu\text{m}$ ) substrates, which is depended on glasses and kaptons. Improved electrical performances were obtained by changing the thickness of parylene C and modifying the gold electrodes with pentafluorobenzenethiol (PTFB) self-assembled monolayers (SAMs) treatments. Based on 100nm-thick parylene C dielectric and PFBT modification, the flexible pentacene TFT displayed a saturation mobility of  $0.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , a threshold voltage  $-2.0 \text{ V}$ , and on/off ratio of  $10^3$ , stably operating under  $-20 \text{ V}$ . The influences were detail analyzed by C-V measurements, Raman, XPS and FTIR spectra. Which highlight the utility of surface modulations and controlling of charge transport of interfaces in nanoscale materials. In particular, the devices could be deposited on any other kinds of flexible substrates indicate the potential importance of organic electronic devices.

### Références:

- [1] Adam T Zocco, Han You, Joshua A Hagen and Andrew J Steckl, *Nanotechnology* **25** (2014) 094005.
- [2] Vivek Raghuvanshi, Deepak Bharti, Shree Prakash Tiwar, *Organic Electronics* **36** (2016) 177-182.

## Capteur de gaz à base de transistor organique à effet de champ ambipolaire

Sadiara Fall,<sup>1,\*</sup> H. Ndinga Oya,<sup>1</sup> T. Heiser,<sup>1</sup> F. Frick,<sup>1</sup> P. Lévêque,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ICube/Université de Strasbourg-CNRS-ENGES-INSa, 23 rue du Loess, Strasbourg, FRANCE

\* sadiara.fall@unistra.fr

Les transistors organiques à effet de champ (OFETs) utilisés en tant que capteurs de gaz montrent de bonnes propriétés de répétabilité et de faibles coûts de production [1]. Par contre, la sélectivité limitée de la couche active nécessite souvent l'utilisation de réseaux d'OFETs avec différentes couches actives pour discriminer entre plusieurs analytes. Une autre approche consiste à augmenter le nombre de paramètres mesurés avec un seul type d'OFET. Ainsi, avec des OFETs dont le canal est constitué de P3HT, l'analyse de paramètres facilement mesurables à partir des caractéristiques de transfert, à savoir le courant drain-source ( $I_{ds}$ ) maximal, la mobilité des trous ( $\mu_h$ ) et l'hystérésis augmente la sélectivité de ces capteurs [2] (Figure 1).

Afin de multiplier le nombre de paramètres mesurables et donc potentiellement la sélectivité de ce type de capteurs, nous présentons dans cette étude l'utilisation de transistors ambipolaires conduisant à la fois, et de façon équilibrée, les trous et les électrons. Pour cela, la couche active est constituée d'un mélange P3HT:PC<sub>61</sub>BM (Figure 1). Les courants d'électrons et de trous ainsi que les mobilités des deux

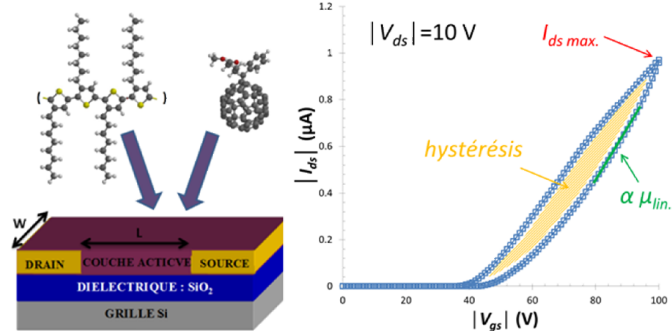


Figure 1 – Schéma de principe d'un OFET « bottom-gate, bottom-contact » (gauche) et courbe de transfert (pour les trous) et paramètres sensibles aux analytes (droite)

types de porteurs varient en fonction de l'exposition à l'éthanol ou à l'acétone (gaz porteur N<sub>2</sub>). De plus, le temps d'établissement d'un courant ou d'une mobilité stable varie en fonction du type de porteur et de l'analyte. La dynamique des paramètres classiques mesurés ( $I_{ds}$  et  $\mu_h$ ) apparaît donc comme un nouveau paramètre qui pourrait renforcer la sélectivité du capteur. En outre, une électronique adaptée (délivrant notamment des tensions de +/- 50 V) permet d'envisager une chaîne complète et portable (capteur/mesure/extraction des paramètres) indispensable pour l'utilisation de ce type de capteurs pour des applications médicales telles que la détection d'acétone lors d'acidocétose chez les patients diabétiques [3]. Enfin, la dynamique de  $I_{ds}$  et  $\mu_h$  renseigne sur la nature des interactions entre l'analyte et les constituants du canal des OFETs.

### Références

[1] A. Lv, Y. Pan, L. Chi, *Sensors* **17** (2017) 213.

[2] P. Lienerth, S. Fall, P. Lévêque, U. Soysal, T. Heiser, *Sensors and Actuators B* **225** (2016) 90.

[3] V. Frick, P. Lévêque, U. Soysal, T. Heiser, 23rd IEEE ICECS, Monaco (2016) doi 10.1109/ICECS.2016.7841194

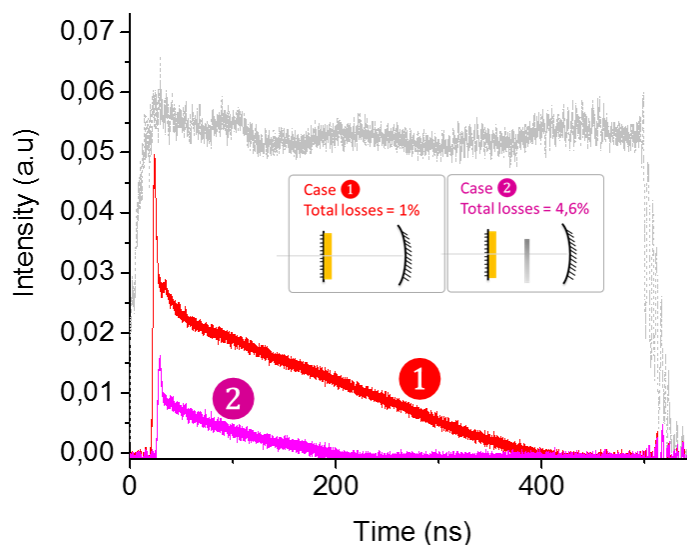
## Exploring Triplet dynamics with External-cavity organic lasers

Thomas Gallinelli, Oussama Mhibik, Sébastien Forget and Sébastien Chénais\*

<sup>1</sup> Laser Physics Laboratory, Paris 13 University and CNRS, Université Sorbonne Paris-Cité  
99 avenue Jean-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse

\* [sebastien.chenais@univ-paris13.fr](mailto:sebastien.chenais@univ-paris13.fr)

It is well known that a small variation of intracavity losses in a laser results in a noticeable change in the output power and threshold. In solid-state *organic lasers* that are strongly limited by triplet piling up, this also leads to a drastic change in the laser dynamics. This dependence can be exploited to extract triplet-related photo-physical parameters of organic gain media — and question the validity of different models for triplet quenching — upon adding a controlled amount of losses in a laser resonator. We use a vertical external resonator [1] with a plate of variable transmission inserted between the two mirrors, enabling controlling the losses in a way that is independent of the pump rate. Laser transients were recorded for a Coumarin540A-doped PMMA testbed under quasi-CW diode pumping at 450 nm and confronted to different rate equation models for triplet generation and quenching. A model assuming intersystem crossing followed by Triplet Absorption to higher-lying triplet states matches well with the experimental data, while Singlet-Triplet Annihilation fails at reproducing the observed trends. Results will also be shown about comparison of a rate versus a yield model for triplet generation, and the connection with photodegradation.



Laser transients observed in a Coumarin540A:PMMA vertical external-cavity surface-emitting organic laser under 500-ns pulse diode pumping (gray trace). The total intracavity losses are 1% per roundtrip (red curve 1) and 4.6% (pink curve 2). Comparing these transients with Statz-DeMars rate equations with different scenarios for triplet formation and quenching gives excellent agreement as far as triplets are created by intersystem crossing (ISC) from the singlet state followed by Triplet Absorption (TA) to a higher-lying Triplet state, with an ISC rate  $\times$  TA cross section product  $k_{ISC}\sigma_{TT}$  equal to  $4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Conversely, a model assuming Singlet-Triplet Annihilation instead of TA does not reproduce the experimental results as the pulse duration is not expected to vary with losses in this case.

[1] H. Rabbani-Haghighi et al., Optics Letters Vol. 35, Iss. 12, pp. 1968–1970 (2010)

## Perovskites hybrides par évaporation pour des cellules solaires à hauts rendements

Chloé Dindault<sup>1,2\*</sup>, Bernard Geffroy<sup>2,3</sup>, Yvan Bonnassieux<sup>2</sup> et Denis Tondelier<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut Photovoltaïque d'Île de France, 92160 Antony, France

<sup>2</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>3</sup> LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris Saclay, 91128 Palaiseau, France

\* [chloe.dindault@ipvf.fr](mailto:chloe.dindault@ipvf.fr)

Depuis 2009, les matériaux perovskites de structure  $ABX_3$  (où A est un cation organique, B un métal et X un halogène) attirent de plus en plus d'intérêt dans le domaine du photovoltaïque. En effet, en moins d'une décennie les rendements ont augmentés de 3.9 % à plus de 22 %, une progression qu'aucune autre technologie PV n'a jamais connue. Ces incroyables matériaux peuvent être obtenus par voie liquide (en une [3] ou deux [4] étapes(s)) ou par différentes techniques par voie sèche.

En 2013, Snaith et al. [5] publient une étude comparative entre la voie liquide une étape et la co-évaporation en voie sèche. Pour un même matériau  $MAPb_{1-x}Cl_x$ , les dispositifs à base de couches évaporées atteignent 15.4 % d'efficacité contre 8.6 % pour les dispositifs à base de dépôts en voie liquide. Si actuellement la grande majorité des travaux porte sur la voie liquide, les techniques par voie sèche apparaissent comme les plus adaptées à une future industrialisation des procédés. En effet, celles-ci permettent une meilleure homogénéité sur des larges surfaces.

En partant de différents précurseurs tels que  $CH_3NH_3I$ ,  $CH(NH_2)_2I$  ou  $CH_3NH_3Br$  et  $PbI_2$  ou  $PbBr_2$ , différents films de perovskites sont obtenus par co-évaporation. Ceux-ci sont ensuite intégrés dans des cellules solaires de structures variées.



Figure 1 – Chambre du réacteur multi-sources MBRAUN utilisé et photo d'un dispositif PV réalisé (insert)

### Références

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6050
- [2] <http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>
- [3] J. H. Heo, S. H. Im, J. H. Noh, T. N. Mandal, C-S. Lim, J. A. Chang, Y. H. Lee, H-J. Kim, A. Sarkar, Md. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, *Nature Photonics*, **7** (2013) 486–491
- [4] Q. Chen, H. Zhou, Z. Hong, S. Luo, H-S. Duan, H-H. Wang, Y. Liu, G. Li, Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 622–625
- [5] M. Liu, M. B. Johnston, H. J. Snaith, *Nature*, **501** (2013) 395–398



## Fabrication et caractérisation de photo-détecteurs organiques dans le proche infrarouge

Bruno Flament,<sup>1,\*</sup> Lionel Hirsch,<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de l'Intégration des Matériaux aux Systèmes, 16 Avenue Pey Berland, 33607 Pessac,  
France

\* bruno.flament@u-bordeaux.fr

L'objectif de l'étude est de concevoir des photo-détecteurs organiques imprimables pour le proche infra-rouge car à ce jour il n'existe pas de solution technique à faible coût permettant de réaliser de tels composants. Le but final étant d'intégrer ces composants pour la réalisation d'interfaces homme/machine sans contact, notamment pour limiter la propagation des agents pathogènes dans le domaine de la santé.

Ces photo-détecteurs (fabriqués en structures inverses) sont composés d'une électrode transparente d'ITO sur substrat de verre suivi d'une épaisseur <10 nm de PEIE (HBL). La couche active de ces photo-détecteurs est une hétérojonction en masse entre un donneur (nouveaux matériaux à étudier) et un accepteur (PC<sub>60</sub>BM). Finalement l'électrode supérieure est du PEDOT:PSS sérigraphié ou une électrode évaporée. Ces travaux sont inspirés de la littérature où la même structure est utilisée avec du PCDTBT pour des photo-détecteurs dans le visible.[1] Nous montrerons les premiers résultats obtenus avec les matériaux synthétisés à l'ICG-A2M et à l'IPREM. Par ailleurs, à partir de films de donneurs purs, des mesures de mobilités de trous ont été effectuées avec des structures transistors. Nous en avons également mesuré les potentiels de surface ainsi que les spectres d'absorption.

### Références

[1] M. Kielar et al., *Scientific Reports* **6** (2016) 39201

## Organic solar cells based on a push-pull molecular donor and their optimization

Amir Hossein Habibi<sup>1,\*</sup>, Olivier Segut, Olivier Alévêque, Clément Cabanetos, Jean Roncali, Philippe Blanchard

<sup>1</sup> MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200, University of Angers, 2 Boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France

\* amirhossein.habibi@etud.univ-angers.fr

Organic Solar Cells (OSCs) have been subjected to constant improvements either by developing new organic materials and/or by optimizing their architecture and their processing conditions, leading recently to power conversion efficiencies (PCEs) up to 12%.<sup>[1]</sup>

Typically, conventional OSCs are made from an electron-donor and an electron-acceptor materials sandwiched between a transparent Indium Tin Oxide (ITO) electrode with high work function and a low work function metallic electrode e.g. in aluminum. Although impressive results on non-fullerene acceptors have very recently given renewed interest to OSCs, fullerene derivatives have been widely used as electron-acceptors in organic photovoltaics (OPV). On the other hand,  $\pi$ -conjugated polymers and small molecules are usually utilized as donor materials, the later showing a discrete structure allowing for more accurate structure-properties relationships, reproducible synthesis and properties, and an easier purification.

Small D- $\pi$ -A push-pull molecules represent an interesting class of molecular donors for OPV because of their strong absorption in the visible spectrum and their synthetic accessibility.<sup>[2,3]</sup> For example, molecule **1** has recently shown interesting OPV performance in bilayer OSCs.<sup>[4]</sup> In this work, the photovoltaic potential of **1** has been further explored by developing new device architectures (bilayer vs bulk heterojunction), optimizing the processing conditions (solution vs vacuum, thermal annealing), controlling the thickness of the photoactive layers and changing the nature of the acceptor. The impact of these parameters on the photovoltaic performance of OSCs based on push-pull molecule **1** will be presented.

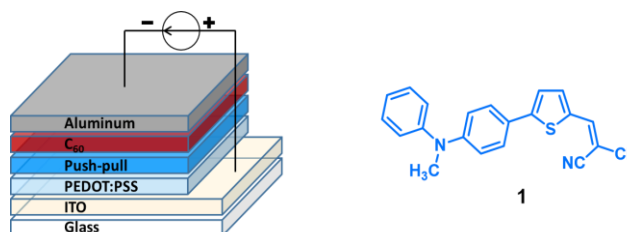


Figure 1- Architecture of a bilayer OSC and structure of push-pull molecule **1**.<sup>[4]</sup>

### References

- [1] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, J. Hou, *Adv. Mater.* **28** (2016) 9423-9429
- [2] J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **26** (2014) 3821-3838
- [3] V. Malyskiy, J.-J. Simon, L. Patrone, J.-M. Raimundo, *RSC Adv.* **5** (2015) 354-397
- [4] Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali, *J. Mater. Chem. C* **3** (2015) 5145-5151

## Low-temperature deposition of transparent conductive layers for perovskite-silicon tandem cells

Jonas van Stappen,<sup>1,\*</sup> Chloé Dindault,<sup>1,2</sup> Tiphaine Bourgeteau,<sup>1</sup> Heejae Lee,<sup>1</sup> Denis Tondelier,<sup>1,\*</sup> Bernard Geffroy,<sup>1,3</sup> Yvan Bonnassieux<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, Université Paris-Saclay, 91128 Palaiseau Cedex, France

<sup>2</sup> Institut Photovoltaïque d'Ile de France (IPVF), 92160 Antony, France

<sup>3</sup> LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

\* Corresponding authors, mail: [jonas-viktor.van-stappen@polytechnique.edu](mailto:jonas-viktor.van-stappen@polytechnique.edu) and [denis.tondelier@polytechnique.edu](mailto:denis.tondelier@polytechnique.edu)

Since 2013, single-junction research-cell power conversion efficiencies of perovskite cells have risen by about 8%<sub>abs</sub> to 22.1%, while multicrystalline silicon and monocrystalline silicon efficiencies have risen by less than 2%<sub>abs</sub> and less than 1%<sub>abs</sub>, respectively [1]. Tandem cells with a perovskite top cell and a silicon bottom cell, recently achieving 23.6% in two-terminal configuration, present a promising alternative to further increase the relatively stagnant performance of already highly-optimized single-junction silicon cells [2]. To facilitate such an advance, methods to deposit high-quality transparent conductors (TCs) which do not subject the perovskite layer to degradation during deposition need to be found.

We utilize a spin-coating solution deposition process optimized for high reproducibility, yielding the single-junction MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> perovskite cell stack shown in Figure 1, with an average efficiency of 7.94 ± 0.68 % with a non-transparent electrode. Two different TC electrodes are tested on these cells: evaporated thin-film semi-transparent Ag layers and low-temperature RF-sputtered indium tin oxide layers. For the latter, buffer layers of either thin-film Ag, Ag/BCP, Ag nanowires or interlinked PCBM are used to protect the organic layer stack from sputtering damage.

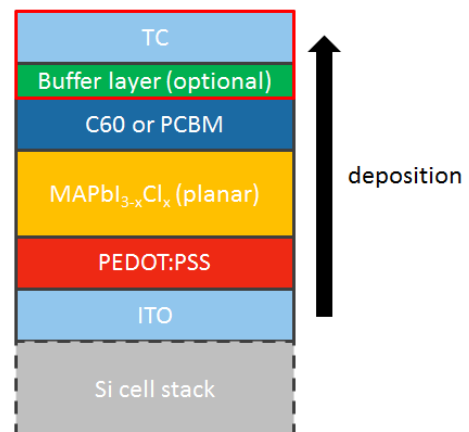


Figure 1 – MAPbI<sub>3-x</sub>Cl<sub>x</sub> cell stack used in this work, with the focus of this contribution highlighted by the red frame.

By comparing transparency and efficiency, we will identify the most suitable approach.

### References

- [1] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi and A. W. Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 49). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2017), 25: 3–13. doi: 10.1002/pip.2855
- [2] K. A. Bush, A. F. Palmstrom, Z. J. Yu, M. Boccard, R. Cheacharoen, J. P. Mailoa, D. P. McMeekin, R. L. Z. Hoyer, C. D. Bailie, T. Leijtens, I. M. Peters, M. C. Minichetti, N. Rolston, R. Prasanna, S. Sofia, D. Harwood, W. Ma, F. Moghadam, H. J. Snaith, T. Buonassisi, Z. C. Holman, S. F. Bent, M. D. McGehee, *Nat. Energy* (2017), 2: 17009. doi: 10.1038/nenergy.2017.9

## Cellules photovoltaïques organiques sans indium et entièrement déposées par voie liquide

Marina Richet<sup>1,2,3</sup>, Pierre Batocchi<sup>3</sup>, Jean-François Roland<sup>3</sup>, Eric Cloutet<sup>2</sup>, Laurence Vignau<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bordeaux INP, Univ. Bordeaux, IMS, CNRS-UMR 5218, 16 av. Pey Berland, 33607 Pessac, France

<sup>2</sup>Univ. Bordeaux, LCPO, CNRS-UMR 5629, Allée Geoffroy Saint Hilaire, Bâtiment B8, 33615 Pessac

<sup>3</sup>Bollig und Kemper France, ZA Champ 7 Laux, 38190 Le Champ Près Froges

Email : [marina.richet@ims-bordeaux.fr](mailto:marina.richet@ims-bordeaux.fr)

Les cellules solaires organiques (OPV) ont été beaucoup étudiées ces dernières années, permettant ainsi d'augmenter les performances et d'envisager une industrialisation. Afin de diminuer les coûts de production, il devient alors nécessaire de développer des cellules solaires entièrement déposées par voie liquide en utilisant des procédés d'impression compatibles avec les grandes surfaces, tels que le jet d'encre.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de cellules solaires fabriquées par voie humide. Dans un premier temps, des travaux ont été effectués sur les matériaux des couches de transport de charges afin qu'ils soient compatibles avec l'impression jet d'encre. Les cellules solaires élaborées avec une couche de transport d'électrons constitués d'un empilement d'une couche de PEDOT : PSS et de PEIE<sup>1,2</sup> ont montré des performances de l'ordre de 5 % similaires à celles obtenues avec du TiO<sub>x</sub> par sol-gel. Dans un second temps, des dispositifs ont été réalisés en remplaçant la couche de transport de trous d'oxyde de molybdène évaporé par une couche de PEDOT : PSS déposée par spin-coating et par jet d'encre. Des performances de l'ordre de 3 % ont été obtenues.

Enfin, les travaux ont porté sur l'électrode inférieure transparente. Le matériau le plus utilisé est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO). Néanmoins, ce matériau est difficilement déposable par voie liquide et les ressources en indium sont limitées. L'alternative choisie pour le remplacer est l'utilisation d'un polymère conjugué conducteur, le PEDOT : PSS<sup>3</sup>. Des électrodes à base de PEDOT : PSS ont été élaborées par impression jet d'encre. Les performances opto-électroniques ont été mesurées par spectroscopie UV-visible et par la mesure des quatre pointes. Le travail de sortie a également été évalué par sonde de Kelvin. Une transmittance de 65 % à 550 nm pour une résistance surfacique de 40  $\Omega/\square$  a été obtenue. Des dispositifs intégrant cette électrode ont été réalisés. Des performances encourageantes de l'ordre de 2,5 % ont été obtenues.

### Références

[1] Zhou et al, "A universal method to produce low work function electrodes for organic electronics.", *Science* (2012) 336

[2] Zhang et al, "Low work function Poly(3,4-ethylenedioxyethiophene):Poly(styrene sulfonate) as electron transport layer for high efficient and stable polymer solar cells.", *Nature, Scientific reports* (2015)

[3] Jung et al, "All inkjet printed, all air processed solar cells.", *Advanced Energy Materials* (2014) 1-9



## Contrôle de la tension seuil de transistors organiques de type N par utilisation de matériaux Ferroélectriques

Marc Ternisien<sup>1</sup>, Benjamin Ramos<sup>1</sup>, Kevin Cornet<sup>1</sup> et David Buso<sup>1</sup>

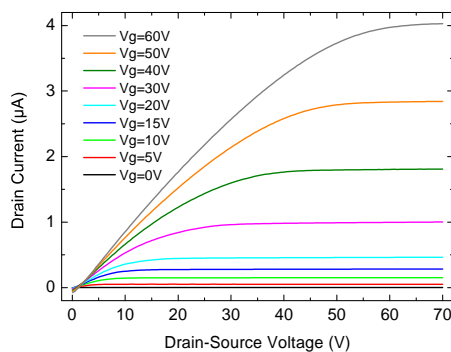
<sup>1</sup> Laboratoire LaPLaCE. Equipe Lumière et Matière.

Université Paul Sabatier. 118 Route de Narbonne. 31062 Toulouse Cedex 9, France

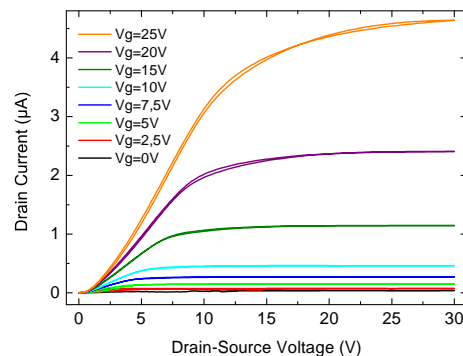
[marc.ternisien@laplace.univ-tlse.fr](mailto:marc.ternisien@laplace.univ-tlse.fr)

Les Transistors Organiques sont en considérable développement. En effet, les performances obtenues en termes de mobilités pourraient permettre d'envisager certaines applications comme l'adressage de pixels dans les écrans plats. De plus, des travaux récents ont montré qu'ils étaient émergents en termes de composants permettant de réaliser à la fois des fonctions transistors tout en émettant de la lumière [1,2]. Ces études montrent clairement leurs possibilités d'utilisation dans des systèmes d'éclairage.

Dans ce travail, en vue d'une application OLET que nous avons cherché à mettre en place au sein de notre groupe, nous avons essayé d'évaluer l'impact de matériaux ferroélectriques comme diélectrique sur les performances de transistors organiques de type N à base de P13 (PTCDI-C13 (N,N'-ditridecylperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide)). Afin de pouvoir comparer à des résultats classiques, nous avons utilisé le PMMA ( $\epsilon_r=3$ ) et le P(VDF-TrFE) (poly(vinylidènefluorure-co-trifluoroéthylène)) qui possède une permittivité  $\epsilon_r=10$ . Pour cette étude, nous avons réalisé 4 structures différentes et nous avons pu réduire la tension seuil d'un facteur 2 avec un stack P(VDF-TrFE)/PMMA par rapport à un OFET avec une monocouche de PMMA [3]. Par la suite, nous avons cherché à déterminer les meilleures épaisseurs pour le « Stack » en essayant d'améliorer les qualités de l'interface entre le P(VDF-TrFE) et le PMMA. Nous avons pu en déduire le rôle très important de cette interface au niveau des performances du transistor en termes de mobilité et de tension seuil.



Caractéristiques de sortie d'un OFET avec une monocouche de PMMA



Caractéristiques de sortie d'un OFET avec un stack P(VDF-TrFE)/PMMA

### Références

- [1] M. Muccini, W. Koopman and S. Toffanin, *Laser And Photonics Reviews*, **No 2**, 258-275 (2012)
- [2] R. Capelli and Al., *Nature Materials*, **9**, 496–503 (2010)
- [3] B. Ramos, M. Lopes, D. Buso and M. Ternisien, *IEEE Transaction on Nanotechnology* [10.1109/TNANO.2017.2683201](https://doi.org/10.1109/TNANO.2017.2683201) (2017)

**SPIC 2017** remercie finalement l'ensemble de ses partenaires ayant contribué financièrement ou matériellement à l'organisation du congrès :

