

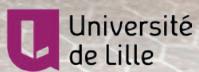


SPIC 2019

7-11 OCTOBRE 2019
HÔTEL DE L'UNIVERS
ARRAS - HAUTS-DE-FRANCE



PROGRAMME



<https://spic2019.sciencesconf.org>

Comités



Comité scientifique

Pr. André-Jean Attias (Université Paris 6)
Pr. Pierre-Henri Aubert (Université de Cergy-Pontoise)
 Pr. Pierre Audebert (ENS Cachan)
Dr. Clément Cabanetos (Université Angers)
Dr. Sébastien Chénais (Université Paris 13)
 Dr. Eric Cloutet (LCPO Bordeaux)
Dr. Renaud Demadrille (CEA - INAC Grenoble)
 Pr. Jean-Luc Duvail (Université de Nantes)
 Dr. Bernard Geffroy (CEA Saclay)
 Dr. Benjamin Grévin (CEA Grenoble)
 Pr. Thomas Heiser (InESS Strasbourg)
Pr. Jean-Christophe Lacroix (Université Paris 7)
 Dr. Stéphane Lenfant (IEMN Lille)
Pr. Jean-Pierre Lèvre-Porte (Université Montpellier 2)
 Pr. Kamal Lmimouni (IEMN Lille)
 Pr. Fabien Miomandre (ENS Cachan)
Pr. Jean-Michel Nunzi (Queen's University, Canada)
 Pr. Bernard Ratier (Université de Limoges)
Dr. Joëlle Rault-Berthelot (Université de Rennes 1)
Pr. Jean-Jacques Simon (Université Aix-Marseille)
 Pr. Laurence Vignau (ENSCP Bordeaux)

Comité d'organisation local

Maxime Berthe
Yannick Coffinier
David Guérin
Magatte Gueye (désormais chez Isorg)
Stéphane Lenfant
Kamal Lmimouni
Thierry Mélin
Laëtitia Perquin
Florence Senez



Le colloque Science et Technologie des Systèmes pi-Conjugués (SPIC) vise à réunir tous les deux ans les chercheurs du monde académique et industriel impliqués dans les différents aspects fondamentaux et appliqués des molécules et matériaux issus de systèmes pi-conjugués: depuis la conception et synthèse des matériaux et les études théoriques, structurales et physico-chimiques jusqu'aux applications dans des domaines aussi divers que l'électronique moléculaire, les nanosciences, l'(opto)électronique organique, le stockage et la conversion d'énergie.

SPIC 2019 est la troisième manifestation de cette conférence qui est née de la fusion de Matériaux et Nanostructures π -Conjugués (MNPC), Journées Polymères Conducteurs (JPC) et Dispositifs de l'Electronique Organique (DIELOR). Elle se déroulera du 7 au 11 octobre 2019 à Arras, dans les Hauts-de-France, et est organisée par l'IEMN, l'ISEN yncréa et l'université de Lille. SPIC 2019 fait suite aux précédentes éditions organisées en 2017 à Limoges (SPIC 2017) et en 2015 à Angers (SPIC 2015).



Najeti Hôtel de l'Univers

3-5 place de la Croix Rouge

62000 Arras

09.70.38.55.01

<https://www.univers.najeti.fr/fr>



Najeti-Wifi 2018



SPIC 2019

Najeti Hôtel de l'Univers



Najeti Hôtel de l'Univers



Hôtel Mercure

58 Bd Carnot - 62000 Arras



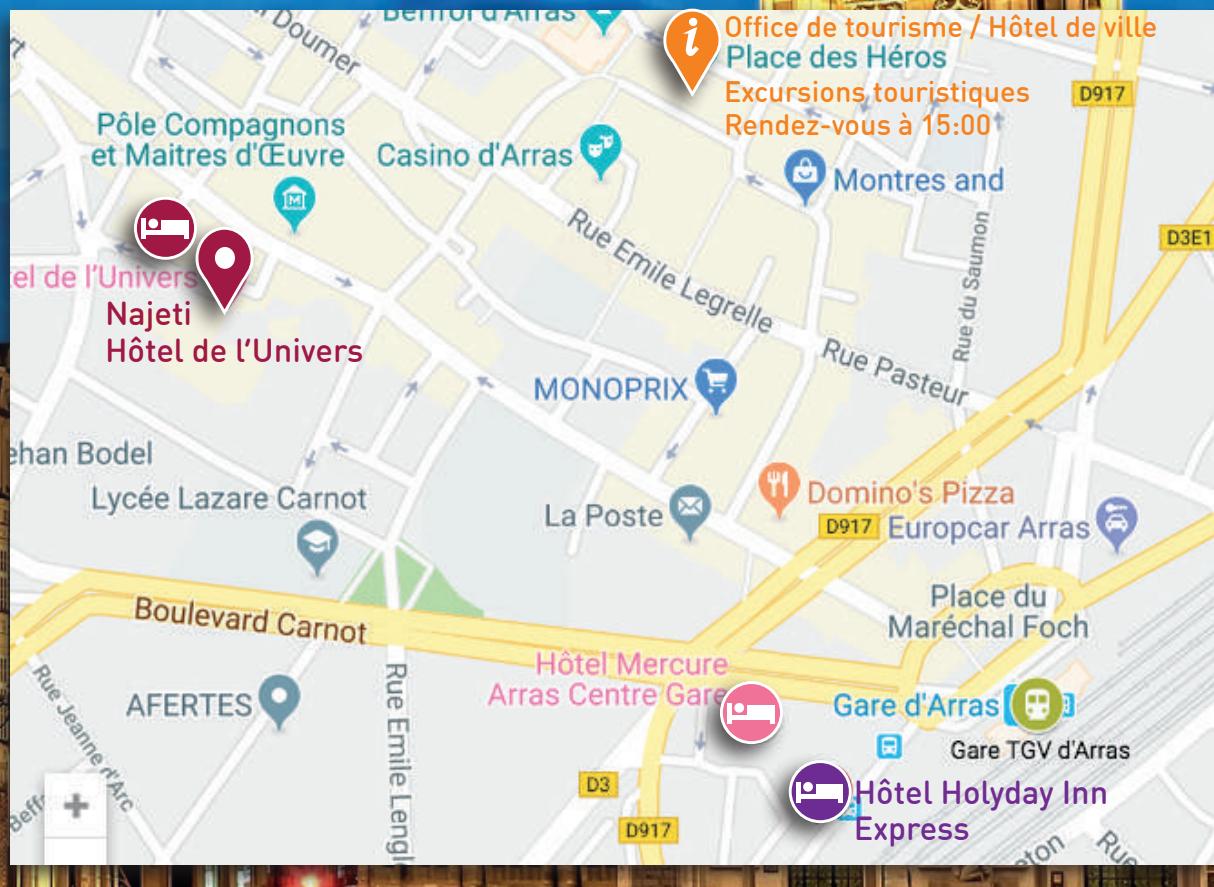
Hôtel Holyday Inn

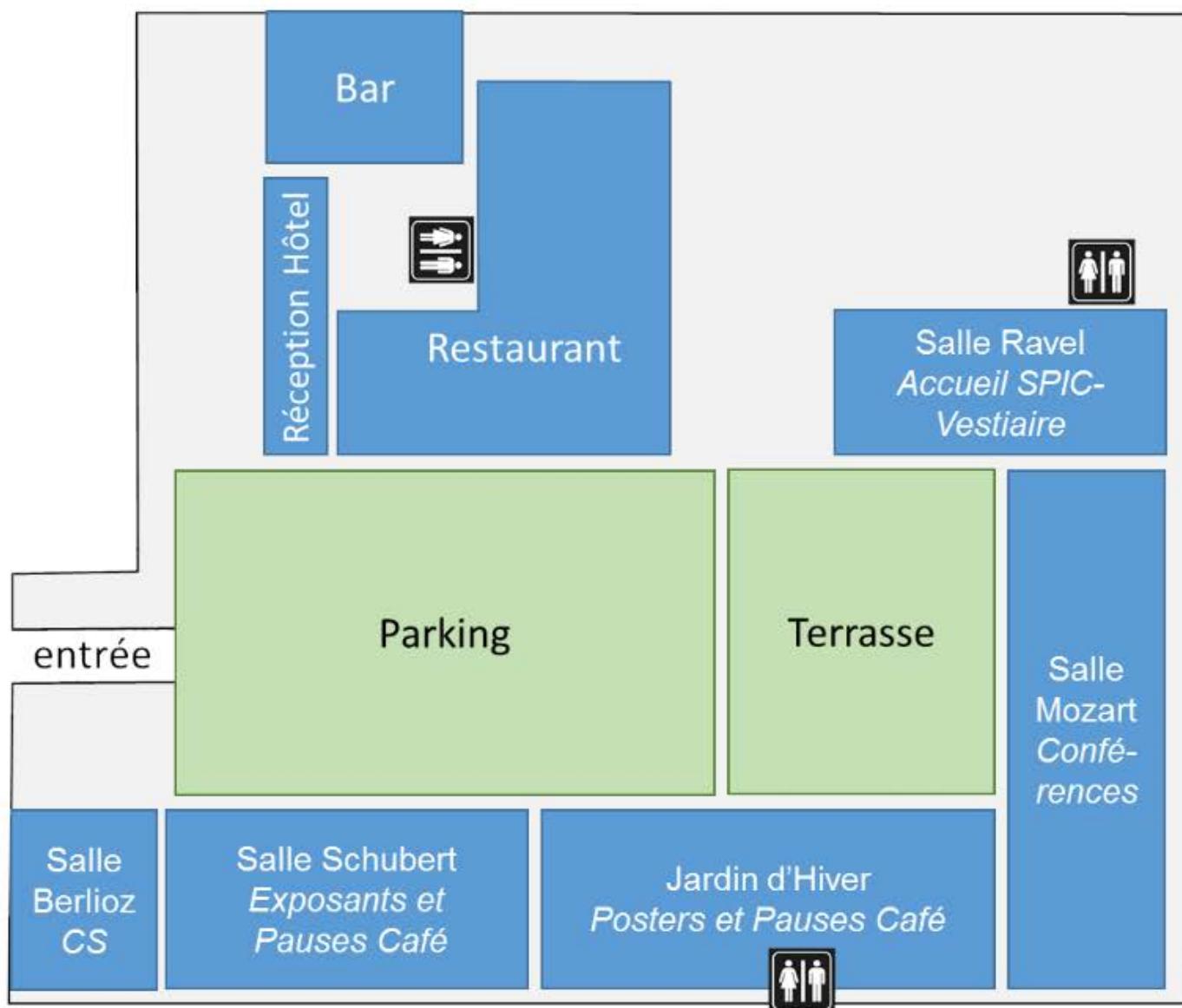
3 rue du Dr Brassart - 62000 Arras



Office de tourisme / Hôtel de ville

Place des Héros - 62000 Arras





Exposants industriels

MBRAUN



HTDS



TCI Chemicals



BioLogic Science Instruments

Zurich Instruments



Zurich
Instruments

08:30-08:45	Ouverture SPIC 2019
08:45-09:30	T1 - Demadrille Renaud Molecular engineering of organic photosensitizers, structure-properties relationships and use in photovoltaic devices and semi-transparent solar panels
09:30-9:50	T1 - Berton Nicolas Matériaux transporteurs de trous à cœur Spiro pour cellules solaires pérovskites
9:50-10:10	T1 - Bui Thanh-Tuân Designing of Carbazole-based hole transporting materials for stable and efficient perovskite solar cells: from molecular to oligomeric and polymeric materials.
10:10-10:40	 Pause café
10:40-11:00	T1 - Favreau Ludovic Design d'émetteurs hélicéniques pour l'élaboration d'OLEDs chirales
11:00-11:20	T1 - Ruiz-Carretero Amparo Exploring the role of supramolecular chirality in the optoelectronic properties and photoconductivity of hydrogen-bonded diketopyrrolopyrrole derivatives
11:20-11:40	T1 - Cabau Lydia Synthesis, characterization, photovoltaic performances and stability analysis of new NFA molecules with an extended piconjugated core
11:40-12:00	T1 - Simón Marqués Pablo ITIC vs half-ITIC: a direct comparison of their synthesis, device characteristics and solid-state photo physical processes
12:00-14:15	 Déjeuner

14:15-15:00

T3 - Odobel Fabrice

Development of photoelectrochemical devices for photovoltaic and artificial photosynthesis

15:00-15:20

T3 - Leveque Patrick

Modules photovoltaïques sans ITO élaborés à partir de solvants non halogénés : vers la production à grande échelle de modules organiques

15:20-15:40

T3 - Hirsch Lionel

Reconciling organic photodetectors and low-cost instrumentation



15:40-16:10

Pause café

16:10-16:30

T3 - Wantz Guillaume

Crosslinked organosilica BTBTs for robust transistors

16:30-16:50

T3 - Lucas Fabien

[4]Cyclo-N-éthyl-2,7-carbazole : Synthèse, caractérisations et effet de pontage d'un [8] cycloparaphénylène

16:50-17:10

T3 - Rault-Berthelot Joëlle

Spirophenylacridine-2,7-(diphenylphosphineoxide)-fluorene : A Bipolar Host for High-Efficiency Single-Layer Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes

17:10-17:30

T3 - Rammal Mohammad

Nanoparticules de polymère conjugué pour la mise en oeuvre éco-efficiente de films minces

17:30-17:50

Industriels: BioLogic & TCI

17:50-20:00

Session 1: Posters & Exposants



20:30

Dîner

Molecular engineering of organic photosensitizers, structure-properties relationships and use in photovoltaic devices and semi-transparent solar panels

Quentin Huaulmé¹, Valid M. Mwalukuku¹, Johan Liotier¹, Damien Joly¹, Maxime Godfroy¹, Cyril Aumaitre¹, Yann Kervella¹, Stephanie Narbey², Frédéric Oswald², Emilio Palomares³,
Renaud Demadrille^{1*}

¹ CEA-Univ. Grenoble Alpes-CNRS, IRIG, SyMMES, 38000 Grenoble, France.

² Solaronix SA, Rue de l'Ouriette 129, 1170 Aubonne, Switzerland.

³ Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Tarragona, ICREA Barcelona, Spain.

* renaud.demadrille@cea.fr

In the last decades, the efforts dedicated to the development of next-generation solar cells, especially the ones based on organic materials, have been incredibly increased. Several research axis aiming at improving the performances and stability of these technologies, while decreasing their environmental impact and their cost, have been prospected. Among emerging photovoltaic (PV) technologies, dye-sensitized solar cells (DSSCs) demonstrate a strong potential for applications since they have already achieved power conversion efficiencies close to 14% at laboratory-scale. [1] They are serious candidates for building-integrated photovoltaics because they can be based on low-cost materials and be produced by simple and versatile manufacturing process, they can perform under various light environments, and more importantly, they offer a higher stability compared to other emerging PV technologies. Another unique advantage relies on the possibility to fabricate semi-transparent and colourful DSSCs modules. [2]

In this communication, we will introduce our latest developments focusing on the synthesis, the characterization and the use of organic photosensitizers based on various units such as benzothiadiazole or iso-indigo units. [3-5] We will show that minor variations of the chemical structures of these compounds not only induce spectacular changes in their optoelectronic properties but also in their performances in solar cells. With the help of photo-physical and/or impedance spectroscopy techniques, we will unravel electronic interfacial process, and elucidate some of the factors that influence negatively the performances of these new photosensitizers.

We will propose improvements of their chemical structures and demonstrate that some of the new dyes, or combinations of these dyes, lead to solar cells exhibiting high current densities of up to 20 mA/cm² and power conversion efficiencies over 10% under standard irradiation conditions when an iodine-iodide-based electrolyte is employed.

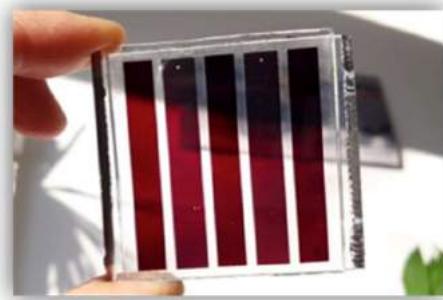


Figure 1: Mini-module (active surface area: 14 cm²) prepared with an organic dye synthesized in this work.



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

In the last part of this lecture, we will present the performances of these compounds when they are implemented in semi-transparent solar cells and in solar modules. Finally, we will introduce a new concept in the field by describing a new class of photosensitizers allowing to obtain semi-transparent solar cells with variable and self-adaptable optical transmission.

Références

- [1] K. Kakiage, Y. Aoyama, T. Yano, K. Oya, J-I Fujisawa, M. Hanaya, "Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes", *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 15894-15897.
- [2] D. Joly, L. Pelleja, S. Narbey, F. Oswald, T. Meyer, Y. Kervella, P. Maldivi, J. N. Clifford, E. Palomares, R. Demadrille, "Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency", *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8, 2010-2018.
- [3] D. Joly, M. Godfroy, L. Pellejà, Y. Kervella, P. Maldivi, S. Narbey, F. Oswald, E. Palomares, R. Demadrille, "Side chain engineering of organic sensitizers for dye-sensitized solar cells: a strategy to improve performances and stability" *J. Mater. Chem. A*, **2017**, 5, 13, 6122-6130.
- [4] L. Xu C. Aumaitre Y. Kervella G. Lapertot, C. Rodríguez-Seco, E. Palomares, R. Demadrille, P. Reiss, "Increasing the Efficiency of Organic Dye-Sensitized Solar Cells over 10.3% Using Locally Ordered Inverse Opal Nanostructures in the Photoelectrode" *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28, 1706291.
- [5] C. Aumaitre, C. Rodriguez-Seco, J. Jover, O. Bardagot, F. Caffy, Y. Kervella, N. Lopez, E. Palomares, R. Demadrille, "Visible and near-infrared organic photosensitizers comprising isoindigo derivatives as chromophores: synthesis, optoelectronic properties and factors limiting their efficiency in dye solar cells", *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 10074-10084.

Matériaux transporteurs de trous à cœur Spiro pour cellules solaires pérovskites

Nicolas Berton,^{1,*} Rana Nakar,¹ F. Javier Ramos,^{2,3,4} Clément Dalinot,⁵ Pablo Simon Marques,⁵ Clément Cabanetos,⁵ Philippe Leriche,⁵ Lionel Sanguinet,⁵ Philippe Blanchard,⁵ Jérôme Faure-Vincent,⁶ Jean Rousset,^{2,4} François Tran-Van,¹ Bruno Schmaltz¹

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

² *IPVF, Ile-de-France Photovoltaic Institute (IPVF), 91120 Palaiseau, France*

³ *CNRS, Ile-de-France Photovoltaic Institute (IPVF), UMR 9006, 91120, Palaiseau, France*

⁴ *EDF R&D, 30 Route Départementale 128, 91120 Palaiseau, France*

⁵ *Group Linear Conjugated Systems, MOLTECH-Anjou, CNRS UMR 6200, University of Angers, France*

⁶ *Université Grenoble-Alpes, CEA, CNRS, INAC-SyMMES, F-38000 Grenoble, France*

* nicolas.berton@univ-tours.fr

Les performances et la stabilité des cellules solaires à base de pérovskite, dont les rendements records dépassent désormais 24%, dépendent fortement de la qualité des interfaces. Le remplacement du matériau transporteur de trous (HTM) le plus couramment utilisé, le spiro-OMeTAD, représente un enjeu important pour le développement de la technologie pérovskite. Les HTM à base de carbazole fonctionnalisés en positions 3,6 par des unités diméthoxydiphénylamine (CzDMPA) présentent des propriétés particulièrement intéressantes.[1, 2] Une famille de trois nouveaux verres moléculaires possédant des cœurs de type Spiro entre deux unités CzDMPA a été synthétisée et caractérisée. Il s'est avéré que les propriétés thermiques, optiques et électroniques dépendent fortement de la nature de l'unité reliant les deux CzDMPA (cyclopentadithiophène ou fluorène). Des rendements de conversion >16% (non optimisés) ont finalement été obtenus en cellules solaires à pérovskite.

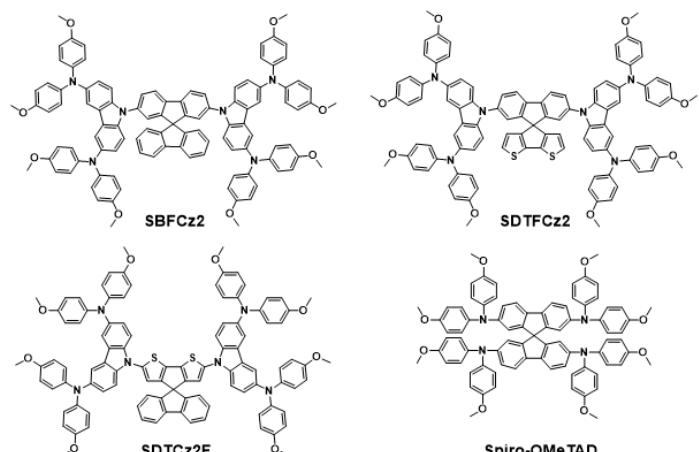


Figure 1 – Structure chimique des molécules étudiées

Références

- [1] N. Berton, R. Nakar, B. Schmaltz, *Synthetic Metals* **252** (2019) 91-106
- [2] S. Benhattab, A.-N. Cho, R. Nakar, N. Berton, F. Tran-Van, N.-G. Park, B. Schmaltz, *Organic Electronics* **56** (2018) 27-30.

Designing of Carbazole-based hole transporting materials for stable and efficient perovskite solar cells: from molecular to oligomeric and polymeric materials.

Thanh-Tuân Bui,^{1*} Diego Magaldi,¹ Maria Ulfa,² Fabrice Goubard,¹ and Thierry Pauporté²

¹Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay Lussac, 95000 Neuville-sur-Oise, France.

²Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), 11 rue P. et M. Curie, F-75005 Paris, France

* Email : tbui@u-cergy.fr

Designing organic molecules efficient for charge extraction and transport when integrated in optoelectronic devices remains a great challenge for many advanced applications. In perovskite solar cells (PSCs), the hole extraction/transport and the device stability are strongly dependent on the molecular structure of the hole transporting material (HTM).

In this communication, we present our recent works on development of carbazole-based HTM covering from small molecules to dendritic oligomers and polymers. We have engineered a dendritic core carbazole based HTM, which combines the advantages of both small molecules and polymeric materials. We have investigated the relationship between the chemical structure of the HTM and both the photovoltaic efficiency and the device stability. The development of new HTMs alternative to Spiro-OMeTAD and the understanding of the role of doping agents on these layers are also important research axes in the field. It requires the use of appropriate characterization tools enabling to discriminate the bulk and interface effects. In the present work, we fully analyze the effect of HTM doping and of the material on the impedance response of PSCs. It has been shown that the dendritic core is a promising approach leading to both enhanced device performance and stability. The new HTM has been proved to act as a good barrier and protect satisfactorily the perovskite surface. The power conversion efficiencies (PCE) increase from 11.5% for the simple model compound to a promising 14.6%. Additionally, the normalized PCE of carbazole-based PSC decreased by only 5% after more than three weeks of storage under ambient conditions meanwhile the cell using the most popular HTM (Spiro-OMeTAD) dropped off by more than 40%. The presented results demonstrate that introducing dendritic concept is a simple strategy to design HTM for efficient and stable PSC. We also show that the impedance spectroscopy is of high practical interest for the development of new HTMs and for the optimization of the layer doping. In the continuity of the work, we will present some latest advances in our work concerning oligomeric and polymeric carbazole HTM with PCE higher than 18 %, overcoming the performance and the stability of the Spiro-OMeTAD based device.



Reference

1. T.-T. Bui, M. Ulfa, F. Maschietto, A. Ottuchian, M.-P. Nghiem, I. Ciofini, F. Goubard, T. Pauporté. *Org. Electron.* **2018**, 60, 22.
2. M. Ulfa, T. Pauporté, T.-T. Bui, F. Goubard. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 11651.

Design d'émetteurs hélicéniques pour l'élaboration d'OLEDs chirales

K. Dhbaibi,¹ Monika Srebro-Hooper,² Philippe Blanchard,³ Clément Cabanetos,³ Nicolas Vanthuyne,⁴ Jochen Autschbach,⁵ Ludovic Favereau,¹ Jeanne Crassous¹

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

ludovic.favereau@univ-rennes1.fr

Les édifices moléculaires π -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, le stockage d'information ou encore la bioimagerie chirale.¹ Les hélicènes et leurs dérivés sont des cibles moléculaires chirales de choix pour obtenir d'intenses propriétés optiques et chirales de par leur unique π -conjugaison intrinsèque hélicoïdale.² Une des thématiques de recherche de notre groupe porte sur l'ingénierie moléculaire de [6]hélicènes chiraux via l'introduction de colorants organiques pour le développement de propriétés photophysiques chirales intenses (circular dichroism (CD) et circularly polarized luminescence (CPL)) et leurs applications au sein de dispositifs optoélectroniques.³ Récemment, nous avons montré que cette approche s'avérait pertinente pour générer une lumière circulairement polarisée avec une intensité ΔI parmi les plus élevée dans le domaine des molécules π -conjuguées organiques (voir figure ci-dessous). Ces résultats seront illustrés durant cette présentation et les premiers tests d'OLED à électroluminescence circulairement polarisée discutés.

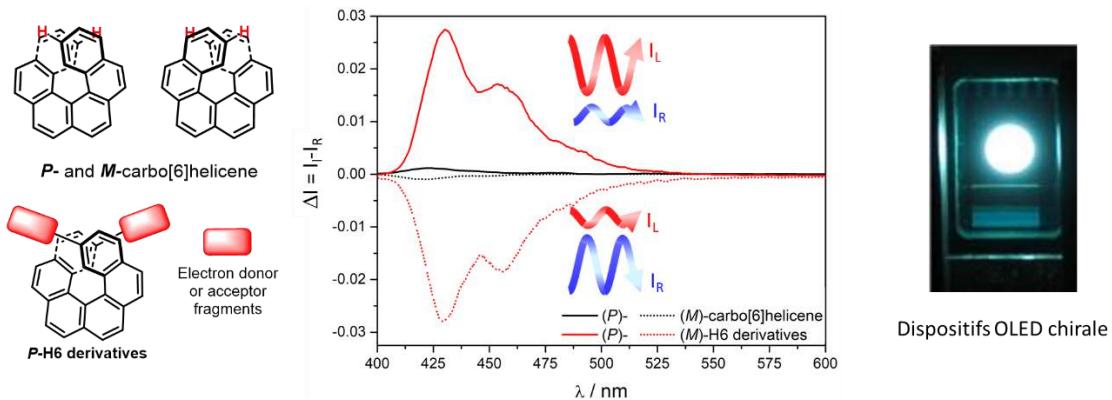


Fig. 1. Gauche et centre : Structures moléculaires des dérivés hélicènes avec les spectres de luminescence circulairement polarisée associés (I_L et I_R représentent l'intensité de lumière circulairement polarisée gauche et droite, respectivement). Droite : Image d'une OLED incorporant un émetteur hélicénique chiral.

- [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, 2nd 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**, 23, 6277 ; b) K. Dhbaibi, L. Favereau, M. Srebro-Hooper, M. Jean, N. Vanthuyne, F. Zinna, B. Jamoussi, L. Di Bari, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 735.

Exploring the role of supramolecular chirality in the optoelectronic properties and photoconductivity of hydrogen-bonded diketopyrrolopyrrole derivatives

Amparo Ruiz-Carretero,^{1*} Swann Militzer,¹ Nozomi Nishimura,² Ricardo Ávila,¹ Philippe Mésini,^{1,3} Shu Seki²

¹Institut Charles Sadron, CNRS, Strasbourg, 23 Rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

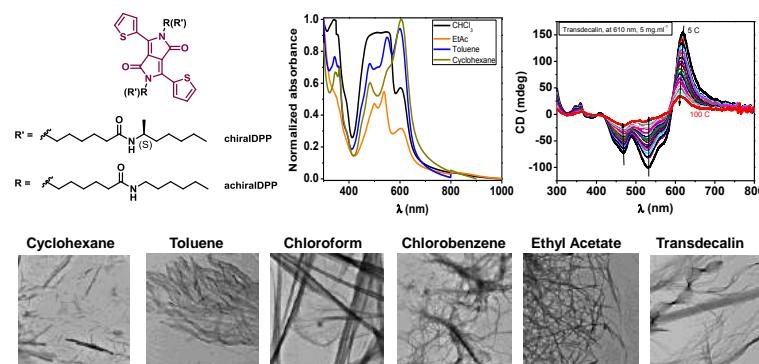
²Condensed Matter Physical Chemistry, Kyotodaigaku Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi Kyoto 615-8510, Japan

³International Center for Frontier Research in Chemistry, 8 allée Gaspard Monge, 67000 Strasbourg, France

*amparo.ruiz@ics-cnrs.unistra.fr

Hydrogen bonds can efficiently guide the self-assembly processes in organic semiconductors and enhance their properties.^{1,2} Several parameters such as temperature, concentration and solvent can be used to modify the aggregation state while tuning the optoelectronic properties at the same time.³ Chirality can be included within the influencing parameters due to the differences in molecular packing when chiral centres are present. Very interesting electronic and spintronic properties can be achieved with the presence of chiral centres, opening up great alternatives to use these molecules as energy harvesting materials. Here we show chiral and achiral thiophene-capped diketopyrrolopyrrole derivatives containing hydrogen-bonding motifs (Fig. 1). The difference in aggregation state, due to the introduction of chiral groups next to the hydrogen-bonding moieties, results in great differences in their optical properties (Fig. 1) and photoconductivity. Strong J-type aggregates were observed in the spectra of the chiral derivative together with intense circular dichroism signals at the aggregates wavelength.

These results together with the different types of helical morphologies found are correlated to their different optoelectronic properties and photoconductivity measured by electrodeless techniques, such as flash photolysis time resolved microwave conductivity (FP-TRMC).



Références

- [1] A. Ruiz-Carretero, T. Aytun, C. J. Bruns, C. J. Newcomb, W.-W. Tsai. *J. Mater. Chem. C.* **38** (2013), 11674-11681.
- [2] T. Aytun , L. Barreda, A. Ruiz-Carretero, A. J. Lehrman, S. Stupp. *Chem. Mater.* **4**, (215), 1201-1209.
- [3] S. Militzer, T. M. P. Tran, P. J. Mesini, A. Ruiz-Carretero . *ChemNanoMat.* **8**, (2018), 790-795.

Synthesis, characterization, photovoltaic performances and stability analysis of new NFA molecules with an extended pi-conjugated core

Lydia Cabau^{1*}, Yann Kervella¹, Olivier Bardagot¹, Yatzil Avalos², Agnès Rivaton³, Carmen M. Ruiz⁴, David Duché⁴, Jean-Jacques Simon⁴, Pavlo Perkhun², Olivier Margeat², Christine Videlot-Ackermann², Mélanie Bertrand⁵, Jörg Ackermann² Renaud Demadrille¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, F-38000 Grenoble

²Aix-Marseille University, CINaM, UMR CNRS 7325, Marseille, France.

³Université Clermont Auvergne, UMR CNRS 6296, SIGMA Clermont, ICCF, Clermont-Ferrand, France

⁴Aix-Marseille Univ., Univ. Toulon, UMR CNRS 7334, IM2NP, Marseille, France

⁵ARMOR, Organic Photovoltaics Division, Armor Sustainable Energies (ASE), La Chevrolière, France

*Lydia.cabau@cea.fr**

In the past few decades Organic Solar Cells (OSC) have emerged as one of the promising third generation photovoltaic technology on account of their advantages like light-weight, flexibility, transparency and potential low cost¹. Until 2012, the scientific community has made considerable efforts on the development of new donor materials combined with fullerenes. Despite the development of hundreds of new p-type materials, the efficiency of OSC have not become potentially competitive until the rise of non-fullerenes acceptors, which have overcome some of the technical drawbacks associated to the fullerenes. Using them, the photovoltaic performance have been increased up to 16%² in single junction and over 17%³ in tandem solar cells. Although, it must be remembered not only a high efficiency is required but high stability to make OSC technology viable for commercialization. Thus, more in-depth study are needed to further understand degradation mechanisms.

In that context, we present the synthesis, the characterization and the use in OSCs of three new NFAs with extended π -conjugated segments between the acceptor moieties. Some of them contain fluorine atoms in the acceptor units, which has been proved to play a role on the photovoltaic performance⁴. These NFAs have been combined with the PCE12 donor polymer obtaining, as preliminary results, power conversion efficiency comprise 5-6% with an outstanding V_{oc} over 1,1V, significantly higher compared with ITIC-based devices used as a reference in this work. The NFAs have been exposed under thermal and photochemical stress. Noticeably, one of the, exhibited improved stability compared with ITIC.

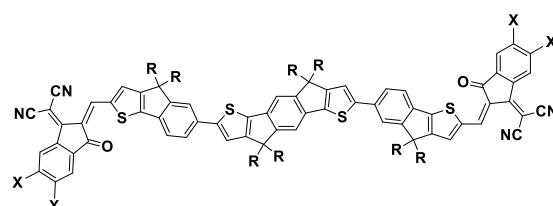
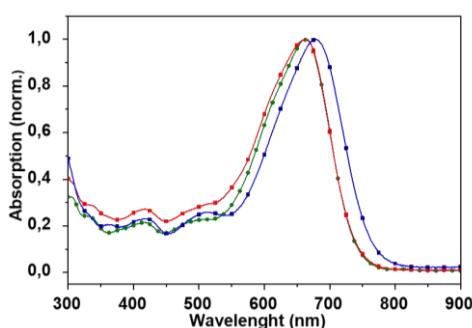


Figure 1: Normalized absorption spectra of the new NFAs (left) and structure of the new NFAs (right)

- [1]: Inganäs, O. Adv. Mater. 30, 1800388, (2018).
- [2]: Y. Cui *et al.*, Nat. Commun. 10, 2515, (2019).
- [3]: L. Meng *et al.*, Science, vol. 361, 1094, (2018).
- [4]: T. J. Aldrich *et al.*, J. Am. Chem. Soc, vol. 141, 3274, 2019.

ITIC vs half-ITIC: a direct comparison of their synthesis, device characteristics and solid-state photo physical processes

Pablo Simón Marqués,^{1*} Maria Saladina,² Ivan Ramirez,³ José María Andrés Castán,¹ Karsten Walzer,³ Carsten Deibel,² Julien Gorenflo,⁴ Frédéric Laquai,⁴ Philippe Blanchard,¹ Clément Cabanetos¹

¹MOLTECH-Anjou, UMR 6200, UNIV Angers, CNRS, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers, France

²TU Chemnitz, Reichenhainer Str. 70, 09126 Chemnitz, Germany

³Heliatek GmbH, Treidlerstraße 3, 01139 Dresden, Germany

⁴KSC, KUAST, Thuwal 23955, Saudi Arabia

*pablo.simon@univ-angers.fr

Major contributors to the revival of the organic photovoltaic (OPV) field, non-fullerene acceptors (NFAs)¹ have attracted in recent years considerable research interest and efforts. As a result, power conversion efficiencies now exceed 15% in single junction solar cells. Among the various reported molecular architectures, indacenodithiophene (IDT)² and indacenodithieno[3,2-b]thiophene (IDTT)-based fused-ring electron acceptors are now clearly at the head of the pack.³ However, prices of such NFAs are hovering around a thousand dollars per gram, taking them away from a potential industrial commercialization and large solar cell manufacture.

In this context, we devoted our efforts in designing novel simple and cheaper electron acceptors. Based on indeno-[1,2-b]thieno-[2,3-d]thiophene (ITT) fused core, the considered structures actually corresponds to half of well-known ITIC derivatives. With this simple but efficient strategy, we both addressed the reduction of synthesis expenses and the exploration of vacuum processed organic solar cells which still remains a challenge with IDT and ITIC based molecules. Hence, beyond the direct comparison of their synthesis and devices characteristics, an in-depth solid-state photo physical investigation of the processes involved in bulks will be discussed.

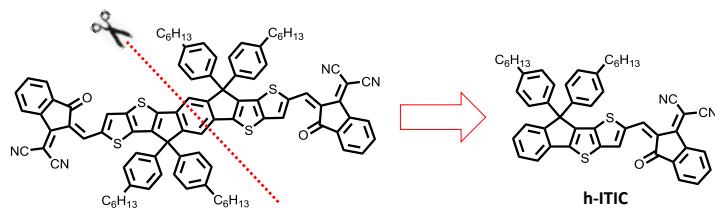


Figure 1 – Molecular engineering

- (1) Liang, N.; Jiang, W.; Hou, J.; Wang, Z. *Mater. Chem. Front.* 2017, 1 (7), 1291–1303.
- (2) Xu, Y. X.; Chueh, C. C.; Yip, H. L.; Ding, F. Z.; Li, Y. X.; Li, C. Z.; Li, X.; Chen, W. C.; Jen, A. K. Y. *Adv. Mater.* 2012, 24 (47), 6356–6361.
- (3) Lin, Y.; Wang, J.; Zhang, Z.-G.; Bai, H.; Li, Y.; Zhu, D.; Zhan, X. *Adv. Mater.* 2015, 27 (7), 1170–1174.

Development of photoelectrochemical devices for photovoltaic and artificial photosynthesis

Fabrice Odobel,^a Yousra Bentounsi,^a Ruwen Wang,^b Stéphane Diring^a, Marc Robert^b

^aCEISAM, Chimie Et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse, Modélisation ; CNRS, UMR CNRS 6230, UFR des Sciences et des Techniques ; 2, rue de la Houssinière - BP 92208; 44322 NANTES Cedex 3 France,

E-mail : Fabrice.Odobel@univ-nantes.fr

^bUniversité Paris, Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, UMR 7591 CNRS, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, F-75205 Paris Cedex 13, France

Photovoltaic and artificial photosynthesis are a key research fields, because they will have a huge beneficial impact on a future post-carbon energy area, since sunlight is a gigantic green and renewable energy resource. Photoelectrochemical cell is an attractive solution to convert solar energy into either electricity (photovoltaic) or into storable chemical fuels or to produce chemicals for industry (artificial photosynthesis). It is composed of semiconductors functionalized with dyes and/or catalysts and immersed in an electrolyte containing a redox mediator or reactants. However, as far as the stability is concerned, the desorption of the dyes or of the dye-catalyst assembly from the metal oxide surface in electro- and photo-electrocatalytic systems still represents an important issue, which is far from being solved. Therefore, there is a real need for new approaches to improve the stability and lifetimes of photoelectrochemical systems. Towards this objective, we will report a crosslinking approach based on thermally induced Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition click reaction between an electron deficient alkyne and azide (Figure).

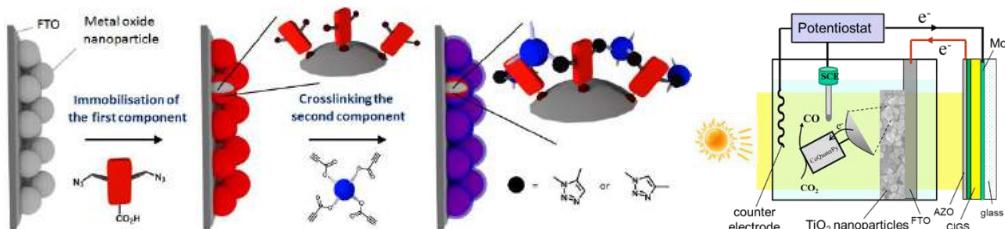


Figure. Schematic representation of the copper free click chemistry methodology to crosslink the dyes over a mesoporous film (left) and of a CIGS based photocathode (right).

We will show that thermal copper free Huisgen reaction is a very simple and versatile reaction, which can be directly conducted on the dyes already anchored to functionalize nanocrystalline film of a TiO₂ or NiO. The crosslinked photoelectrodes kept their initial photoelectrochemical properties and, more interestingly, the desorption of the molecular components is heavily reduced. In the second part of the talk, we will present the development of photoelectrochemical photocathodes based on copper indium gallium (di)selenide (CIGS) semiconductor functionalized with a molecular catalyst to reduce CO₂ to CO, thereby providing a strategy for generating economically valuable products at both electrodes with sunlight with unprecedented efficiency.

Modules photovoltaïques sans ITO élaborés à partir de solvants non halogénés : vers la production à grande échelle de modules organiques

Olzhas. A. Ibraikulov,¹ Jing Wang,¹ Benoît Heinrich,² Stéphane Méry,² Markus Kohlstädt,³ Uli Würfel,^{3,4} Stéphanie Ferry,⁵ Nicolas Leclerc,⁵ Thomas Heiser¹ and Patrick Lévêque^{1*}

¹ Laboratoire ICube, Université de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67037, France.

² Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Université de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67034, France.

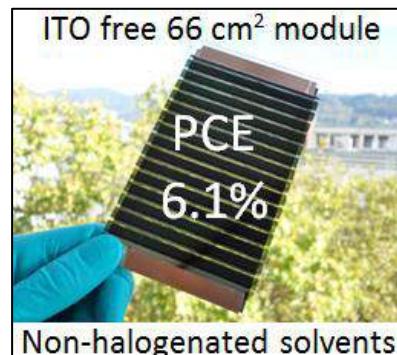
³ Freiburg Materials Research Center FMF, University of Freiburg, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg, Germany.

⁴ Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, Heidenhofstr. 2, 79110 Freiburg, Germany.

⁵ Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, Cedex 02, France.

* patrick.leveque@unistra.fr

Ces dernières années, les cellules photovoltaïques organiques (PVO) à hétérojonction volumique déposée par voie humide ont vu leurs performances augmenter significativement, avec des rendements de conversion supérieurs à 15 %.^[1] Dans le même temps, la durée de vie des cellules PVO a atteint 10 ans voire plus.^[2] Pour passer à la production de modules PVO à grande échelle, il reste néanmoins plusieurs étapes à franchir : éviter l'utilisation de matériaux rares et couteux dans l'élaboration (l'indium par exemple) et limiter l'utilisation de solvants halogénés. Nous avons récemment démontré des rendements de conversion supérieurs à 10% avec un copolymère fluoré (PF2) en mélange avec un dérivé soluble de fullerène (PC₇₁BM) sur des cellules PVO de surface modeste (12 mm²) et élaborées à partir d'une solution d'*o*-DCB, sur des substrats contenant de l'ITO.^[3] Dans la présente étude, nous montrons que la même couche active déposée à partir de solvants non halogénés et sans additifs dangereux peut mener à des rendements de conversion de l'ordre de 8% sur des cellules de petite surface mais ne contenant plus d'ITO. La connexion en série de cellules PVO de même structure en modules de plus de 60 cm² et ne contenant pas d'ITO a permis d'atteindre des rendements de conversion supérieurs à 6% sans solvants halogénés ce qui constitue une étape importante vers la production de modules PVO à grande échelle.



Références

- [1] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, *Nature Commun.*, doi/10.1038/s41467-019-10351-5.
- [2] S. A. Gevorgyan, M. V. Madsen, B. Roth, M. Corazza, M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Adv. Energy Mater.*, **6** (2016), 1501208
- [3] O. A. Ibraikulov, C. Ngov, P. Chávez, I. Bulut, B. Heinrich, O. Boyron, K. L. Gerasimov, D. A. Ivanov, S. Swaraj, S. Méry, N. Leclerc, P. Lévêque, T. Heiser, *J. Mater. Chem. A*, **6** (2018), 12038.

Reconciling organic photodetectors and low-cost instrumentation

Bruno Flament¹, Mehdi Daanoune², Marcin Kielar^{3,4}, Martin Wiemer¹, Raphaël Clerc², Ajay K. Pandey⁴
 and Lionel Hirsch¹

¹Univ. Bordeaux, IMS, CNRS, UMR 5218, Bordeaux INP, ENSCBP, F-33405 Talence, France

²Institut d'Optique Graduate School, Université de Lyon, UJM-Saint-Etienne CNRS UMR 5516,
 Laboratoire Hubert Curien, 42023 Saint-Etienne, France

³Queensland Brain Institute, The University of Queensland, St Lucia, QLD 4072, Australia

⁴Robotics and Autonomous Systems, School of Electrical Engineering and Computer Science, Science
 and Engineering Faculty, Queensland University of Technology, Brisbane, QLD 4001, Australia

* Email de l'auteur correspondant : lionel.hirsch@ims-bordeaux.fr

Organic photodetectors (OPD) can now compete with silicon photodiodes in term of detectivity.^{1,2} Nevertheless, the detection at low irradiance needs the use of expensive instruments such as low noise preamplifier in order to measure photocurrents as low as few pA. This is clearly in contradiction with the low-cost process for the fabrication of OPDs.

In this presentation we will discuss about two options that could match with cheap instruments for the detection. The first option considers the possibility to have a direct amplification of the photocurrent using the gain of the device. To do that, the device architecture has to be modified in order to enhance the gain. In case of photoresistance architecture, we show that the photo-generated carriers can induce a significant modification of electric field that can trigger additional carrier injection from the contacts. The second option can be simply achieved using organic photodiodes operating in the open-circuit voltage (V_{oc}) mode. Unlike photocurrent, the light-dependent nature of V_{oc} offers an extended linear dynamic range at low irradiance. For instance, an irradiance as low as $6 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$ gives rise to a photovoltage as high as 1.1 mV (that can be measured with a simple voltmeter) whereas the corresponding photocurrent is as low as 136 pA. Obviously, this low current cannot be accurately measured with low cost instrument.

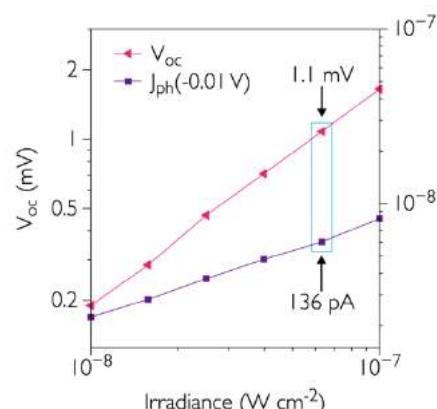


Figure 1: Comparison of the V_{oc} and the photocurrent signals at the same irradiance and for the same photodetector

¹ M. Kielar et al. *Adv. Electron. Mater.* **2018**, 1700526

² M. Kielar et al. *Scientific Reports* **2016**, 6, 39201

Crosslinked organosilica BTBTs for robust transistors

Gilles Roche^{1,2}, Yu-Chien Chueh¹, Kazuo Takimiya³, Olivier J. Dautel,² Guillaume Wantz^{1*}

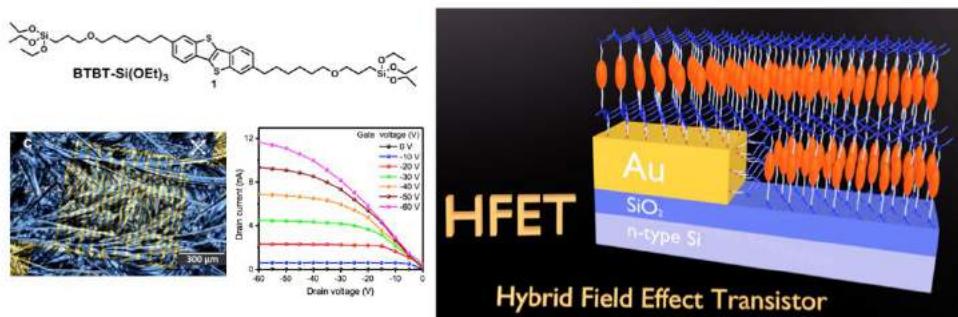
¹ Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, IMS, CNRS, UMR 5218, F-33607 Pessac (France)

² ICG Montpellier, AM2N, UMR CNRS 5253, ENSCM, 34296 Montpellier (France)

³ RIKEN / Tohoku University (Japan)

* guillaume.wantz@ims-bordeaux.fr

This communication will display the use of novel organosilica materials embedding π -conjugated moieties¹ as semiconductors into field-effect transistors. The π -conjugated core chosen is [1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene (BTBT), first functionalized with hydroxyl groups³ and then modified with hydrolysable and cross-linkable triethoxysilyl moieties. After polycondensation, this compound forms a hybrid material found to be a semiconductor. Taking advantage of the sol-gel chemistry involved here, fully cross-linked transistors. 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 transistors⁴. Those devices with low mobility (10^{-5} cm 2 .V $^{-1}$.s $^{-1}$) show impressive resilience against polar, aliphatic and aromatics solvents. Our latest progress has enabled to better control the packing of molecules in Herringbone scheme, reaching now state-of-the-art mobility over 0.01 cm 2 .V $^{-1}$.s $^{-1}$ but keeping their extraordinary robustness thanks to their hybrid crosslinked nature⁵. The communication will also open to the first organic semiconductor having a Negative Thermal Expansion (NTE) with the highest NTE coefficient of all organic compounds, opening the route to new sensing applications⁶.



References

1. 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
2. T. Izawa, E. Miyazaki, and K. Takimiya *Adv. Mater.* **20** (2008) 3388
3. 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
4. G.H. Roche, D. Thuau, P. Valvin, S. Clevers, T. Tjoutis, S. Chambon, D. Flot, Y.H. Geerts, J.J.E. Moreau, G. Wantz, O.J. Dautel *Adv. Elect. Mater.* **3** (2017) 1700218
5. G.H. Roche *et al.* (under preparation).
6. A. Van Der Lee, G.H. Roche, G. Wantz, J.J.E. Moreau, O.J. Dautel, J.S. Fihol *Chemical Science* **9** (2018) 3948

[4]Cyclo-N-éthyl-2,7-carbazole : Synthèse, caractérisations et effet de pontage d'un [8]cycloparaphénylène

Fabien Lucas,^{1,*} Lambert Sicard,¹ Olivier Jeannin,¹ Joëlle Rault-Berthelot,¹ Emmanuel Jacques,² Cassandre Quinton¹ et Cyril Poriel¹

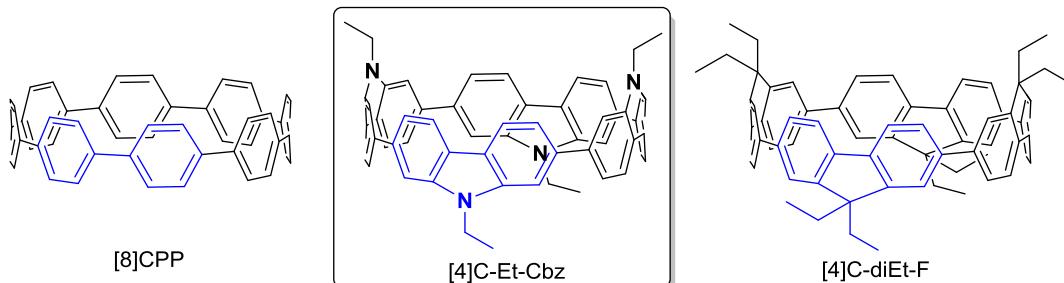
¹Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, F-35000 Rennes, France

²IETR, Département Microélectronique & Microcapteurs UMR CNRS 6264, F-35000 Rennes, France

*fabien.lucas@univ-rennes1.fr

Les nano-anneaux moléculaires,¹⁻⁴ nouvelle famille de semi-conducteurs organiques (SCOs), suscitent un grand intérêt car leur géométrie leur confère des propriétés électroniques et photophysiques tout à fait singulières. Par exemple, dans les cycloparaphénylènes (CPP), l'écart HOMO-LUMO augmente avec le nombre d'unités phénylènes⁵ alors qu'une évolution opposée est observée pour les paraphénylènes linéaires (LPP).

Cependant, ces tous nouveaux objets moléculaires n'ont été que rarement incorporés dans des dispositifs électroniques.⁶



Dans ce travail, nous reportons la synthèse, les propriétés électroniques et photophysiques d'un anneau à quatre unités carbazoles appelé [4]Cyclo-N-éthyl-2,7-carbazole⁷ ([4]C-Et-Cbz). Les propriétés structurales, électrochimiques et photophysiques du [4]C-Et-Cbz, rationnalisées via la modélisation moléculaire, seront présentées. De plus, ces propriétés photophysiques seront comparées à celles de ses homologues le [4]cyclo-9,9-diethyl-2,7-fluorène⁸ ([4]C-diEt-F) et le [8]cycloparaphénylène² ([8]CPP) afin d'étudier l'influence de (i) la présence de ponts entre deux unités phénylènes ([4]C-Et-Cbz vs [8]CPP), et (ii) la nature des ponts ([4]C-Et-Cbz vs [4]C-diEt-F ; N vs C). Enfin, l'incorporation du [4]C-Et-Cbz comme couche active au sein d'un transistor organique à effet de champ (OFET) nous a permis de mesurer une mobilité de trous de $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Bien que cette valeur soit basse, ce travail montre que les nano-anneaux moléculaires peuvent être incorporés avec succès comme couche active dans un OFET et offre une première valeur de référence pour les nano-anneaux moléculaires.

Références : [1]. Jasti, R. *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17646 [2]. Yamago, S. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 757 [3]. Kuroda, Y. *et al.*, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3356 [4]. Povie, G. *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 10054 [5]. Segawa, Y. *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 5979 [6]. Liu, Y.-Y. *et al.*, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 172 [7]. Lucas, F. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 7740 [8]. Sicard, L. *et al* *ChemPlusChem* **2018**, *83*, 874.

Spirophenylacridine-2,7-(diphenylphosphineoxide)-fluorene : A Bipolar Host for High-Efficiency Single-Layer Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes

Fabien Lucas,¹ Olzhas A. Ibraikulov,² Cassandre Quinton,¹ Lambert Sicard,¹ Thomas Heiser,² Denis Tondelier³ Bernard Geffroy,^{3,4} Nicolas Leclerc,⁵ Joëlle Rault-Berthelot,¹ and Cyril Porié¹

¹Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, F-35000 Rennes, France

²Laboratoire ICube, Université de Strasbourg, UMR CNRS 7357, 67087 Strasbourg, France

³LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, IPParis, 91128 Palaiseau, France

⁴LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

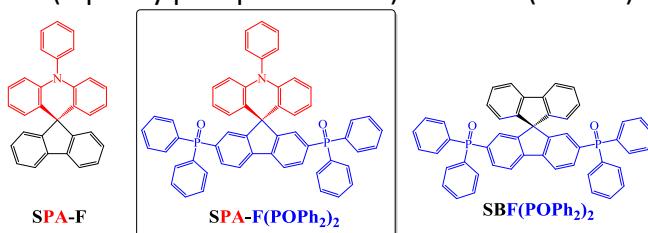
⁵Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), UMR CNRS 7515, 67087 Strasbourg, France

Joelle.rault-berthelot@univ-rennes1.fr

Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes (PhOLEDs), discovered at the end of the nineties have encountered a fantastic development for the last twenty years.^{1,2} To date, most of the high-efficiency blue PhOLEDs (with External Quantum Efficiency EQE>20%) are multi-layer devices, which are constituted of a stack of organic layers in order to improve the injection, transport and recombination of charges within the EML. Despite this technology is mastered, it suffers from a real complexity, a high cost, and is time-consuming.

Simplifying the multi-layers structure with the so-called Single-Layer PhOLEDs (SL-PhOLEDs), the simplest device only made of the electrodes and the EML is therefore one key step for the future. High efficiency SL-PHOLEDs can be obtained with precise design of the **host material**, which should fulfil several criteria which will be first presented.

We will then present **SPA-F(POPh₂)₂** (see structure below) constructed on the association of an electron rich phenylacridine unit (in red) connected by a spiro carbon atom to an electron-deficient 2,7-bis(diphenylphosphine-oxide)-fluorene (in blue).



SPA-F(POPh₂)₂ and the Model compounds used in this study (**SPA-F** and **SBF(POPh₂)₂**)

The synthesis, the main photophysical and electronic properties of **SPA-F(POPh₂)₂** compared to those of the model compounds **SPA-F** and **SBF(POPh₂)₂** will then be detailed. Finally, the performances of green and blue SL-PhOLEDs using **SPA-F(POPh₂)₂** as host will be presented. Particularly, SL-PhOLEDs with **SPA-F(POPh₂)₂** doped with the blue phosphor Flrpic presents one of highest performance reported to date for blue SL-PhOLEDs and more importantly shows the potential of the molecular design of **SPA-F(POPh₂)₂** to reach very high performance single-layer devices.

1 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature*, 1998, **395**, 151.

2 Y. Tao, C. Yang and J. Qin, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2943.

Nanoparticules de polymère conjugué pour la mise en œuvre éco-efficiente de films minces

Mohammad Rammal,^{1,*} Nicolas Leclerc¹, Sufal Swaraj³, Patrick Lévêque², Thomas Heiser²,
 Guy Schlatter¹ et Anne Hebraud¹

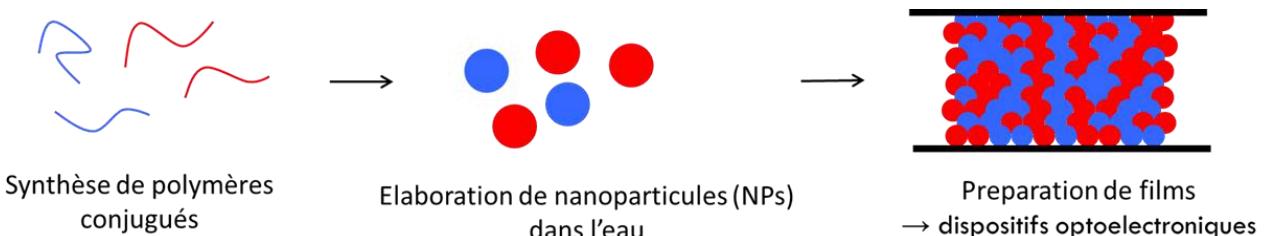
¹ Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS,
 Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France

² Laboratoire ICube, CNRS, Université de Strasbourg, UMR 7357, 23 rue du Loess, 67037,
 Strasbourg

³ Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin-BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette, France
 * mohammad.rammal@etu.unistra.fr

Les nanoparticules de polymère conjugué (NP) sont de nouveaux matériaux fonctionnels polyvalents qui ont des applications dans de nombreux domaines en raison de leurs propriétés optoélectroniques intéressantes^[1]. Les suspensions aqueuses de ces particules peuvent être utilisées comme encres pour l'impression de dispositifs optoélectroniques tels que les OLED, OFET ou cellules photovoltaïques. Parmi les techniques de préparation des nanoparticules, deux procédés post-polymérisation sont intéressants pour les polymères conjugués : la miniémulsion^[2] et la précipitation^[3,4]. Ces techniques permettent la production de nanoparticules de l'ordre de 10 à 100 nm avec un bon contrôle sur l'agrégation/cristallisation du polymère à l'intérieur des nanoparticules.

Nous avons optimisé la préparation par miniémulsion de nanoparticules contenant à la fois un polymère donneur fluoré, le PF2^[5] et du PCBM pour des applications au photovoltaïque organique. Des particules de différentes tailles et composition ont ainsi été obtenue et caractérisés par UV-Visible et fluorescence, confirmant la présence des deux composants à l'intérieur des mêmes particules. Leur morphologie a également été étudiée par TEM et STXM. Ces systèmes devraient permettre une mise en œuvre plus respectueuse de l'environnement, des cellules photovoltaïques dans un solvant aqueux, alors que les plus efficaces d'entre elles sont actuellement produites à partir de solutions chlorées toxiques comme le dichlorobenzène (odcb), le chloroforme (CHCl₃) ou le chlorobenzène (CB).



[1] Subianto, Surya *et al* *Advances in Colloid and Interface Science* (2016), 235, 56-69.

[2] Pirotte, G. *et al*. *ChemSusChem* **8**, 3228–3233 (2015)

[3] Gärtner, S. *et al*. *Adv. Mater.* **26**, 6653–6657 (2014)

[4] Xie, Chen *et al* , *Nature Communications* 9, no. 1 (December 2018).

[5] Ibraikulov, Olzhas A, *et al* *Journal of Materials Chemistry A* 6, no. 25 (2018).

Thématique 1 : Ingénierie moléculaire

Ceugniet Fabien

Les BODIPYs fusionnés comme matériaux de type n pour le photovoltaïque organique

Durand Pablo

Fonctionnalisation de polymères semi-conducteurs organiques par des chaînes latérales polaires pour application en thermoélectricité.

Hourlier Djamilia

Silicon carbide semiconductors derived from agro-waste for upcoming technologies operating in harsh atmosphere and at high temperatures

Krzeminski Christophe

Modeling of Electronic Properties of Molecular Switch upon Protonation

Liotier Johan

Photochromic dyes for DSSCs: toward self-adaptable transparency solar cells

Thématique 2 : Structuration et caractérisations

Audebert Pierre

Heptazines comme nouvelle plateforme de catalyse photorédox

Avalos Quiroz Yatzil Alejandra

A detailed stability study of non-fullerene acceptors and their use in high efficiency polymer solar cells

Berthe Maxime

La plateforme de microscopie en champ proche de l'IEMN

Bouih Fatiha

Synthèse et caractérisation de systèmes pi-conjugués à base de dérivés de pyrazolopyrimidines pour application photovoltaïque

Stejskal Jaroslav

Interaction of conducting polymers with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption

Trchova Miroslava

Raman spectroscopic study of polypyrrole nanotubes

Thématique 3 : Dispositifs et applications

Andrés Castán José María

N-methylarylamine-based electron-donors for organic solar cells: properties and processing dependence

Duché David

Plasmonic patch nanoantennas associated with ferrocene-based molecular diodes via click chemistry

Saadeh Maria

First evidences of the flexoelectric responses of PEDOT-PSS polymers

Séguy Isabelle

Laboratoire sur disque pour la surveillance in situ de la qualité des eaux de surface par biocapteurs à algues et capteurs physico-chimiques

Liu Mingyang

Investigation of electronic property for bilayer large area molecular junctions

Vuillaume Dominique

Charge Transport through Magnetic and Electro-Active Self-assembled Monolayers of Polyoxometalates

Les BODIPYs fusionnés comme matériaux de type n pour le photovoltaïque organique

Fabien Ceugniet,¹ Quentin Huaulmé,¹ Sadiara Fall,² Patrick Lévêque,² Thomas Heiser,² Nicolas Leclerc¹ et Gilles Ulrich¹

¹ Institut de Chimie et Procédés pour l’Energie, l’Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France

² Laboratoire ICube, CNRS, Université de Strasbourg, UMR 7357, 23 rue du Loess, 67037, Strasbourg, France

Le développement de nouveaux matériaux accepteurs d'électrons (Non Fullerene Acceptor ou NFA) non basés sur des dérivés de fullerènes est au cœur des récentes avancées dans le domaine de cellules solaires organiques. Ces matériaux permettent de s'affranchir des limitations habituellement liées à l'utilisation des dérivés du fullerène comme matériau de type n dans les dispositifs organiques. En effet, leurs fortes absorbances d'une partie du spectre solaire ainsi que la possibilité de moduler les propriétés optoélectroniques de ces composés en les fonctionnalisant chimiquement, permettent à ces matériaux de compléter avantageusement les propriétés spectrales des matériaux donneurs d'électrons et d'atteindre ainsi de nouveaux records de conversion photovoltaïque^[1,2].

Lors de cette communication, nous présenterons de nouveaux complexes de bore^[3,4] (BODIPY α,β – fusionnés, figure 1) possédant un fort coefficient d'extinction molaire dans une large gamme de longueur d'ondes allant jusqu'au proche-infrarouge, ainsi qu'une affinité électronique élevée, ce qui en fait de très bons candidats comme NFA. Nous discuterons en particulier de la stratégie de synthèse de ces complexes qui permet d'obtenir facilement une grande variété de composés hétérocycliques fusionnés via l'étape clés de cyclisation oxydante. L'impact des différents groupements aromatiques et hétéroaromatiques, sur les propriétés d'absorption et les niveaux énergétiques de ces composés sera également discuté. Enfin, nous présenterons les premiers résultats issus de l'application de ces molécules en dispositif optoélectroniques.

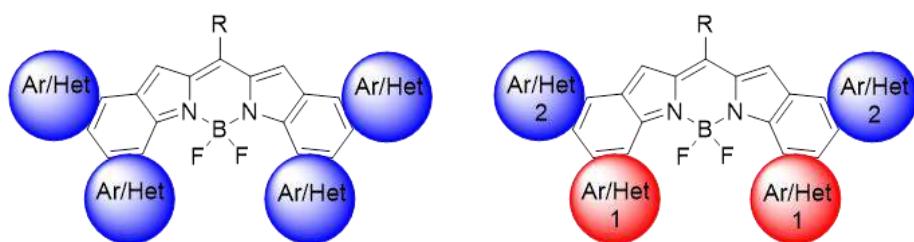


Figure 1 : Structures générales des composés synthétisés

- [1] S. Dey, *Small* **2019**, *15*, 1900134.
- [2] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, C. Zhang, T. Lau, G. Zhang, X. Lu, H. Yip, S. K. So, S. Beaupré, et al., *Advanced Materials* **2019**, 1807577.
- [3] Q. Huaulmé, A. Sutter, S. Fall, D. Jacquemin, P. Lévêque, P. Retailleau, G. Ulrich, N. Leclerc, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*, 9925–9931.
- [4] Q. Huaulmé, S. Fall, P. Lévêque, G. Ulrich, N. Leclerc, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 6613–6620.



Fonctionnalisation de polymères semi-conducteurs organiques par des chaînes latérales polaires pour application en thermoélectricité.

Pablo Durand,¹ Vishnu Vijayakumar,² Laure Biniek,² Martin Brinkmann² et Nicolas Leclerc¹

¹ Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

*pablo.durand.chimie@gmail.com

² Université de Strasbourg CNRS, ICS UPR 22, F-67000 Strasbourg, France

Il a récemment été démontré que le recours à des chaînes polaires, de type oligo-éthyléneglycol, influençait positivement le taux et la stabilité du dopage de polymères semi-conducteurs organiques.¹ Or l'application de ces matériaux en thermoélectricité repose sur la qualité et la stabilité du dopage. En outre, nous avons récemment démontré que la distance entre le dopant et la chaîne conjuguée du polymère influençait beaucoup l'évolution des conductivités électriques des couches minces. Un dopant trop proche du squelette conjugué localise le polaron, alors qu'un dopant trop éloigné diminue l'efficacité du dopage.² Dans le cas des films orientés de PBTTT (polymère type *p* de référence dans le domaine de l'électronique organique) dopés avec FeCl₃, nous avons récemment démontré qu'une chaîne linéaire en C12 représente le bon compromis pour atteindre des conductivités records de 10⁵ S.cm⁻¹ associées à des coefficients de Seebeck de 2 mW.m⁻¹.K⁻².³ Plus précisément, le dopant se localise préférentiellement dans les zones cristallines, au niveau des chaînes latérales.⁴ Dans ce contexte, afin d'améliorer à la fois notre compréhension des paramètres chimiques et physico-chimiques clés, ainsi que d'améliorer les performances thermoélectriques, nous avons décidé de remplacer les chaînes alkyles standards par des chaînes latérales incluant des fonctions polaires (de type R-O-R), spatialement localisées à différentes distances du squelette conjugué du PBTTT. Cette étude a pour objectifs :

- de développer la chimie des semi-conducteurs organiques substitués pas des chaînes polaires,
- d'éclaircir la relation qui existe entre la structure de la chaîne latérale et la morphologie du polymère (interdigitation),
- de comprendre les interactions qui existent entre la chaîne latérale et le dopant (stabilisation, orientation du dopant),
- d'étudier l'influence de la chaîne latérale sur les propriétés électroniques et électriques (taux de dopage).

[1] R. Kroon, D. Kiefer, D. Stegerer, L. Yu, M. Sommer and C. Müller, *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1700930.

[2] V. Vijayakumar, E. Zaborova, L. Biniek, H. Zeng, L. Herrmann, A. Carvalho, O. Boyron, N. Leclerc and M. Brinkmann, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2019**, 11 (5), 4942.

[3] V. Vijayakumar, Y. Zhong, V. Untilova, M. Bahri, L. Herrmann, L. Biniek, N. Leclerc and M. Brinkmann, *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 1900266.

[4] A. Hamidi-Sakr, L. Biniek, J.-L. Bantignies, D. Maurin, L. Herrmann, P. Algayer, N. Leclerc, V. Vijayakumar, N. Zimmermann, P. Lévéque and M. Brinkmann, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1700173.



Silicon carbide semiconductors derived from agro-waste for upcoming technologies operating in harsh atmosphere and at high temperatures

Srisaran Venkatachalam, Shivani Shisodia, Stéphane Lenfant, Djamila Hourlier*

¹ IEMN (CNRS, UMR 8520), Université Lille, Avenue Poincaré, CS60069, F-59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

*djamila.hourlier@univ-lille.fr

Silicon carbide (SiC) exhibits exceptional properties, among others, corrosion resistance at high temperatures, low thermal expansion, and high thermal and electrical conductivity. All these properties make this material as a promising candidate for electronic applications operating at high temperatures and harsh atmosphere.

In general, almost all commercially available silicon carbide is essentially a synthetic material because it is extremely rare in nature. SiC can be produced in many different forms (fibers, powder, sintered monolithic bulk, and coating) through various chemical processes (chemical vapour deposited or the carbothermal reduction of silica).

The aim of this study was to provide an alternative eco-friendly synthesis method of making silicon carbide from *cheap* and abundantly *available* agricultural wastes.

Rice Husk is one of the most prominent agro-waste that has found widespread use in many applications as fertilizer, solid fuel, and cardboards.

In this work, Rice Husk is thermally converted to nano or micro silicon carbide whiskers suitable for fabricating both sensors or for light-emitting diodes devices for upcoming technologies. Various methods have been developed for evaluating the progress of thermal conversion using thermogravimetry coupled with mass spectrometry (TG/MS), Infra-Red and Raman spectroscopies, and electrical conductivity.

The as-received Rice Husk powder of large-grains has a light brown colour upon heating; a residue yield of 27 % was obtained at 1400 °C. Raman spectra show that the presence of turbostratic sp² carbon D-band (1349 cm⁻¹) and G-band (1597 cm⁻¹) in the residues heat-treated above 800 °C. To understand the influence of gaseous atmosphere on the properties of the final product, heat treatments were conducted in inert (Argon) and reducing (2% H₂ in Argon) atmospheres. Initially, the Rice Husk is a dielectric material with d.c. electrical conductivity of 8.06×10^{-11} S cm⁻¹, which is then progressively increased to 4.1×10^{-4} S cm⁻¹ when heat-treated at 1400 °C in reductive atmosphere. At 1400°C, micro-nano-whiskers composed of SiC appear, as confirmed by the presence of a narrow peak at 793 cm⁻¹ in Raman spectra.

The synthesis of SiC whiskers from Rice Husk agro-waste is a promising process for low-cost and large-scale SiC production to fashion devices needed for high-voltage, high-current, and high temperature applications.

Modeling of Electronic Properties of Molecular Switch upon Protonation

H. Audi,[#] Y. Viero,[§] Z. Chen,[#] M. Iazykov,[#] A. Heynderickx,[#] F. Xiao,[#]
 D. Guérin,[§] C. Krzeminski,[§] O. Siri,^{#,*} D. Vuillaume^{§,*}, S. Lenfant^{§,*}, H. Klein^{#,*}

[#]CINaM, CNRS, Aix Marseille Université, Marseille, France

[§] IEMN, CNRS, Avenue Poincaré, Villeneuve d'Ascq, France
 christophe.krzeminski@isen.fr

Molecular electronics aims at creating new devices exploiting the vast range of different properties exhibited by molecules. For such purpose, the molecules should be properly designed in order to implement new functionality. One surprising property is the ability of certain molecules to present several stable isomers depending on external stimuli (acidochromic, photochromic). One key issue is the complexity generated by combining both optical and protonation effects since the molecular switches could be characterised by four different states.

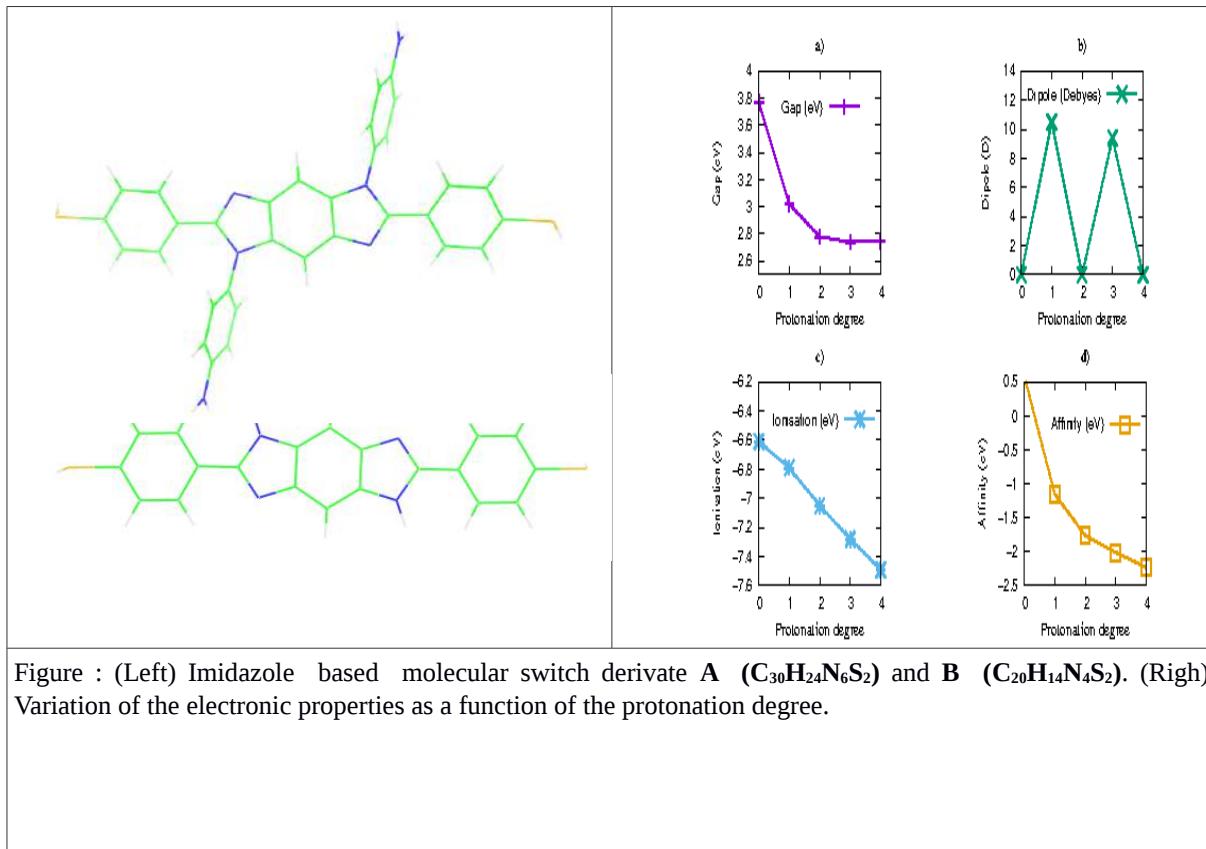


Figure : (Left) Imidazole based molecular switch derivate **A** ($C_{30}H_{24}N_6S_2$) and **B** ($C_{20}H_{14}N_4S_2$). (Right) Variation of the electronic properties as a function of the protonation degree.

The work presented here addressed the modeling of acidochromic and photochromic molecular switches based on two benzo-imidazole **A** and **B** derivatives. First principles Ab initio calculations



SPIC 2019 : Troisième Congrès National Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

have been performed using the Gaussian03 software for two different candidates. The influence of pH through proton exchange at the molecular level is not simple to simulate with the interplay of dielectric and solvation effects. A cluster model where the protonation reaction for the molecule A or B is empirically defined by : $A + nHCl \rightarrow AnH^+ + nCl^-$ has been used.

A look at the literature reveals that the investigation of the protonation on molecular systems remains limited most of the studies trying to estimate the optical read shift in solution of ionized aromatic molecules. The variation of the electronic properties as function of the protonation degree have been estimated using DFT calculations. The band-gap, the dipole, the ionisation potential and affinity level. For the molecule **A**, the band-gap is observed to decrease with the protonation degree. The band-gap of the derivate **A** is estimated at 3.8 eV and a reduction of 1 eV is observed up to 4 protonation degree. It should be noticed that most of the band gap variation is obtained along with the second degree of protonation. The protonation triggers a large charge transfer since an electrostatic dipole up to 10.5 Debyes is observed in the case where the protonation breaks the molecule symmetry.

In summary, the cluster modelling of the molecules properties upon protonation gives some interesting insight on the complex effect generated by protonation. Basically, protonation effects tends to reduce the band-gap of the molecular system and increased internal charges transfer that could lead to internal dipole when the molecular gobal symmetry is broken. Thus, according to first principles simulations, protonation for molecules in vaccum would facilitate the electronic affinity but on the other side also decreases the ionisation potential. The picture is even more complex on the influence of wavefuntioncs of the electronic states. Both the initial Homo and the Lumo wavefunctions of derivative **A** and **B** are characterized by highly delocalised wavefunction on the different aromatic cycles, the effect of protonation is localize mostly the HOMO near the chlorine atoms. The protonation of the nitrogen atoms is strongly modify by the nature of the highest occupied states as it becomes strongly localised on the protonation sites i.e. on the chlorine counter-ion.

Références

- Masahiro Irie, «Diarylethenes for Memories and Switches», Chemical Reviews, vol. 100, p. 1685-1716, (2000).
- Auke J. Kronemeijer, Hylke B. Akkerman, Tibor Kudernac, Bart J. van Wees, Ben L. Feringa, Paul W. M. Blom, and Bert de Boer*, «Reversible Conductance Switching in Molecular Devices», Advanced Materials, Vol. 20, p. 1467-1473, (2008).
- E. Shilova, A. Heynderickx and O. Siri, «Bandrowski's Base Revisited: Toward a Unprecedented Class of Quinonediimines or New Two-way Chromophoric Molecular Switches», J. Org. Chem. Vol. 75, 1855-1861, (2010).
- Yan Zhao, Oksana Tishchenko and Donald G. Truhlar, «How Well can Density Functional Methods Describe Hydrogen Bonds to Acceptors», The journal of Physical Chemistry B, Vol. 109, p. 19046-19051, (2005).

Photochromic dyes for DSSCs: toward self-adaptable transparency solar cells

Johan Liotier¹, Quentin Huaulme¹, Valid-Mwatati Mwalukuku¹, Damien Joly¹, Yann Kervella¹, Pascale Maldivi¹, Renaud Demadrille¹

¹: Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, F-38000 Grenoble

johan.liotier@cea.fr

Nowadays, photovoltaics are still dominated by silicon-based solar cells because they show excellent power conversion efficiencies with high stability. However, these solar cells struggle to operate under low light irradiation. To cope with these problems, alternative PV technologies such as Perovskites Solar Cells or Dyes Sensitised Solar Cells (DSSCs) appeared. The working principle of the latter consists in the sensitisation of a mesoporous layer of TiO₂ with an organic (or organometallic) dye, which once excited by a photon inject an electron in the conducting band of the TiO₂. For such application, the targeted molecules are designed in a way that they absorb a maximum of photons (high extinction coefficient and extended absorption in the visible range) and have properly aligned frontier orbitals so that they can inject electrons in the TiO₂ and be regenerated by the electrolyte. The resulting cells can display PCE above 10%¹, be more efficient under low light irradiation than their inorganic counterpart and they can be semi-transparent. This last property is of high interest, especially for Building Integrated Photovoltaic (BIPV). However, using classical dyes, a trade-off between transparency and efficiency has to be found.

To tackle this issue, we recently introduced a new concept in the fields by designing new dyes including a photochromic unit to create a self-adaptable cell going from transparency to opacity in accordance with the light power. This photochromic dye will switch from uncoloured to coloured upon irradiation and bleach itself thermally when the irradiation stops².

In this communication, different dyes molecular structures³, supported with DFT calculations, will be presented along with their synthesis and their UV-vis spectroscopic characterisations. Their performances in DSSC will be discussed, and we will show that PCE as high as 4% can be achieved with these dyes. We will report the preliminary results of impedance spectroscopy⁴ study of the solar cells allowing us to identify some limiting factors of these solar cells

- [1] D. Joly, L. Pellejà, S. Narbey, F. Oswald, J. Chiron, J. N. Clifford, E. Palomares and R. Demadrille, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 4033.
- [2] M. Frigoli, V. Pimienta, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti, J. Aubard, F. Maurel and J.-C. Micheau, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2003, **2**, 888–892.
- [3] D. Joly, Y. Kervella, R. Demadrille, WO2018215371, 2018.
- [4] L. González-García, J. Idígoras, A. R. González-Elipe, A. Barranco and J. A. Anta, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2012, **241**, 58–66.

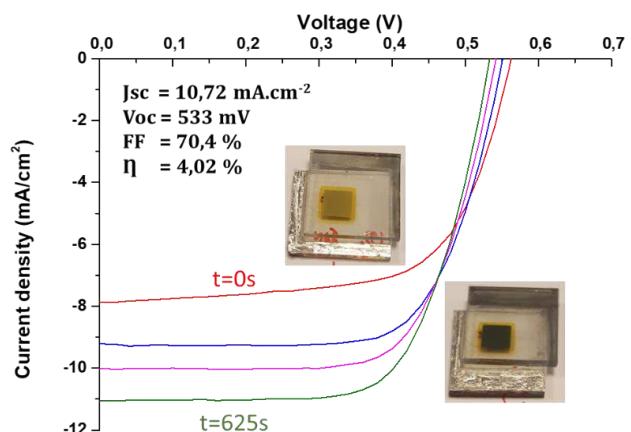


Figure 1: Evolution of the efficiency of a photochromic solar cell under irradiation and its coloration

Heptazines comme nouvelle plateforme de catalyse photorédox

Tuan LE,¹ Clémence ALLAIN,¹ Géraldine MASSON² et Pierre AUDEBERT¹

¹PPSM, Ecole normale supérieure Paris Saclay, 61 Avenue du Président Wilson, 94230 CACHAN

²ICSN-CNRS-UPR 2301, 1 Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette

* tuan.le@ens-paris-saclay.fr

L'heptazine est un socle moléculaire encore très peu exploité, car les études sur des heptazines passent par la mise au point de leur synthèse. Or les synthèses connues à ce jour passent obligatoirement par la trichloroheptazine, dont la préparation est délicate et dangereuse. En nous aidant de la mécanochimie, nous avons réussi à synthétiser la 2,5,8-tri(3,5-diéthyl-pyrazolyl)heptazine (Fig. 1) dont la structure comporte trois bons groupes partants. Cette molécule est ainsi capable de donner naissance à de nombreuses nouvelles heptazines, par substitutions nucléophiles. Nous présentons la synthèse de ces nouvelles heptazines, ainsi que quelques une de leurs propriétés, en particulier en photocatalyse.

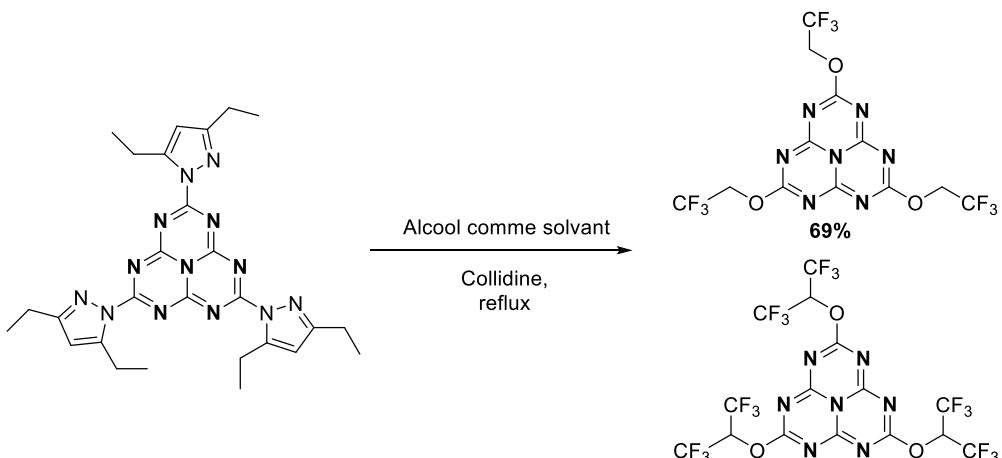


Fig. 1 : The new tris(diethylpyrazolyl)heptazine and two examples of catalytically active derived heptazines.

En effet, la catalyse photorédox s'est beaucoup développée durant les dernières décennies. Elle permet d'exploiter comme source d'énergie de la réaction la lumière visible, qui est propre, économique et disponible en abondance. Néanmoins la plupart des photocatalyseurs actuellement utilisés en synthèse organique sont des complexes organométalliques. Les derniers malgré leur efficacité présentent certains inconvénients concernant leur coût élevé et leur toxicité environnementale. Nous présenterons ici quelques résultats préliminaires marquants sur notre nouvelle famille d'heptazines, pour oxydation photocatalytique de substrats choisis.

Références

L. Galmiche, T. Le, C. Allain, R. Guillot and P. Audebert, *Chem. Sci.*, 2019, 10, 5513.



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués
7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

A detailed stability study of non-fullerene acceptors and their use in high efficiency polymer solar cells

Yatzil Avalos,¹ Agnes Rivaton,² Carmen M. Ruiz,³ David Duché,³ Jean-Jacques Simon,³ Pavlo Perkhun,¹ Olivier Margeat,¹ Christine Videlot-Ackermann,¹ Lydia Cabau,⁴ Olivier Bardagot,⁴ Uyxing Vongsaysy,⁵ Mélanie Bertrand,⁵ Renaud Demadrille,⁴ Jörg Ackermann.¹

¹*Aix-Marseille University, Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille CINaM, UMR CNRS 7325, Marseille, France.*

²*Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR CNRS 6296, F-63000 Clermont-Ferrand, France.*

³*Aix-Marseille Univ., Univ. Toulon, UMR CNRS 7334, Institut Matériaux Microélectronique Nanoscience de Provence (IM2NP), Marseille, France.*

⁴*Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SYMMES, F-38000 Grenoble.*

⁵*ARMOR, Organic Photovoltaics Division, Armor Sustainable Energies (ASE), La Chevrolière, France.*

Intense research in the field of novel non-fullerene acceptors (NFAs) has allowed to increase the power conversion efficiency in organic photovoltaics over 17 %, making organic solar cells nowadays one of the most promising approaches for new generation PV^[1]. Therefore, the long-term stability of these new photovoltaic materials, especially the identification of potential photodegradation processes, must be addressed now in details in order to prepare the way towards commercialisation.

Amongst NFAs, there are two successful molecule classes based on linear A–D–A architectures^[2], which are derivatives of IDTBR on the one side, and ITIC and its various derivatives (ITIC-Th, ITIC-4F) on the other side. Recently the photostability of two IDTBR derivatives has been studied, and it was shown that crystallinity arising from specific chemical structure design is essential for high photostability^[3].

Here we present a detailed study of photochemical and thermal stability of photoactive layers composed of ITIC derivatives NFAs blended with PBDB-T (PCE12), PTB7-Th (PCE10) and the new halogenated derivative of PCE12, PBDB-T-2F (PCE13)^[4]. Recently, Brabec and coll.^[5] have studied the stability of polymer solar cells using ITIC derivatives (ITIC, ITIC-4F, ITIC-M, ITIC-DM, ITIC-Th). However, there is no analysis relating potential photodegradation processes to the device performance. The stability of high efficiency solar cells using PCE13 as donor have not yet been studied in details. It is known that the resistance to degradation mainly depends on the chemical structure of the active layer components, the crystallinity nature of the materials, atmospheric oxygen traces and species generated in the excited state.



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

In this work, we identified the ITIC derivates that are sensitive to thermal and photochemical rearrangements on the one hand. In addition, the sensitivity to singlet oxygen (${}^1\text{O}_2$), a very reactive transient species which can dramatically affect the stability of the molecule [6], is addressed. Furthermore, we discuss the role of molecular structure and conformation on the acceptor stability under photochemical and thermal stress in presence (extrinsic stability) and in absence (intrinsic stability) of oxygen, in order to understand the degradation mechanisms in the core of the molecule itself. And finally, we correlate the observed degradation phenomenon of the different ITIC derivates with the device stability of high efficiency solar cells of over 12% using PCE-10, PCE-12 and PCE-13 as donor polymers. These results are compared to solar cells using IDTBR as acceptor.

- [1] L. Meng *et al.*, “Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency,” *Science*, vol. 361, no. 6407, pp. 1094–1098, 2018.
- [2] J. Zhang *et al.* Material insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors, *Nature Energy* **3**, 720–731, 2018
- [3] Luke *et al.*, “Twist and Degrade—Impact of Molecular Structure on the Photostability of Nonfullerene Acceptors and Their Photovoltaic Blends”, *Adv. Energy Mater.*, pp. 1803755, February 2019
- [4] H. Zhang *et al.*, “Over 14% Efficiency in Organic Solar Cells Enabled by Chlorinated Nonfullerene Small-Molecule Acceptors” *Adv. Mater.*, vol. 30 pp. 1800613, July 2018.
- [5] X. Du *et al.*, “Efficient Polymer Solar Cells Based on Non-fullerene Acceptors with Potential Device Lifetime Approaching 10 Years,” *Joule*, vol. 3, no. 1, pp. 215–226, Jan. 2019.
- [6] A. Perthué *et al.*, “An efficient and simple tool for assessing singlet oxygen involvement in the photo-oxidation of conjugated materials”. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 176, pp. 336-339, 2018.



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

La plateforme de microscopie en champ proche de l'IEMN

Sylvie GODEY, Maxime BERTHE, Dominique DERESMES

IEMN, Avenue Henri Poincaré, CS 60069, 59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex

* maxime.berthe@iemn.fr

La plateforme de microscopie champ proche de l'IEMN donne accès à un parc instrumental complet pour l'imagerie de surface jusqu'à l'échelle atomique et la caractérisation de matériaux à l'échelle nanométrique.

Ce poster présente les activités récentes sur tous les instruments de la plateforme ainsi que les développements instrumentaux :

- AFM et techniques dérivées, à l'air, en milieu liquide et dans l'ultra-vide ;
- STM dans l'ultra-vide ;
- STM multipointes dans l'ultra-vide.

La plateforme est ouverte à tous les chercheurs, internes ou externes, académiques ou industriels, nationaux ou internationaux.

Synthèse et caractérisation de systèmes π -conjugués à base de dérivés de pyrazolopyrimidines pour application photovoltaïque

Fatiha Bouihi,^{a,b} Mohamed Abarbri,^a François Tran-Van^a, Bruno Schmaltz^a, Mohamed Akssira^b

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E). EA 6299.

Université de Tours, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

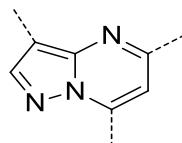
^b Laboratoire de Chimie Physique et Chimie Bio-organique, Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II de Casablanca, BP 146 Yasmina, 28800 Mohammedia, Maroc

fatiha.bouihi@gmail.com

La raréfaction des ressources primaires d'énergies et le réchauffement de la planète par effet de serre sont à l'origine des problèmes énergétiques et environnementaux largement reconnus à travers le monde. Afin de remédier à ces problèmes, il est nécessaire d'agir autant sur le développement des sources d'énergie renouvelables que sur la modération des ressources énergétiques [1].

Parmi les sources d'énergies renouvelables, le soleil apparaît comme une énergie inépuisable et utiliser l'effet photovoltaïque est un choix judicieux. Afin de prévoir le recyclage des cellules solaires, il est intéressant de travailler avec de matériaux organiques pouvant être récupérer une fois la cellule en fin de vie. Il est donc toujours important de trouver des matériaux organiques pouvant être utilisés dans ces cellules solaires et permettant de répondre à des enjeux de prix et de performances. Par exemple, notre laboratoire a développé depuis plusieurs années des matériaux pouvant être utilisés comme transporteurs de trous dans des technologies solaires hybrides [2,3].

Dans cette communication, nous décrirons la synthèse de nouveaux systèmes conjugués donneurs dérivés de pyrazolopyrimidines. Cette nouvelle unité conjuguée permet de fonctionnaliser sur trois positions distinctes, de façon simple, et offre toute une palette de paramètres à étudier afin de pouvoir ajuster les propriétés thermiques et électroniques des matériaux finaux. Des verres moléculaires à cœur pyrazolopyrimidines ont ainsi été préparés et caractérisés afin d'être utilisés en tant que matériaux transporteur de trous.



pyrazolopyrimidine

Figure 1 : Hétérocycle de base pour la synthèse de nouveaux systèmes π -conjugués

Références

- [1] Technology Roadmap, Solar Photovoltaic Energy, International Energy Agency (IEA), Edition 2014.
- [2] R. Nakar, A-N. Cho, N. Berton, J. Faure-Vincent, F. Tran-Van, N-G. Park, B. Schmaltz, *Chemical Paper*, 2018, 72 (7), 1779-1787.
- [3] N. Berton, R. Nakar, B. Schmaltz, *Synthetic Metals*, 2019, 252, 91-106.

Interaction of conducting polymers with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption

Jaroslav Stejskal*, Miroslava Trchová

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

*stejskal@imc.cas.cz

Conducting polymers, such as polyaniline and polypyrrole, have frequently been studied in the literature due to ease of preparation and high application potential [1]. These polymers have been observed to interact with organic dyes due to the similarity in the conjugated molecular structure of both moieties (Fig. 1). The interaction manifests itself in three fundamental directions that have been so far treated separately. The first is represented by the conductivity enhancement and morphology control when using dyes as templates in the polymer preparation [2]. The adsorption of dyes on conducting polymers is the second field oriented at the water-pollution treatment [3]. The last application does not require the presence of conductivity which, on the other hand, is a key parameter of conducting polymers. The future design of advanced adsorbents, however, has to exploit both the conductivity and electroactivity in the control of pollutant adsorption or degradation. For this reason, all these interactions and their practical impact are considered in the present contribution.

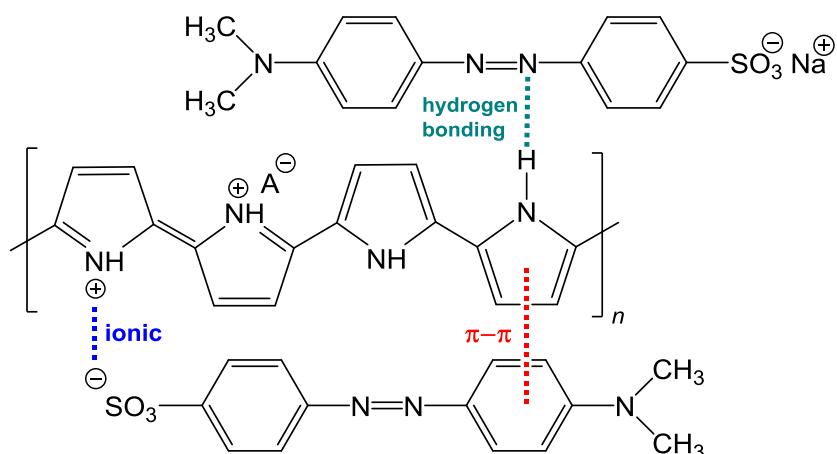


Figure 1 – Possible interactions of polypyrrole with methyl orange dye.

Acknowledgment. The support of the Czech Science Foundation (19-04859S) is acknowledged.

References

- [1] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* **35** (2010) 1420–1481.
- [2] J. Stejskal, M. Trchová, *Chem. Pap.* **72** (2017) 1563–1595.
- [3] M.M. Ayad, W.A. Amer, S. Zaghlol, I.M. Minisy, P. Bober, J. Stejskal, *Chem. Pap.* **72** (2018) 1605–1618.

Raman spectroscopic study of polypyrrole nanotubes

Miroslava Trchová,* Patrycja Bober, Jaroslava Stejskal

Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic

162 06 Prague 6, Czech Republic

* trchova@imc.cas.cz

Polypyrrole nanotubes were prepared by the oxidation of pyrrole with iron(III) chloride in the presence of a structure-guiding agent, methyl orange. The reactant concentrations were varied in order to obtain the product with the highest conductivity. FTIR and Raman spectroscopies prove that methyl orange is strongly attached to polypyrrole, and "insertion" mechanism is suggested to explain the resistance towards the deprotonation of nanotubes. Raman spectra excited with 785 nm excitation laser confirm the same mechanism of protonation in nanoglobular and nanotubular polypyrrole [1,2].

The apparent paradox when a dye contribution to spectra is absent with 785 nm excitation line and present with shorter wavelengths is explained by the resonance character of the Raman scattering which allows to separate the contributions from the polypyrrole surface and from the bulk [3].

Nanoglobular morphology was exclusively produced instead of nanotubes when ethyl orange was used. The reason for the observed phenomena seems to be in the different ability of individual dyes to produce a template for nanotubular growth of polypyrrole.

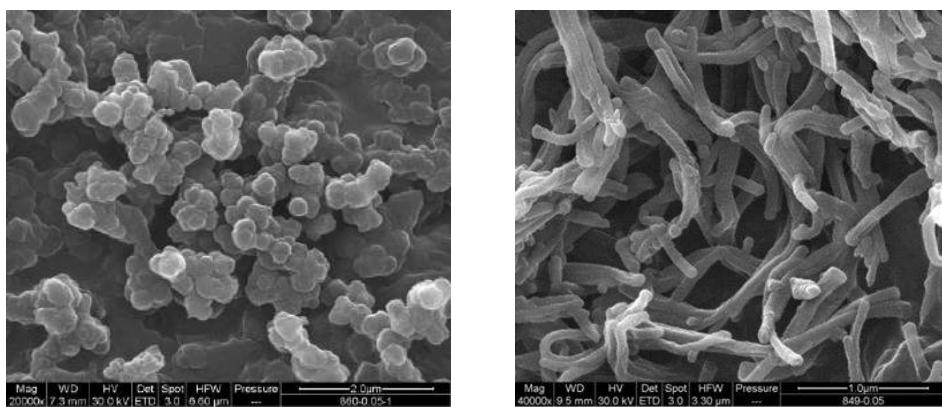


Figure 1 – The oxidation of pyrrole with iron(III) chloride yields polypyrrole hydrochloride (left).

Methyl orange dye was recognized as a structure-guiding template leading to polypyrrole nanotubes (right).

Acknowledgment. The financial support of the Czech Science Foundation (17-04109S) is gratefully acknowledged.

References

- [1] I. Sapurina, Y. Li, E. Watzlová, P. Bober, M. Trchová, Z. Morávková, J. Stejskal, *Polymer* **113** (2017) 247–258.
- [2] Y. Li, P. Bober, M. Trchová, J. Stejskal, *J. Mater. Chem. C* **5** (2017) 4236–4245.
- [3] M. Trchová, J. Stejskal, *J. Phys. Chem. A* **122** (2018) 9298–9306.

N-methylarylamine-based electron-donors for organic solar cells: properties and processing dependence

José María Andrés Castán,^{1,*} Pablo Simón Marqués,¹ Lukasz Baisinger,² Ivan Ramirez,³ Karl Leo,² Karsten Walzer,³ Clément Cabanetos,¹ Philippe Blanchard¹

¹ MOLTECH-Anjou, UMR 6200, CNRS, UNIV Angers, 2 bd Lavoisier, 49045 ANGERS Cedex, France

² Dresden Integrated Center for Applied Physics and Photonic Materials (IAPP) Nöthnitzer Str. 61
01187 Dresden, Germany

³ Heliatek GmbH, Treidlerstraße 3, 01139 Dresden, Germany

* josemaria.andrescastan@univ-angers.fr

Arylamine based linear D-π-A push-pull molecules have been widely used as electron-donor materials due to their high absorption in the visible spectrum, ease of synthesis, high versatility and relatively good hole transport properties.[1] Subtle modifications can indeed deeply affect their optical, electrochemical, self assembling and therefore photovoltaic properties.[2,3] Herein, two different electron rich arylamine blocks namely *N*-methyl-*N*-phenylthiophen-2-amine (MPTA) and *N*-methyl-*N*-(*p*-tolyl)thiophen-2-amine (MTTA) were combined with various π-conjugated connectors (π) and electron deficient moieties (A), affording a new series of compounds with complementary electrochemical and optical properties.

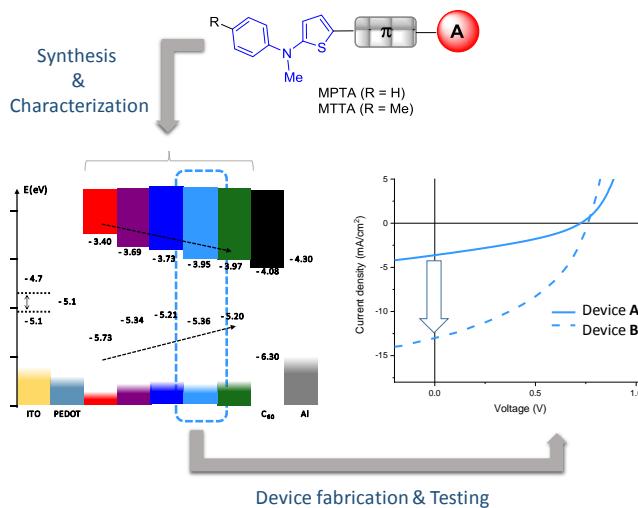


Figure 1. Electrochemical properties (left) and processing dependence in OPV (right) for MPTA and MTTA donors.

As a further step, organic solar cells were prepared achieving promising power conversion efficiencies. Moreover, this study also emphasized a considerable processing dependence of such materials since the efficiencies from nearly 0% were enhanced to more than 4.3% by adjusting the architecture and deposition processes.

References

- [1] Y. Jiang, C. Cabanetos, M. Allain, P. Liu, J. Roncali. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, 3, 5145-5151
- [2] Q. Burlingame, C. Coburn, X. Che, A. Panda, Y. Qu, S.R. Forrest. *Nature*, **2018**, 554, 77-80
- [3] F. Baert, C. Cabanetos, M. Allain, V. Silvestre, P. Leriche, P. Blanchard. *Org. Lett.*, **2016**, 18 (7), 1582-1585

Plasmonic patch nanoantennas associated with ferrocene-based molecular diodes via click chemistry

C. Reynaud¹, D. Brunel³, V. Jangid², D. Duché¹, O. Margeat², J. Ackermann², J. Le Rouzo¹, D. Gigmes³, C. Lebouin⁴, R-M. Sauvage, G. Berginc, F. Dumur³, J-J. Simon¹, and L. Escoubas¹

¹ Aix Marseille Univ, Univ Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille, France

² Aix Marseille Univ, CNRS, Cinam, Marseille, France

³ Aix Marseille Univ, CNRS, Institut de Chimie Radicalaire, UMR7273, F-13397 Marseille (France)

⁴ Aix-Marseille Univ, CNRS, MADIREL, Marseille, France

⁵ DGA/DS/MRIS, 75015 Paris, France

⁶ Thales Optronics, Elancourt, France

david.DUCHE@univ-amu.fr

Bailey [1] proposed that a nanoscale antenna coupled with a rectifier could harvest electromagnetic waves from the visible to the infrared region. In rectennas, the principle of photo-conversion is not based on the use of semi-conducting materials exhibiting a band gap but mainly depends on the antenna geometry.

We study and develop a new rectenna architecture working at optical frequencies for energy harvesting and photo-detection applications. It is composed of silver nano-cubes deposited on a monolayer of active organic molecules self assembled over a gold metal film. This peculiar configuration represents a technological breakthrough as it gives the opportunity to integrate electronically active molecules in a resonant optical nano-cavity. Self assembled monolayer of ferrocene-based molecules have been extensively studied during the past decade and have already proven current rectification capabilities with measured rectification ratio $R = J(\frac{| -1V |}{| +1V |})$ above 10^3 . [2] Beside plasmonic patch

nanoantennas based on colloidal metallic nanoparticles such as silver nanocubes are known to exhibit quasi total absorption of light at a given wavelength related to the size, shape, and material of the nanoparticles. First, we demonstrate that SAMs can be especially convenient to create nanopatch antennas based on silver nanocubes for two main reasons : i) they offer a very thin control of the nanogap which enhances the reproducibility of samples and ii) they allow for downsizing of these gaps below the usual 3 nm limit imposed by the silver nanocube polymer surfactant, which triggers nonlocal effects that are now easier to study experimentally [3]. Then, from our knowledge, only few studies have been devoted to the integration of molecular rectifiers in opto-electronic devices. Especially, the possibility to anchor the molecular rectifier onto two electrodes while controlling the rectifier orientation has only been scarcely investigated. We synthetized and self-assembled dithiolated ferrocene-based molecules to be integrated in nanogaps. The control of the molecular orientation has been obtained by developing a two-step process based on click chemistry.

Références :

- [1] R. L. Bailey, J. Eng. Power, vol. 94, no. 2, p. 73, (1972)
- [2] L. Yuan, R. Breuer, L. Jiang, M. Schmittel, and C. A. Nijhuis, *Nano Lett.*, vol. 15, no. 8, pp. 5506–5512, (2015).
- [3] C.A. Reynaud, D. Duché, J. Le Rouzo, A. Nasser, L. Nony, F. Pourcin, O. Margeat, J. Ackermann, G. Berginc, C. A. Nijhuis, L. Escoubas , J.-J. Simon, *Adv. Opt. Mater.* 6,23 ,2018

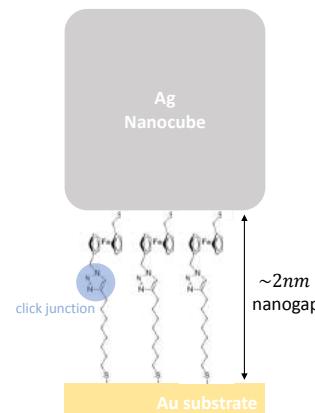


Fig 1 : Nanocube assembly via clickable ferrocene-based

First evidences of the flexoelectric responses of PEDOT-PSS polymers

Maria SAADEH^a, Pierre FRERE^a, Benoit GIFFARD^b

^a Université d'Angers, CNRS UMR 6200, Laboratoire MOLTECH-Anjou, 2 bd Lavoisier, 49045 Angers cedex, France

^b Université de Nantes, Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes IETR UMR CNRS 6164 Site Université de Nantes 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France

Contact@: maria.saadeh@etud.univ-angers.fr

Abstract:

The project concerns the field of electroactive polymer films intended to ensure a mechanical to electrical energy conversion. The transduction mechanism considered is the flexoelectric effect, which corresponds to the appearance of an electric polarization induced by a deformation gradient (equal to the curvature). This effect that is different from piezoelectricity is present in all the dielectric (insulator) solids [1]. However, a recent study [2] about flexoelectric effect in oxide thin films revealed a three orders of magnitude enhancement of the effective flexoelectric coefficient accompanied by a large increase in the dielectric constant, after the insulating oxide has been reduced to a semi-conducting sample. Thus, the main objective of the present study is to explore the flexoelectric responses of organic (semi)-conductor films. As a first step films of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene- poly (styrene sulfonate) (PEDOT-PSS) have been studied. PEDOT-PSS is a classical conducting polymer used in the elaboration of optoelectronic devices [3].

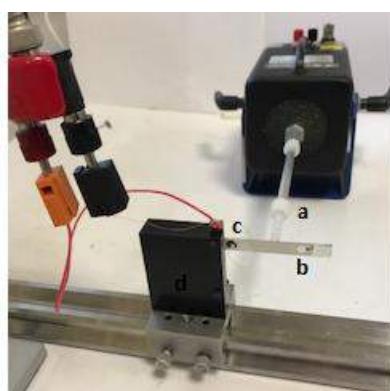


FIG. 1. Schematic of the lab experimental setup: a. vibrator, b. stainless steel substrate, c. film with Al top electrode and metallic wire, d. sample holder.

In this way, various commercially available PEDOT-PSS polymer solutions have been deposited by drop casting on stainless steel substrates with different volumes leading to varied polymer thicknesses (μm range). Polymer films were covered with aluminum top electrodes up to 100 nm in thickness using a metal evaporator and the complex permittivity and conductivity were measured to possibly establish a correlation with the flexoelectric coefficient. This latter has been obtained by current output and deflections measurements of bending cantilever-shaped samples using the lab setup showed in fig.1.

1. Merupo, V.I., et al., Flexoelectric response in soft polyurethane films and their use for large curvature sensing. *Journal of Applied Physics*, 2017. **122**(14): p. 144101.
2. J. Narvaez, F. Vasquez-Sancho, and G. Catalan, Enhanced flexoelectric-like response in oxide semiconductors. *Nature*, Sep. 2016. **538**: p. 219.
3. Kirchmeyer, S. and K. Reuter, Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 2005. **15**(21): p. 2077-2088.

Laboratoire sur disque pour la surveillance *in situ* de la qualité des eaux de surface par biocapteurs à algues et capteurs physico-chimiques

Isabelle Séguy¹, Eléna Bedel Pereira¹, Véronique Bardinal¹, Jérôme Launay¹, Pierre Temple-Boyer¹, Claude Durrieu², Louis Renaud³, Jean-François Chateaux³, Maxime Valay⁴, Olivier Margeat⁵, Jörg Ackermann⁵, Christine Videlot – Ackermann⁵

¹*Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS, UPR8001), 7 avenue du Colonel Roche, BP 54200, 31031 Toulouse Cedex 4, France*

²*Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels Anthropisés (LEHNA, UMR5023), 3 rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France*

³*Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL, UMR5270), 43 boulevard du 11 novembre 1918, bâtiment 203 Brillouin, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

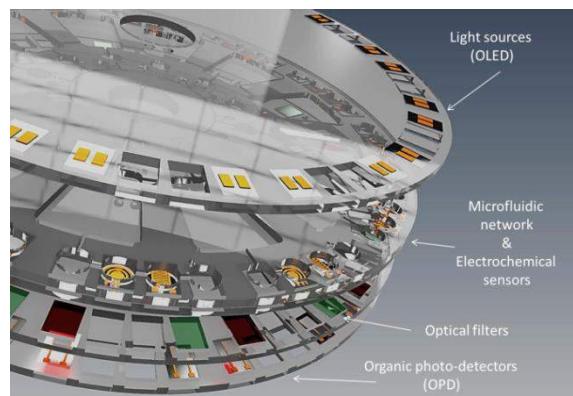
⁴*OrigaLys ElectroChem SAS, Les Verchères 2, 62A Avenue de l'Europe, 69140 Rillieux-la-Pape, France.*

⁵*Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM, UMR7325), 163 avenue de Luminy, Campus Luminy, Case 913, 13288 Marseille Cedex 9, France*

[*iseguy@laas.fr](mailto:iseguy@laas.fr), elena@laas.fr

Les activités anthropiques génèrent un grand nombre de contaminants (métaux lourds, biphenyles polychlorés (PCB), pesticides, médicaments, etc.) qui ont un impact direct sur la biodiversité, la qualité des ressources et, in fine, la santé des populations. Les technologies existantes de surveillance de la qualité de l'eau sont coûteuses, non intégrées, et nécessitent des manipulations humaines de la source d'eau au laboratoire entraînant un manque de représentativité et de fiabilité (lié au délai entre collectes et analyses) des résultats obtenus. Dans ce contexte, la surveillance des effets de la pollution chimique à l'aide d'outils biologiques associés à des réseaux de systèmes fluidiques intégrés appropriés constitue une approche très prometteuse.

Le « Lab-On-a-Disc », LOD, présenté intègre un réseau de différents types de capteurs et de biocapteurs à cellules algales dont le système de transduction est adapté pour l'aide au diagnostic *in-situ* rapide de la pollution de l'eau de surface. Son architecture consiste en un empilement de différents disques, chacun assurant des fonctions propres, avec une organisation de puits de mesure et de capteurs en couronne. Le disque supérieur intègre des OLED émettant sur différentes plages spectrales. Le disque central comporte le réseau micro-fluidique de manipulation des échantillons et suspensions d'algues. Il comprend de plus les capteurs électrochimiques (O_2 , pH, nitrates) et physiques (conductivité). Les deux disques inférieurs intègrent respectivement les filtres optiques et les OPD pour les mesures de fluorescence et d'absorption du milieu (turbidité). Ces transducteurs optiques permettront la détection de la fluorescence directe, émise par les chlorophylles, ou indirecte, suite à la transformation d'un substrat chromophore par une activité enzymatique.



Ce LOD constitue un système d'alerte *in situ*, très adapté aux gestionnaires du milieu aquatique, en renseignant sur la présence de contaminants dangereux pour la pérennité des écosystèmes et / ou la santé humaine.

Investigation of electronic property for bilayer large area molecular junctions

Mingyang Liu, Cecile Huez, Quyen Van Nguyen, Pascal Martin, Jean-Christophe Lacroix*
*Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cite, ITODYS, UMR 7086 CNRS,
 NanoElectroChemistry Group, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France*
 * lacroix@univ-paris-diderot.fr

Bilayer systems which combine two components are one of the most common system in science, from the lipid bilayer in biology¹ to the p-n junctions of modern electronic devices². In previous works, several kinds of single layer junctions have been studied by our group³. In general, the used molecules in single molecular junctions can be classified as electronic donor or acceptor by their frontier orbitals energy level. Based on that, we report here several bilayer molecular junctions incorporating different electron donor and acceptor moieties.

In this communication, several interesting phenomena will be shown and discussed 1) Compared with single component junctions, bilayer junctions show most of the time less current density (for equal thickness devices) 2) Bilayer systems makes it possible to generate rectifiers with high rectification ratio. 3) When the order of the layers are reversed in the device, the polarity of the rectification can be changed as well; 3) VIO/Co(tpy)₂ bilayer system, where VIO is based on viologens units while Co(tpy)₂ is a cobalt complex, shows a very interesting asymmetric JV curve which is not observed in VIO nor Co(tpy)₂ single layer junctions.

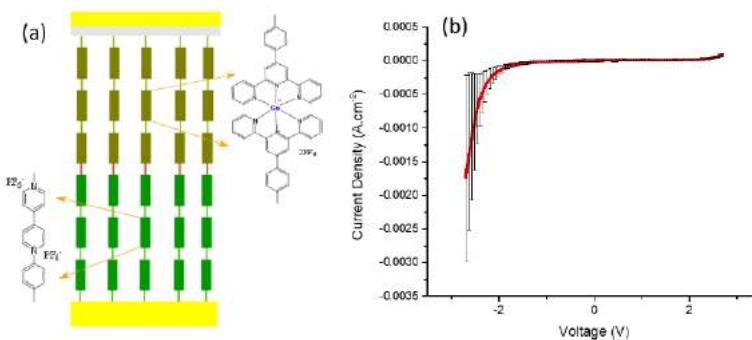


Figure (a) Scheme of bilayer devices and (b) representative JV curve based on VIO-C16nm/Co(tpy)26nm when the potential is applied on the bottom electrode

In the bilayer stack structure, the interface between the two layers contribute to the different electronic properties of the junctions and mechanism behind it will be clarified by changing the thickness of bilayer and combination of different donor-acceptor in the further work.

Références

- [1] Goodsell, D. S. In *Bionanotechnology*; John Wiley & Sons, Inc.: 2004.
- [2] Köhler, A.; Bässler, H. In *Electronic Processes in Organic Semiconductors*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2015.
- [3] Nguyen, Q. V., Martin, P., Frath, D., Della Rocca, M. L., Lafosset, F., Barraud, C., Lafarge, P., Mukundan, V., James, D., McCreery, R. L., Lacroix, J.-C., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11913–11922.

Charge Transport through Magnetic and Electro-Active Self-assembled Monolayers of Polyoxometalates

M. Laurans,^a K. Dalla Francesca,^a F. Volatron,^a S. Lenfant,^b D. Guerin,^b M. Stuckart,^c A. Proust,^a P. Kögerler,^c D. Vuillaume^b

^a Sorbonne Université, CNRS, IPCM, 4 Place Jussieu, Paris, France.

^b IEMN, CNRS, Lille Univ., Av. Poincaré, Villeneuve d'Ascq, France.

^c Peter Grünberg Institute & RWTH Aachen University, Aachen, Germany.

* Email : dominique.vuillaume@iemn.fr

Polyoxometalates (POMs) are nano-scaled molecular oxides endowed with a remarkable structural diversity and outstanding magnetic and/or redox properties. This makes them fascinating electro-active molecules to be integrated in functional materials such as multi-level non-volatile memories or other nano-electronic and spintronics devices.[1,2] Yet the shaping of POM layers onto electrodes is still a sticking point, albeit essential to improve the control on the POMs/electrode interface and hence the ultimate electrical properties. We have developed several routes to the deposition of POMs: by electrostatic deposition of POMs ($[H_7P_8W_{48}O_{184}]^{33-}$) onto a preformed SAM on Au[5] or by direct covalent grafting of POM hybrids ($[PM_{11}O_{39}\{Sn(C_6H_4)C\equiv C(C_6H_4)N_2\}]^{33-}$ (M = Mo, W)) onto n-Si(100)[3], which gives compact monolayers. We will present them together with the transport properties of the resulting molecular junctions,[4,5] assessed at several scale-lengths by Hg drop contact and conducting-AFM on monolayers and nanodot-molecule-junctions.[6,7] Similarly, we probed the energies of $[Co_9(OH)_3(H_2O)_6(H_2NC_6H_4AsO_3)_2(P_2W_{15}O_{56})_3]^{25-}$ frontier molecular orbitals (a magnetically functionalized POM) in the Au surface-bound state, which was found to directly correlate with cyclic voltammetry data in aqueous solution, indicating a weak molecule-electrode electronic coupling, prone for further exploitation of its magnetic properties in spintronics devices.[8]

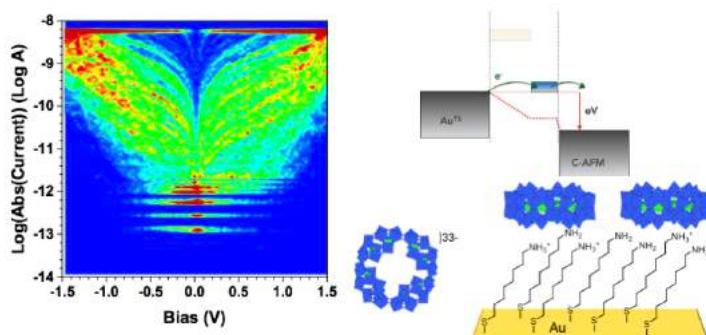


Figure 1. Typical C-AFM current-voltage 2D histogram, energy level diagram and scheme of the POMs self-assembled on alkylaminethiol functionalized Au surface.

Références

- [1] Chen, X. L. et al., *Adv. Mater.* 2018, 30 (3), 1703950.
- [2] Tanaka, H. et al., *Nature Communications* 2018, 9, 2693.
- [3] Volatron, F. et al., *J. Mater. Chem. C* 2015, 3 (24), 6266-6275.
- [4] Laurans, M. et al., *Nanoscale* 2018, 10, 17156-17165.
- [5] Dalla Francesca, K. et al., *Nanoscale* 2019, 11, 1863-1878.
- [6] Smaali, K. et al. *ACS Nano* 2012, 6, 4639–4647.
- [7] Clément, N. et al., *Small* 2011, 7, 2607–2613.
- [8] Yi, X. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 14501–14510.

08:45-9:30

T2 - Biniek Laure

Key role of structural order and in-plane alignment on optical and charge transport properties of organic (semi)-conductors

9:30-9:50

T2 - Vuillaume Dominique

Conductivité thermique de films minces organiques: une étude comparative par SThM

9:50-10:10

T2 - Sun Xiaonan

1D Double Wires and 2D Mobile grids: Co/Bipyridine coordination networks at the solid/liquid interface



10:10-10:40

Pause café

10:40-11:00

T2 - Untilova Viktoriia

Tuning the charge conductivity and thermoelectric properties of oriented F4TCNQ-P3HT films by controlled dopant intercalation

11:00-11:20

T2 - Derouich Sarra

Plasmon induced electrografting of Pi-conjugated materials

11:20-11:40

T2 - Dalla Francesca Kevin

Multi-terminal architecture for large area molecular junctions

11:40-12:00

T2 - Guerboukha Mohamed-Amine

Fonctionnalisation du Ge par des monocouches auto-assemblées : application aux nanodiélectriques



12:00-14:15

Déjeuner



15:00-19:00

Rendez-vous à l'office de tourisme / Hôtel de ville à 15:00
Excursions touristiques : Visite guidée des Boves, Montée au Beffroi, Visite des places et Dégustations



20:00

Repas de gala

Key role of structural order and in-plane alignment on optical and charge transport properties of organic (semi)-conductors

Laure Biniek

Institut Charles Sadron (UPR 22), Université de Strasbourg-CNRS, France

* laure.biniek@ics-cnrs.unistra.fr

This presentation focuses on recent advances in growth control and oriented crystallization of (semi)-conducting materials for organic electronic applications. The performance and lifetime of organic electronic devices are critically dependent on the morphology of the active layers and structural order of the materials. For instance both molecular and crystalline orientations of polymer semiconductors determine optical and charge transport properties in thin films since these properties are by essence highly anisotropic.

Particular emphasis will be given to the progress made in high-temperature rubbing of conjugated polymers and molecular systems films. This effective large scale alignment method can orient a large palette of semiconductors with *n*- or *p*-type character without the use of alignment substrate.¹ High degrees of crystallinity and in-plane alignment can be obtained which provide well-defined electron diffraction patterns essential for structure refinement. The concurrent roles of the polymer molecular weight distribution and the rubbing temperature (T_R) on the in-plane orientation have been rationalized for P3HT and PBT_{TTT}.^{2a} Correlations are drawn between nanomorphology/crystallinity on one side and charge transport and optical properties on the other side. It is shown that the exciton bandwidth in P3HT crystals is determined by the length of the average planarized chain segments in the crystals. The high alignment and crystallinity observed for $T_R > 200$ °C cannot translate to high hole mobilities parallel to the rubbing because of the adverse effect of amorphous interlamellar zones interrupting charge transport between crystalline lamellae of semi-crystalline P3HT.^{2b} As opposite, hole mobilities along the polymer chains of rubbed PTB7 films are observed to be 6 times higher than the non-rubbed films.³ This is due to the smectic-like character of this alternated donor-acceptor copolymer. Interestingly high-Tr rubbing and post annealing process of PTB7 provide well-defined electron diffraction pattern. Combined with DFT calculation, this helps refining the structure and the chain conformation of this benchmark electron donor polymer for OPV.

In a second part of this presentation, we show that soft doping of aligned P3HT yields highly oriented conducting polymer films with anisotropic charges and thermal conductivities. The thermoelectric properties are enhanced along the rubbing direction. The unique in-plane orientation in such conducting polymer films helps rationalizing the mechanism of redox doping.⁴

Références

1. M. Brinkmann et al. Macromolecular Rapid. Comm. 2014, 35, 9.
2. a) L. Biniek et al. Macromolecules 2014, 47, 3871. b) A. Hamidi-Sakr et al. Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 408.
3. L. Biniek et al. Adv. Electron. Mater. 2018, 1700480
4. A. Hamidi-Sakr et al. Adv. Funct. Mater. 2017, 1700173. [1] X. XXXX, X. XXX, X. XXXX, *Journal of SPIC contributions* **123** (2017) 123-142

Conductivité thermique de films minces organiques: une étude comparative par SThM

M. Gueye¹, O. Bardagot², Y. Geerts³, R. Demadrille², A. Carella⁴, D. Vuillaume¹ et S. Lenfant¹.

¹ IEMN, CNRS, Univ. Lille, Villeneuve d'Ascq; ² Univ. Grenoble Alpes, CEA, CNRS, IRIG, SyMMES, Grenoble; ³ ULB, Bruxelles; ⁴ CEA-LITEN, Grenoble.

E-mail : dominique.vuillaume@iemn.fr

Les conductivités thermiques (κ) locales (quelques dizaines de nanomètres) de différents films minces organiques sont étudiées par microscopie champ proche thermique (SThM : scanning thermal microscope) en utilisant deux méthodes : 3ω -SThM¹ et null-point SThM (NP-SThM)². Dans le cas de films minces d'oligomères de benzothieno-benzothiophène (BTBT et C8-BTBT-C8) déposées en solution, l'imagerie par 3ω -SThM (Fig. 1) par référence au substrat de SiO_2 indique que $\kappa(\text{C8-BTBT-C8}) < \kappa(\text{BTBT})$, \approx facteur 3. L'étude est étendue à deux polymères, le PEDOT:OTf et un polymère de type-n, P(FBDOPV-F-C₈) - noté OB100. Par NP-SThM, on mesure la différence de tension aux bornes de la pointe SThM en contact (V_c) et hors contact (V_{nc}) lors d'une courbe approche-retrait. L'extrapolation des courbes $V_{nc}-V_c$ vs. V_c (Fig. 2) donne la température en surface du film, T_s , puisque la tension $V_s = V_c$ (à $V_{nc}-V_c=0$) est proportionnelle à la résistance de la pointe SThM (calibrée en température). κ est proportionnelle à $e/(T_s-T_{amb})$, cf. tableau, e l'épaisseur du film. Une détermination quantitative plus précise de κ demande une analyse plus complète (en cours). Toutefois, on confirme le résultat de la méthode 3ω -SThM que $\kappa(\text{C8-BTBT-C8}) < \kappa(\text{BTBT})$. Le PEDOT:OTf montre une conductivité thermique plus faible, ce qui, combiné à sa très grande conductivité électrique (5000 S/cm)³ confirme son attrait pour les applications thermoélectriques.

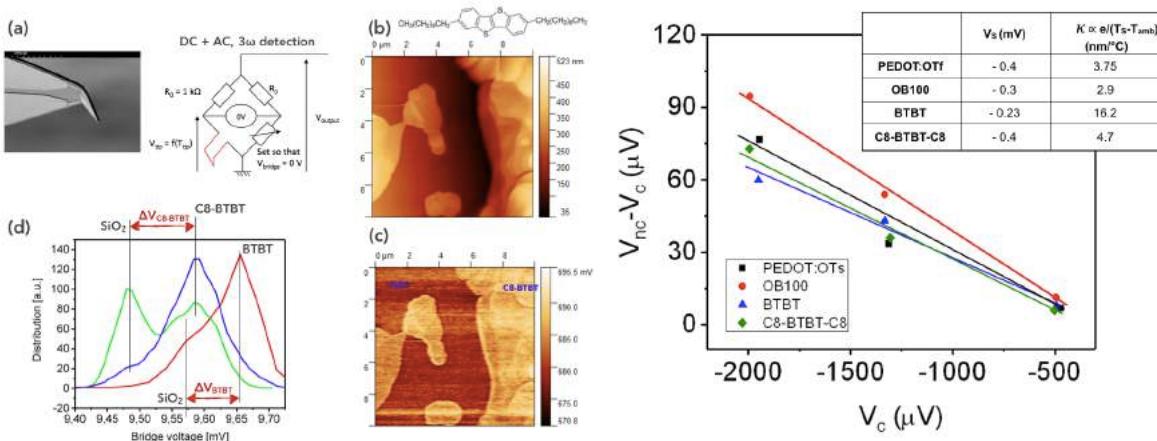


Fig. 1. (a) Pointe SThM, principe de la mesure.
(b) Images AFM (topo) et (c) image SThM (V_{tip}) d'un film de C8-BTBT-C8 sur SiO_2 (référence). (d) Histogrammes de V_{tip} . Plus l'écart des pics SiO_2 - organique est important, plus κ est faible.

Fig. 2. NP-SThM. Courbes $V_{nc}-V_c$ vs. V_c pour 4 films organiques et estimation des conductivités thermiques relatives

[1] Bodzenta, J. et al., Rev. Sci. Instrument. **2013**, 84, 093702

[2] Kim, K. et al. ACS Nano **2011**, 5, 8700–8709.

[3] Gueye, M. N. et al. Chem. Mater. **2016**, 28, 3462–3468.

Etude supportée par le projet ANR "Harvesters"

1D Double Wires and 2D Mobile grids: Co/Bipyridine coordination networks at the solid/liquid interface

X. Sun^{1*}, X. Yao¹, F. Lafolet¹, G. Lemercier², J. C. Lacroix¹

¹ Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, UMR 7086 CNRS, Paris, France

² Université Reims Champagne-Ardenne, Institut Chimie Moléculaire Reims, Reims, France.

sun.xiaonan@univ-paris-diderot.fr

Series of molecules with bipyridine terminal unit bearing a central bridge (bpy-X-bpy) can adapt a cis-to-trans isomerization which can generate various self-assembled architectures and have been successfully observed by Scanning Tunneling Microscopy(STM) at the solid/liquid interface ^{1, 2}. Introduction of Co²⁺ ions on these assemblies generates an in situ chemical reaction between the terminal bipyridine groups from the ditopic ligands and Co²⁺ ions. Large monodomains of 1D double wires are formed by Co²⁺/ligand coordination, with polymer lengths of more than 150 nm. The polymers are organized in parallel 8 nm apart, the voids between two wires being occupied by solvent molecules. Non-linear two dimensional (2D) grids, showing high surface mobility, co-exist with the wires. The wires are formed from linear chain motifs where each cobalt center is bonded to two bipyridines. 2D grids are generated from a bifurcation motif where one cobalt bonds to three bipyridines. Surface reconstruction of the grids and of the 1D wires were observed under the STM tip. Analysis of these movements strongly indicates surface reaction at the solid liquid environments ³.

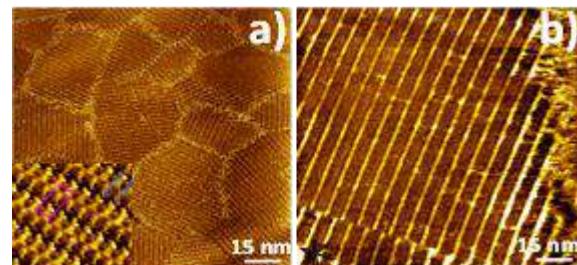


Figure 1 – STM images showing the evolution from bpy-X-bpy self-assemblies to Co-bipyridine coordination polymers.

Références :

- [1] X. Sun, D. Frath, F. Lafolet, J. C. Lacroix (2018) "Supramolecular Networks and Wires Dominated by Intermolecular BiEDOT Interactions", *J. Phys. Chem. C* 122, 22760–22766.
- [2] X. Sun, F. Lafolet, G. Lemercier, F. Maurel, J. C. Lacroix (2017) "Molecular Isomerization and Multiscale Phase Transitions of a Ditopic Ligand on a Surface", *J. Phys. Chem. C* 121, 20925–20930.
- [3] X. Sun, X. L.Yao, D. Frath, F. Lafolet, G. Lemercier, J. C. Lacroix (2019) "1D Double Wires and 2D Mobile grids:Co/Bipyridine coordination networks at the solid/liquid interface" *Just accepted to JPCL*

Tuning the charge conductivity and thermoelectric properties of oriented F4TCNQ-P3HT films by controlled dopant intercalation

Viktoria Untilova^{1*}, Laure Biniek¹, Till Biskup², Martin Brinkmann^{1*}

¹ Université de Strasbourg, CNRS, ICS UPR 22, F-67000 Strasbourg, France

² Institut für Physikalische Chemie, Albertstraße 21, 79104 Freiburg im Breisgau, Germany

* viktoria.untilova@ics-cnrs.unistra.fr

This contribution focuses on the impact of crystallinity, structure and orientation on the doping efficiency and resulting thermoelectric (TE) properties of oriented regioregular poly(3-hexylthiophene) films doped with F4TCNQ.^[1] We use the rubbing temperature (T_R) as a handle to tune the film's structure and investigate by a combination of UV-Vis-NIR spectroscopy, Transmission Electron Microscopy (Electron Diffraction), Electron Spin Resonance (EPR), charge conductivity and thermopower measurements, how the structural variety impacts charge conductivity and TE properties.^[2]

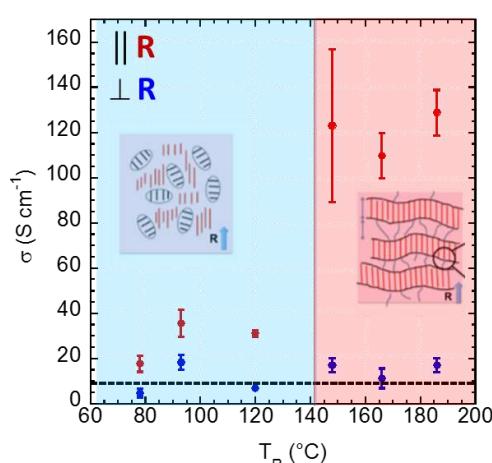


Figure 1: Evolution of the charge conductivity measured along and perpendicular to the rubbing direction R for P3HT films rubbed at different T_R and doped with F₄TCNQ

As a main result, the semi-crystalline structure of aligned P3HT films obtained for $T_R > 144^\circ\text{C}$ shows superior conductivity and TE efficiencies (power factor) as compared to the smectic-like phase ($50^\circ\text{C} \leq T_R \leq 125^\circ\text{C}$) because of both a higher in-plane orientation and a higher doping level.^[3] Electron Diffraction on doped oriented films of the smectic-like and the semi-crystalline phases highlight differences in the intercalation mechanism of F₄TCNQ in the layers of alkyl side chains. We demonstrate the counter-intuitive idea that doping can promote ordering of P3HT backbones along the chain direction within individual π -stacks. Correlations between the order parameter and the anisotropy in charge transport and Seebeck coefficient are revealed. The angular dependence of characteristic polaronic and anionic bands helps quantify the amount

and the orientation distribution of the intercalated dopants. Optimal TE performances are obtained for thin films rubbed at 186°C with conductivities of up to 160 S/cm and power factors of $56 \mu\text{W m}^{-1}\text{ K}^2$ along the rubbing direction versus a few $\mu\text{W m}^{-1}\text{ K}^{-2}$ for non-oriented films.

References

- [1] A. Hamidi-Sakr, L. Biniek, J.-L. Bantignies, D. Maurin, L. Herrmann, N. Leclerc, P. Lévéque, V. Vijayakumar, N. Zimmermann, and M. Brinkmann, *Adv. Funct. Mater.* 1700173 (2017).
- [2] V. Vijayakumar, Y. Zhong, V. Untilova, M. Bahri, L. Herrmann, L. Biniek, N. Leclerc and M. Brinkmann, *Adv. En. Mater.* 1900266 (2019).
- [3] A. Hamidi-Sakr, L. Biniek, S. Fall, M. Brinkmann *Adv. Funct. Mater.* 26, 408–420 (2016).

Plasmon induced electrografting of Pi-conjugated materials

Sarra Gam-Derouich, Pierre Bleateau, Mathieu Bastide , Pascal Martin, Romeo Bonnet, Jean-Christophe Lacroix*

*Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cite, ITODYS, UMR 7086 CNRS,
 NanoElectroChemistry Group, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France*

* lacroix@univ-paris-diderot.fr

Diazonium salts of various Pi-conjugated systems can be easily grafted on surface by electrochemical reduction. This process leads to the deposition of covalently grafted ultrathin films and is usually not triggered by light unless a photosynthesizer is added to the solution.

In the last two years, we have developed an original way to trigger this reaction by light by using plasmon induced electrografting. Briefly when gold Nanoparticles (Nps) are illuminated, localized surface plasmons are generated and their decay can yield to the injection of hot electrons into molecules adsorbed on the NPs. When diazonium salts are close to the NP, plasmon induced diazonium salt reduction occurs and pi-conjugated material can be easily deposited locally of the gold NPs. [1,2]

In this communication, we will show how this process can be confined in between two nanoparticles separated by 30 nm gap and how the size of the nanoparticles affects the thicknesses of the grafted layers. Moreover we will show that these thicknesses depends on the pi-conjugated material grafted on the NPs

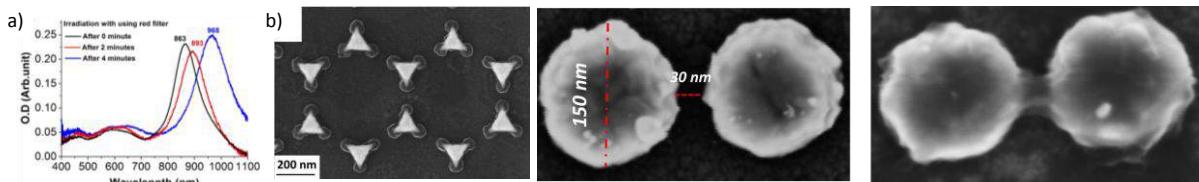


Figure : a) Extinction spectra of Au-triangle NPs after different illumination times in BTB diazonium solution. b) SEM image of Au-triangles after 4 min. illumination showing nanolocalized BTB deposition, center: initial dimer right; Modified dimer after plasmon induced anisotropic growth of BTB in the 30 nm nanogap. Growth is preferentially localized between the AuNPs Isotropic growth is observed around isolated spherical NPs

Références

- [1] **Plasmon-Induced Nanolocalized Reduction of Diazonium Salts** VQ Nguyen, Y Ai, P Martin, JC Lacroix *ACS Omega*, **2017**, 2 (5), 1947-1955
- [2] **Multi-functionalization of lithographically designed gold nanodisks by plasmon-mediated reduction of aryl diazonium salts** Tijunelyte, I., Kherbouche, I., Gam-Derouich, S., Nguyen, M., Lidgi-Guigui, N., de la Chapelle, M. L., ... Manganey, C. and Felidj N. *Nanoscale Horizons*, **2018**, 3(1), 53-57.

Multi-terminal architecture for large area molecular junctions

Kevin Dalla Francesca,^{1,*} Chloé Salhani,¹ Jacko Rastikian,¹ Salvatore Timpa,¹ Clément Barraud,¹ Philippe Lafarge,¹ Pascal Martin,² Jean-Christophe Lacroix,² Maria-Luisa Della Rocca¹

¹ Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ), Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR 7162, CNRS, 10 rue Alice Domon et Léonine Duquet, 75205 Paris Cedex 13, France

² Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYnamique des Systèmes (ITODYS), Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, UMR 7086 CNRS, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France

Kevin.DallaFrancesca@univ-paris-diderot.fr

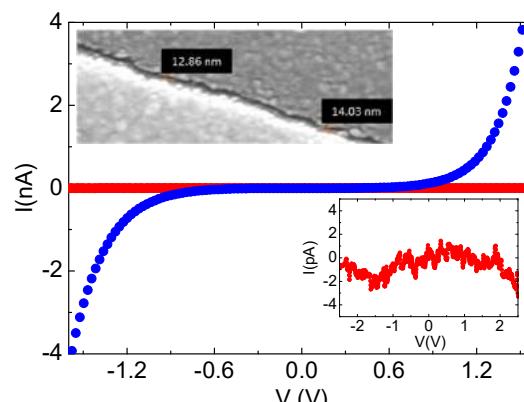
Les jonctions moléculaires à large surface, se composent d'une couche mince moléculaire prise en sandwich entre deux contacts métalliques. Ces couches minces sont actuellement obtenues en géométrie verticale par différentes approches, principalement des monocouches auto-assemblées et des films de Langmuir-Blodgett ^{1, 2}.

Une stratégie alternative basée sur la fonctionnalisation de surface par électro-réduction des sels de diazonium permet la réalisation de couches moléculaires fortement ancrées à la surface de l'électrode³, ce qui a pour résultat d'obtenir des couches plus homogènes et reproductibles. Cette méthode permet d'envisager l'intégration des couches moléculaires ainsi fabriquées dans les technologies CMOS⁴. Cependant, une telle architecture, encapsule les molécules de la couche organique entre les électrodes du bas et du haut, ce qui limite fortement les possibilités de contrôle par électrode de grille ou de stimulation par la lumière de ces molécules.

Pour surmonter ces limitations, nous avons récemment développé une nouvelle architecture de jonction basée sur une géométrie latérale obtenue par une nano-tranchée⁵ avec un rapport d'aspect élevé ($\sim 10^3$) entre deux électrodes métalliques où nous avons réussi à intégrer un film mince moléculaire par greffage électrochimique ($\approx 10\text{-}20\text{ nm}$). Cette géométrie ouvre de nouvelles voies pour l'étude du transport électronique à travers une couche moléculaire, en permettant d'étudier la réponse des couches moléculaires à des excitations externes, tels que champs électrique ou la lumière.

Références

- [1] M. L. Chabinyc et al., J. Am. Chem. Soc. **124** (2002) 11730.
- [2] D. R. Stewart et al., Nano Lett. **4**, (2004) 133.
- [3] R. L. McCreery and A. J. Bergren, Adv. Mater. **21**, (2009) 4303
- [4] J. Ru et al., ACS Appl. Mater. Interfaces **2**, (2010) 3693
- [5] Dayen et al., Nanotechnology 21, 335303 () 2010



Caractéristique électrique des nano-tranchée avant greffage (courbe rouge) et après greffage (courbe bleu). A l'intérieur : Image MEB classique d'une nano-tranchée de largeur $\sim 12\text{-}15\text{ nm}$ (en haut), zoom de la courbe $I(V)$ de la nano-tranchée avant greffage (en bas).

Fonctionnalisation du Ge par des monocouches auto-assemblées : application aux nanodiélectriques

M.A. Guerboukha^{1,*}, V. Gadenne¹, Y. Ksari¹, J. Raimundo², L. Patrone¹

1. Aix Marseille Univ, Université de Toulon, CNRS, IM2NP UMR 7334,
ISEN Yncréa Méditerranée, Maison du Numérique et de l'Innovation, Toulon, France
2. Aix-Marseille Université, CINaM UMR CNRS 7325, case 913, 13288 Marseille, France
* mohamed-amine.guerboukha@im2np.fr

Si le germanium apparaît comme un matériau alternatif prometteur pour remplacer le silicium dans la prochaine génération de transistors à haute mobilité et à haute fréquence, contrairement au dioxyde de silicium, son oxyde n'est ni stable ni de bonne qualité. Ainsi il est nécessaire de trouver d'autres films minces jouant le rôle de passivation et d'isolation du Ge. Dans cette perspective, ce travail propose de réaliser et de caractériser de nouvelles monocouches moléculaires auto-assemblées (SAM) greffées sur Ge pouvant jouer ce rôle avec une application potentielle comme isolants de grille à haute permittivité diélectrique k [1].

Nous avons utilisé des molécules de thiol [2], et des molécules push-pull (PP) à base de bithiophène spécialement synthétisées (figure 1). Grâce à leur dipôle qui peut être aligné par la SAM, il a été démontré que ces chromophores forment des films isolants hautement polarisables avec une constante diélectrique ($k = 7-8$) significativement supérieure à celle du dioxyde de silicium ($k = 3,9$) [1]. Nous présenterons la technique de greffage sans traitement acide, qui réduit la rugosité de la surface. L'évaluation de la bonne organisation des couches est prouvée par ellipsométrie, goniométrie, spectrométrie infrarouge et microscopie (AFM).

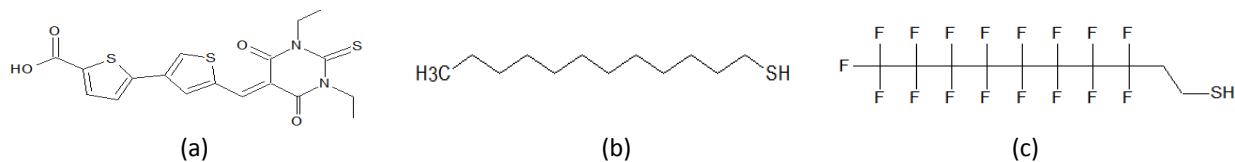


Figure 1: (a) thiol push-pull (PP), (b) dodécanethiol (DOT) et (c) perfluorodécanethiol (FDT).

Avec les SAMs de push-pull, nous avons pu diminuer le courant d'un facteur 10^5 comparé au Ge et 10^4 par rapport à la SAM alkyles (DOT). Les tensions de transition [3] des SAMs push-pull ont été déterminées par des mesures électriques à l'aide de contacts E-GaIn et corrélées avec les analyses spectroscopiques UPS et IPES des niveaux moléculaires. Les analyses XPS démontrent l'élimination de l'oxyde de la surface de Ge par les SAMs. Des travaux ultérieurs porteront sur les multicoches de molécules organiques alignées.

Références

- [1] A. Facchetti *et al*, *Advanced Materials* **17** (2005) 1705
- [2] J. Hohman *et al*, *Chemical Science* **2** (2011) 1334
- [3] X. Lefevre *et al*, *Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 5703-5713

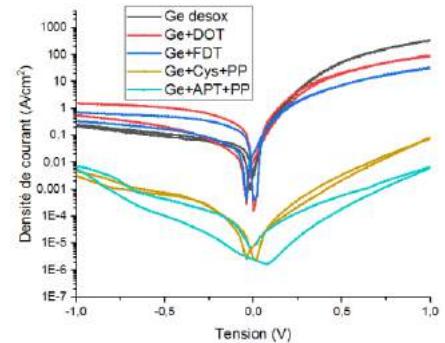


Figure 2 : Densité de courant en fonction de la tension sur Ge et SAMs

- 08:45-09:30 T1 - Leclerc Nicolas**
Polymères semiconducteurs halogénés pour la conversion photovoltaïque
- 09:30-9:50 T1 - Miomandre Fabien**
Graphene functionalization to design metallic nanoparticles/reduced graphene hybrids with electrocatalytic properties
- 9:50-10:10 T1 - Bouit Pierre-Antoine**
Hétérocycles phosphorés à 7 chaînons et systèmes pi-conjugués : Alors on twiste ?
-  **10:10-10:40 Pause café**
- 10:40-11:00 T1 - Dalinot Clement**
Functionalization of the Benzothioxanthene core: Scope and limitations
- 11:00-11:20 T1 - Kreher David**
Dithia[3.3]paracyclophane Core: a Versatile Platform for Fine Triplet State Tuning and Through Space TADF Emission
- 11:20-11:40 T1 - Ledos Nicolas**
Fluorescence-induite par agrégaton : fluorophores organiques et hybrides
- 11:40-12:00 T1 - Lemouchi Cyprien**
Les métallooligomères à base de diketopyrrolopyrrole (DPP), synthèses, leurs propriétés optiques et leur étude en photophysique
-  **12:00-14:15 Déjeuner**

14:15-15:00

T2 - Sini Gjergji

On the Origin of Charge Separation at Donor-Acceptor Interfaces in Organic Solar Cells: Energy Bending versus Energy Disorder

15:00-15:20

T2 - Brinkmann Martin

Impact of competing crystallization processes on the structure of all-conjugated donor-acceptor block copolymers P3HT-b-PNDIT2 in highly oriented thin films

15:20-15:40

T2 - Le Tuan

Les s-tétrazines : Une nouvelle plateforme de catalyse photorédox



15:40-16:10

Pause café

16:10-16:30

T2 - Turek Natalia

High resolution imaging of molecular assemblies on Si(111):B by non-contact AFM and Kelvin probe spectroscopy at low temperature

16:30-16:50

T2 - Yao Xinlei

Conductance of Organometallic Single Molecule Junctions--- Studied by Scanning Tunneling Microscope-Break Junction (STM-bj)

16:50-17:10

T2 - Pigot Corentin

On-surface Synthesis of Aligned Functional Nanoribbons Monitored by Scanning Tunnelling Microscopy and Vibrational Spectroscopy

17:10-17:30

T2 - Hnid Imen

Double functional switching from photochromic molecules on surface

17:30-17:50

T2 - Thomas Louis

Étude par C-AFM de substrats magnétiques fonctionnalisés par des SAMs photo-commutables



17:50-20:00

Session 2: Posters & Exposants



20:30

Dîner



Polymères semiconducteurs halogénés pour la conversion photovoltaïque

Théodore Olla,¹ Narayanaswamy Kamatham,² Olzhas Ibraikulov,³ Stéphanie Ferry,¹ Pablo Durant,¹ Benoît Heinrich,² Thomas Heiser,³ Patrick Lévêque,³ Stéphane Méry,² et Nicolas Leclerc^{1,*}

¹ Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), CNRS, Université de Strasbourg, ECPM, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087, Strasbourg, France

² Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), CNRS, Université de Strasbourg, UMR 7504, 23 rue du Loess, 67034, Strasbourg, France

³ Laboratoire ICube, CNRS, Université de Strasbourg, UMR 7357, 23 rue du Loess, 67037, Strasbourg, France

* leclercn@unistra.fr

Les polymères semi-conducteurs organiques partiellement fluorés ont connu un essor exceptionnel ces dernières années en tant que matériaux donneurs d'électrons utilisés au sein de cellules solaires photovoltaïques organiques.^[1,2] Plusieurs raisons expliquent ce succès, parmi lesquelles on peut citer :

- La capacité des atomes de fluor à imposer une planarisation des squelettes polymères (via des liaisons faibles avec les atomes et hétéroatomes voisins) qui améliore l'empilement des polymères par π -stacking et par là-même, le transport de charge.
- Le caractère électrodéficient du fluor qui stabilise significativement les niveaux énergétiques des orbitales frontières.

Pour des raisons similaires, l'atome de chlore est récemment apparu comme un substitut de choix au fluor dans certaines structures (macro)-moléculaires.^[4] Cependant, son encombrement stérique supérieure et son électronégativité réduite, par rapport au fluor, modulent sensiblement son impact.

Au travers de cette conférence, nous nous proposons de rentrer un peu plus en détail dans les principes architecturaux qui régissent les propriétés des polymères contenant des atomes de Fluor et de Chlore. Nous discuterons en particulier de l'évolution des propriétés structurelles et optoélectroniques de deux familles de polymères semiconducteurs organiques incorporant l'un et/ou l'autre de ces deux halogènes, en fonction de leurs positions et de leurs nombres. Par des travaux complémentaires d'ingénierie moléculaire au niveau des chaînes latérales (notamment via des chaînes innovantes de nature siloxane), nous discuterons également du rôle de ces chaînes latérales sur la solubilisation des polymères, leur orientation sur les substrats ainsi que sur leur miscibilité avec les matériaux de type accepteur d'électrons.

- [1] N. Leclerc, P. Chávez, O. A. Ibraikulov, T. Heiser and P. Lévêque, *Polymers*, **2016**, 8, 11.
[2] O. A. Ibraikulov, B. Heinrich, P. Chávez, I. Bulut, C. Ngov, O. Boyron, N. Brouckaert, S. Swaraj, K. L. Gerasimov, D. A. Ivanov, S. Mery, N. Leclerc, P. Lévêque and T. Heiser, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 12038.
[3] J. Yuan, Y. Zhang, L. Zhou, G. Zhang, H.-L. Yip, T.-K. Lau, X. Lu, C. Zhu, H. Peng, P. A. Johnson, M. Leclerc, Y. Cao, J. Ulanski, Y. Li and Y. Zou, *Joules*, **2019**, 3, 1.
[4] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu and J. Hou, *Adv. Mater.*, **2018**, 1800868.

Graphene functionalization to design metallic nanoparticles-reduced graphene hybrids with electrocatalytic properties.

Fabien Miomandre,^{1,*} Yahdi Bin Rus, Pierre Audebert, Laurent Galmiche, Alexa Courty²

¹ PPSM CNRS, Ecole Normale Supérieure Paris-Saclay, 94235 Cachan

² MONARIS, CNRS, Sorbonne Université, 75005 Paris

*mioman@ens-paris-saclay.fr

Graphene is a two-dimensional highly conjugated material with huge properties but these are difficult to reach due to the difficulty of synthesizing and manipulating it. Thus reduced graphene oxide has become a material of interest due to its large production easiness and good conductivity compared to graphene oxide, allowing its coating on an electrode. However, the lack of oxygenated functions makes its further chemical derivatization difficult.

Tetrazines are small electron deficient aromatic molecules which display among others high reactivity in cycloaddition reactions through inverse demand Diels-Alder mechanism[1]. This property can be used for covalent modification of graphen to introduce organic functions like pyridines in the scheme 1 nearby.

In a further step this functionalized graphene can be easily dispersed in an organic solvent and then coated on an electrode as a thin film (scheme 2).

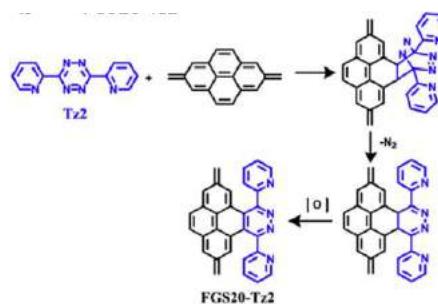
Finally electrochemical reduction of a metallic salt on this modified electrode leads to the formation of nanoparticles embedded in the graphene structure (figure 1). The final nanohybrid material can be used for electrocatalysis taking benefit of both the highly reactive nanoparticles and large surface area of graphene [2].

The role of the chemical functionalization of graphene in the nanoparticle uptake has been investigated as well as the possibility to tune the amount of chemical functions by changing the tetrazine precursor.

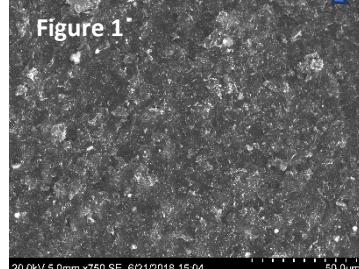
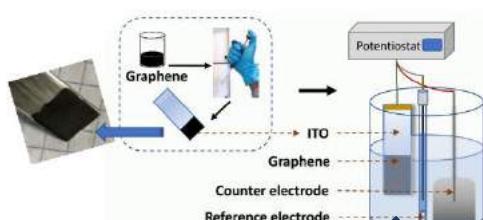
Références

- [1] Y.Li, F. Miomandre, G. Clavier, L. Galmiche, V. Alain-Rizzo, P. Audebet, *ChemElectroChem* **4** (2017) 430

Scheme 1



Scheme 2





**SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et
Technologies des systèmes pi-conjugués**

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

- [2] Y. B. Rus, L. Galmiche, P. Audebert, A. Courty, E. Maisonhaute, and F. Miomandre, *Chem. Select.* **4** (2019) 1298.

Hétérocycles phosphorés à 7 chaînons et systèmes π -conjugués : Alors on twiste ?

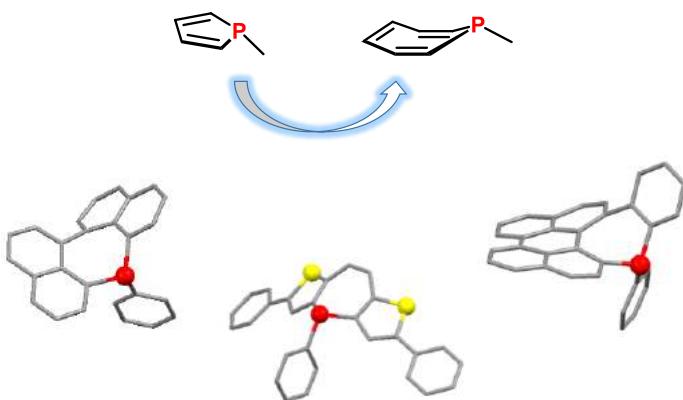
Thomas Delouche,¹ Reka Mokrai,¹ Matthew Duffy,¹ Anabella Mocanu,¹ Emmanuel Jacques,² Denis Tondelier,³ Bernard Geffroy,⁴ Pierre-Antoine Bouit,^{1,*} Muriel Hissler¹

¹ Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, F-35000 Rennes, ² Univ Rennes, CNRS, IETR - UMR 6164, F-35000 Rennes, ³ LPICM, Ecole Polytechnique, CNRS, F-91128 Palaiseau, ⁴ LICSEN, NIMBE ,CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette CEDEX 91191

*pierre-antoine.bouit@univ-rennes1.fr

L'essor des technologies basées sur l'électronique organique (transistors à effet de champs (OFET), diodes électroluminescentes (OLED), cellules solaires, batteries...) s'est accompagné d'un fort développement de la synthèse de composés organiques possédant un système π -étendu.¹ Dans cette perspective, les oligomères et polymères π -conjugués incorporant des hétéroatomes ont reçu une attention toute particulière.² Notre équipe de recherche a montré au cours des dernières années que les hétérocycles insaturés à 5 chaînons contenant un atome de P (« phosphole ») étaient d'excellents candidats pour la préparation d'OLEDs notamment.³

Dans cette communication, nous allons étudier les modifications moléculaires apportées par le remplacement du cycle phosphole par un hétérocycle à 7 chaînon (« phosphepine, voir figure). En particulier, ce cycle non plan induit une distorsion du système π dont nous étudierons l'impact sur les propriétés électroniques. Enfin, la réalisation de dispositifs (OFETs, OLEDs bleus) montrent que ce nouveau synthon π -conjugué possède un brillant avenir dans le domaine de l'électronique organique.⁴



[1] S. Allard, M. Forste, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 4070-4098.

[2] J. Roncali *Chem. Rev.*, **97** (1997), 173–206 ; M. Hissler, P. Dyer, P. W.; R. Réau, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 1-44.

[3] M. P. Duffy, W. Delaunay, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Chem. Soc. Rev.* **45** (2016), 45, 5296-5310; D. Joly, P.-A. Bouit, M. Hissler *J. Mater. Chem. C* **4** (2016), 4, 3686-3698.

[4] T. Delouche, A. Mocanu, T. Roisnel, R. Szűcs, E. Jacques, Z. Benkő, L. Nyulászi, P.-A. Bouit, M. Hissler, *Org. Lett.* **21** (2019), 21, 802-806.

Functionalization of the Benzothioxanthene core: Scope and limitations

Clément Dalinot,^{1*} Pierre Josse,¹ José María Andrés Castán,¹ Pablo Simón Marqués,¹ Philippe Blanchard¹ and Clément Cabanetos¹

¹ MOLTECH-Anjou, UMR CNRS 6200, UNIV Angers, 2 Bd Lavoisier, 49045 Angers, France

* Email de l'auteur correspondant: clement.dalinot@univ-angers.fr

Organic electronics, pipe-dream few decades ago, is now a reality with commercially available Organic light emitting diode based displays (TVs, smartphones), organic based electrochromic devices, organic batteries or organic photovoltaics. Hence, the advent of such research field has generated a craze in the scientific community leading to the synthesis and characterization of various classes of π -conjugated molecular and macromolecular semiconductors. Among them, imide-containing rylene have attracted considerable research attention due to their redox, electron-withdrawing and charge-carrier transport properties, as well as their excellent chemical, thermal, and photochemical stabilities.

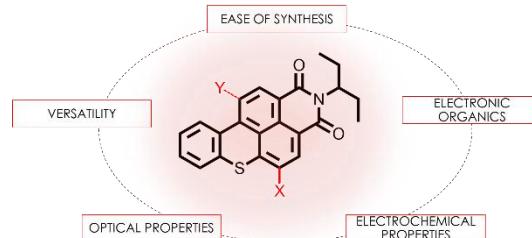
Naphthalene diimide (NDI) and perylene diimide (PDI) can be unequivocally recognized as the most studied imide based building blocks for the preparation of high-performance electron transporting optoelectronic materials. Within these wide-ranging studies, considerable effort has been undertaken to functionalize both the bay positions and the nitrogen atom constituting the imide group (N-positions) to bring solubility, tune the molecular (opto)electronic characteristics, and build extended π -conjugated architectures.

A *contrario*, the N-(alkyl)benzothioxanthene-3,4-dicarboximide (BTXI), a sulfur containing rylene-imide dye, has not triggered such research interest. Among the very scarce publications, the later was exclusively used in bioimaging due to its remarkable fluorescent properties (fluorescence quantum yield of ca 90 % in chloroform solution and 50% in powder). Moreover, from a chemical point of view, the BTXI was solely functionalized on the N-position for post-grafting purpose and/or to increase solubility resulting, once again due to a lack of interest, in limited range of characterizations and applications.

Daring challenge, we have recently initiated a fundamental work to i) fully characterize this unrecognized bloc, ii) functionalize its core at different and specific locations iii) build new π -conjugated functional molecules and iv) evaluate their potential for energy conversion and storage applications.

Références

- [1] Josse, P.; Shi, L.; Daynako, S.; Joly, D.; Labrunie, A.; Dabos-Seignon, S.; Allain, M.; Siegler, B.; Demadrille, R.; Welch, G.; Risko, C.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 761-766





SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

[2] Payne, A.-J.; Rice, N. A.; McAfee, S. M.; Li, S.; Josse, P.; Cabanetos, C.; Risko, C.; Lessard, B. H.; Welch, G. C. *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1, 4906[3] Josse, P.; Coucgon, C.; Blanchard, P.; Cabanetos, C. demande de brevet N/Réf.: MGO/CT/CE – FR 18 60613

Dithia[3.3]paracyclophane Core: a Versatile Platform for Fine Triplet State Tuning and Through Space TADF Emission.

M. Auffray^[a], D. H. Kim^[b], J. U. Kim^[b], F. Bencheikh^{[b][c]}, D. Kreher^[a], Q. Zhang^[d],
A. D'Aléo^[e], J.-C. Ribierre^{[b][c]}, F. Mathevet^[a], C. Adachi^{[b][c]}

[a] Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), UMR 8232, Equipe Chimie des Polymères, 4 place Jussieu, 75005 Paris (France)

[b] Department of Applied Chemistry, Center for Organic Photonics and Electronics Research (OPERA), Kyushu University, 744 Motooka, Nishi Fukuoka 819-0395 (Japan)

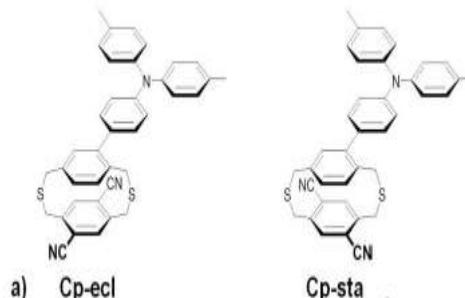
[c] ERATO, Adachi Molecular Exciton Engineering Project, Nishi Fukuoka 819-0395 (Japan)

[d] MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027 (P. R. China)

[e] Aix Marseille Univ., CNRS, CINaM UMR 7325, Campus de Luminy, 13288 Marseille (France)

[f] Center for Quantum Nanoscience, Institute for Basic Science, Seoul 03760 (Republic of Korea)
david.kreher@sorbonne-universite.fr

Since the pioneering work of Tang and VanSlyke^[1] and later on by Friend et al.^[2], fluorescent-based organic light-emitting diodes (OLEDs) have been intensively studied. After the second generation of OLEDs based on phosphorescent materials^[3] recently an alternative approach allowing 100% of IQE in OLEDs has been successfully developed based on metal-free, thermally activated delayed fluorescence (TADF) emitters, leading to the third generation of OLEDs.^[4] The common strategy consists in maintaining a weak electronic communication between Donor and Acceptor groups by a central core, either through an intensely twisted conjugated linker^[5], or a single σ -bond^[6], or via through-space interactions.^[7] In this context, novel TADF isomers using a dithia[3.3]-paracyclophane building block as a versatile 3D platform to promote through-space interactions is presented.^[8] Such a 3D platform allows to bring together the D and A units into close proximity and to probe the effect of their orientation, contact site and distance on their TADF emission properties. This study provides evidence that dithia[3.3]paracyclophane core is a promising platform to control intramolecular through-space interactions and obtain an efficient TADF emission with short RISC lifetimes. In addition, this study demonstrates that this design can tune the energy levels of the triplet states and leads to an upconversion from 3CT to 3LE that promotes faster and more efficient RISC to the 1CT singlet state.



- [1] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913-915. [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541. [3] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048-5051. [4] C. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 60101. [5] a) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234-238; b) L.-S. Cui, H. Nomura, Y. Geng, J. U. Kim, H. Nakanotani, C. Adachi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1571-1575. [6] Nakagawa, T.; Ku, S.-Y.; Wong, K.-T.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9580-9582. [7] K. Kawasumi, T. Wu, T. Zhu, H. S. Chae, T. Van Voorhis, M. A. Baldo, T. M. Swage, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11908-11911. [8] Vögtle, F. *Cyclophane Chemistry*; Wiley: New York, **1993**. [9] a) J. Zyss, I. Ledoux, S. Mukamel, G. P. Bartholomew, G. C. Bazan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11956-11962. [8] Morgan Auffray, Dae Hyeon Kim, Fatima Bencheikh, David Kreher, Antho D'Aléo, Jean-Charles Ribierre, Fabrice Mathevet, Chihaya Adachi, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 1 – 6.

Fluorescence-induite par agrégation: fluorophores organiques et hybrides

Nicolas Ledos,¹ Pierre-Antoine Bouit,¹ Olivier Margeat,² Jörg Ackerman,² Denis Tondelier,³ Bernard Geffroy,³ Muriel Hissler¹

¹ Univ Rennes, CNRS, ISCR - UMR 6226, ScanMAT - UMS 2001, F-35000 Rennes, France

² Aix-Marseille Univ, CNRS, CINaM UMR 7325, 13288 Marseille, France

³ LPICM, CNRS, Ecole Polytechnique, IPParis, 91128 Palaiseau

³ LICSEN, NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Contact@: nicolas.ledos@univ-rennes1.fr

Certains composés organiques ont une fluorescence exaltée par agrégation (Aggregation-Induced Emission AIE) (Fig 1a). Cette propriété a été mise à profit pour préparer des composés organiques (électro)-luminescents à l'état solide ou des sondes biologiques fluorescentes.¹ Les dérivés de tétraphénylphosphole (Fig 1b, $\pi = \text{Ph}$) sont des composés qui présentent cet effet d'AIE. De plus, cette structure présente un avantage de taille : l'atome de phosphore est réactif et peut donc être fonctionnalisé afin d'apporter de multiples propriétés à la molécule.² Par exemple, l'atome de phosphore est utilisé pour créer une fonction de greffage *via* le groupement 1-hydroxy-1-oxyphosphole (Fig 1b). Cette fonction permet de greffer le fluorophore sur diverses nanoparticules (ZnO , SiO_2 , ZrO_2). La création de nanoparticules hybrides a pour effet d'exalter encore plus la fluorescence à l'état solide.³ Divers fluorophores ont été synthétisés afin de moduler les propriétés d'émission sur l'ensemble de la gamme du visible. Pour réaliser cet objectif une autre structure, présentant également des propriétés AIE, appelée benzophosphole a été utilisée (Fig 1c, $\pi = \text{Ar}$). L'objectif à terme est de créer un nouveau type d'OLED à émetteur hybride (Organic Light-Emitting Diode).

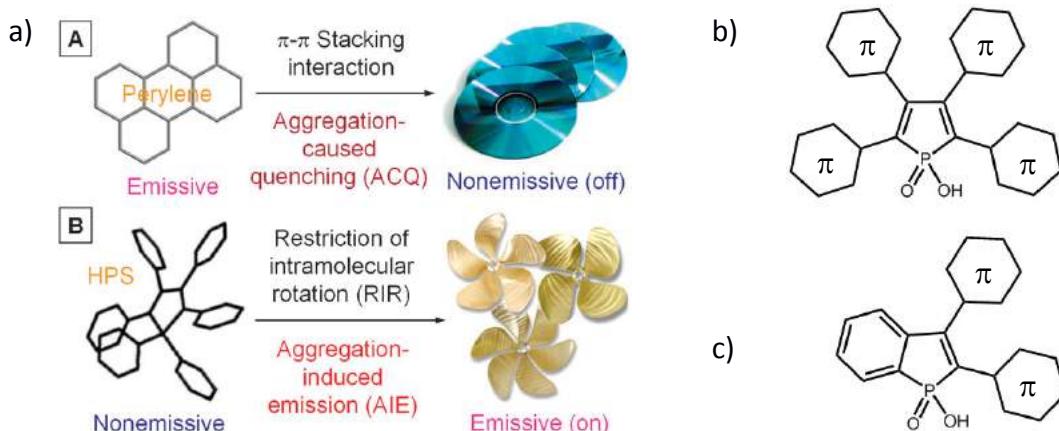


Figure: a) effet de l'agrégation sur la luminescence de composés organiques ; b) structure des tétraphénylphospholes synthétisés ; c) structure des benzophospholes synthétisés

Références

- ¹ B. Z. Tang, et al., Chem. Soc. Rev. **2011**, *40*, 5361.
- ² M. Hissler, et al., Chem. Soc. Rev. **2016**, *45*, 5296
- ³ M. Hissler et al. Intern. Patent **2014** [WO2015EP53859 20150224](https://www.wipo.int/pctdb/en/pct/2014/053859.html)

Les métallooligomères à base de diketopyrrolopyrrole (DPP), synthèses, leurs propriétés optiques et leur étude en photophysique

Mélodie Nos,¹ Gabriel Marineau-Plante,² Di Gao,¹ Muriel Durandetti,³ Julie Hardouin,⁴ Paul-Ludovic Karsenti,² Pierre D. Harvey,^{2,*} Cyprien Lemouchi,^{1,*} Loïc Le Pluart,^{1,*}

¹ LCMT UMR CNRS 6507, Normandie Université, UNICAEN, ENSICAEN, CNRS, 14000 Caen, France

² Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, PQ, Canada J1K 2R1

³ COBRA UMR CNRS 6014, Normandie Université, UNIROUEN, INSA Rouen, CNRS, 76000 Rouen, France

⁴ PBS Plateforme PISSARO UMR CNRS 6270, Normandie Université, UNIROUEN, IRIB, 76821 MONT SAINT AIGNAN, France

cyprien.lemouchi@ensicaen.fr

Les polymères conjugués à base de diketopyrrolopyrrole (DPP) sont largement utilisés pour leurs propriétés optiques et opto-électroniques dans la préparation de matériaux comme les transistors ou les cellules photovoltaïques [1]. La variation structurale de ce motif apporte une modulation de la structure électronique et des propriétés optiques du polymère, recherchée pour le développement de matériaux performants. Celle-ci peut être augmentée avec la connexion de la partie organique à un atome de platine dans la préparation de métallooligomères conjugués à faible gap électronique **P1**, [Pt]-(thiophène-DPP-thiophène) [2] et **Pn**, ([Pt]-(thiophène-DPP-thiophène)-Ar) (Figure 1). Ainsi, nos travaux portent sur la préparation de métallooligomères **Pn** avec l'étude de l'impact du groupe conjugué Ar lié au motif thiophène-DPP-thiophène sur la structure électronique, leurs propriétés électrochimiques et optiques ainsi que leur étude en photophysique, soutenue par des calculs théoriques DFT.

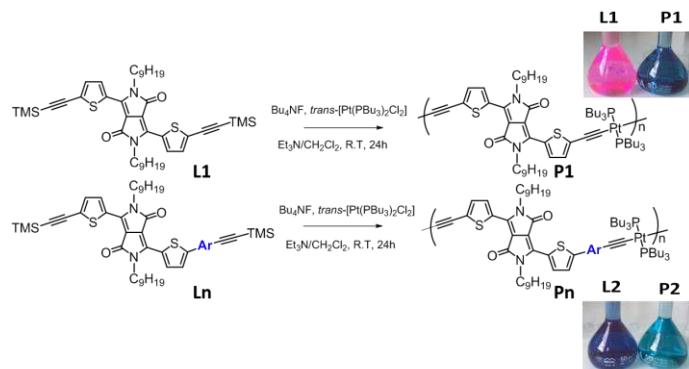


Figure 1 : synthèse de métallooligomères **P1** et **Pn**

Références

- [1] M. A. Naik and S. Patil, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **51** (2013) 4241-4260.
- [2] Q. Liu, C.-L. Ho, Y. H. Lo, H. Li and W.-Y. Wong, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **25** (2015) 159-168



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués
7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

On the Origin of Charge Separation at Donor-Acceptor Interfaces in Organic Solar Cells: Energy Bending versus Energy Disorder

Gjergji Sini

Chemistry Departement, University of Cergy-Pontoise, Cergy-Pontoise, (France)

gjergji.sini@u-cergy.fr

Among the great diversity of solar cell technologies, organic solar cells (OPV) are outstanding with respect to their mechanical flexibility and unique optoelectronic tunability. Within the past three years the long-lasting dominance of fullerene-based acceptors has been overcome, which has been made possible by the development of new polymeric acceptors and by introducing different strategies to combine donor and acceptor polymers. However, a general mechanism that could explain this enormous boost in solar cell efficiency has not been identified so far.

Here, a brief overview of the main mechanisms proposed to explain the charge generation in the OPVs will be discussed, followed by recent developments using a combined experimental and theoretical (density functional theory, DFT, and Kinetic Monte-Carlo, KMC) approach. Clear structure-property relationships will be discussed, allowing to demonstrate (i) the presence of a substantial driving force (energy bending, EB) between the donor-acceptor interface and pure domains of the donor and acceptor polymer, and (ii) identify some factors being at the origin of this driving force. [1] (iii) Highlight the relative impact of EB and disorder on the charge generation efficiency. [2] Correlation between molecular structure and polymer deformations at the interface, will be highlighted, providing guidelines for designing the next generation of conjugated polymers and small molecules.

Références

[1] G. Sini, M. Schubert, C. Risko, S. Roland, O. P. Lee, Z. Chen, T. V. Richter, D. Dolfen, V. Coropceanu, S. Ludwigs, U. Scherf, A. Facchetti, J. M. J. Fréchet, and D. Neher , On the Molecular Origin of Charge Separation at the Donor–Acceptor Interface, *Adv. Energy Mater.* 2018, 1702232

[2] L. Sousa, V. Coropceanu, D. Filho, G. Sini, To be submitted.X. XXXX, X. XXXX, X. XXXX, *Journal of SPIC contributions* **123** (2017) 123-142

Impact of competing crystallization processes on the structure of all-conjugated donor-acceptor block copolymers P3HT-*b*-PNDIT2 in highly oriented thin films

Martin Brinkmann^{1*}, Viktoriia Untilova¹, Fritz Nübling², Laure Biniek¹ and Michael Sommer^{2,3}

¹ Institut Charles Sadron, CNRS-Université de Strasbourg, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67034, France

*martin.brinkmann@ics-cnrs.unistra.fr

² Makromolekulare Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum, Universität Freiburg, Stefan-Maier-Straße 21, 79014 Freiburg, Germany

³ Institut für Chemie, Technische Universität Chemnitz, Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz, Germany

Mastering orientation and crystallization of all-crystalline, all-conjugated donor-acceptor diblock copolymers is of high interest for photovoltaic applications, as electronically beneficial nanostructuring of thermodynamically stable bulk heterojunctions can be achieved. Diblock copolymers composed of a regioregular poly(3-hexylthiophene) (P3HT) as donor and PNDIT2 as acceptor block were crystallized and oriented by epitaxy and high-temperature (HT) rubbing. The resulting highly oriented thin film structures were investigated in detail by transmission electron microscopy (electron diffraction and high resolution) and temperature-dependent polarized UV-vis absorption spectroscopy. Epitaxy and HT rubbing allow for selective crystallization and orientation of the blocks to obtain structures not accessible by standard spin coating and annealing processes. Epitaxy on trichlorobenzene allows for orientation and crystallization of P3HT, whereas additional annealing is necessary to crystallize the PNDIT2 block also. By contrast, HT rubbing aligns both blocks. The rubbing temperature controls the polymorphism (form I *versus* form II of PNDIT2), the orientation and the contact plane (edge-on *versus* face-on) of the backbones on the substrate. Crystallization of PNDIT2 constraints stacking of P3HT and modifies its unit cell parameters especially along the alkyl side chain direction. The lattice mismatch between the P3HT and PNDIT2 blocks hampers the growth of long-range highly ordered lamellar domains and results in highly disordered interfaces at the block junction. Overall, this study underlines the necessity to adapt layer spacings along alkyl side chains between donor and acceptor blocks to minimize unit cell mismatches and to enhance long range self-assembly into ordered lamellar donor-acceptor phases.¹

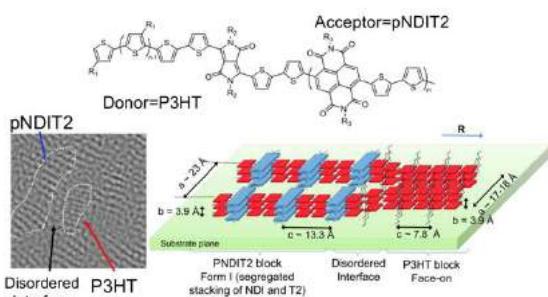


Figure 1. Molecular structure of all conjugated copolymer PNDIT2-*b*-P3HT, HR-TEM image showing the molecular arrangement and schematic illustration of the copolymer structure at the block junction.

Les s-tétrazines : Une nouvelle plateforme de catalyse photorédox

Tuan LE,^{1,*} Thibaut COURANT,² Clémence ALLAIN,¹ Géraldine MASSON,² Pierre AUDEBERT¹

¹ PPSM, Ecole normale supérieure Paris Saclay, 61 Avenue du Président Wilson, 94230 CACHAN

² ICSN-CNRS-UPR 2301, 1 Avenue de la Terrasse, 91198 Gif-sur-Yvette

* tuan.le@ens-paris-saclay.fr

Les s-tétrazines (Fig. 1) sont des molécules de structure simple avec un pouvoir oxydant, et en particulier photooxydant, démontré grâce à leur noyau hétéroaromatique riche en azotes électronégatifs. Leur haut potentiel d'oxydation en état excité sous irradiation lumineuse ainsi que leur réduction réversible en radical-anions font donc des tétrazines un catalyseur photo-oxydant prometteur.¹ Pourtant seule la 3,6-di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tétrazine a été utilisée jusqu'alors comme photo-catalyseur, comme en témoigne les travaux du groupe de Biswas².

Nous présenterons dans cette communication la synthèse et l'évaluation des propriétés physico-chimiques de certaines tétrazines possédant des groupes substitués électroattacteurs, puis leur application comme photocatalyseurs oxydant dans une transformation chimique particulière, le clivage de la liaison C-S des α -carbamoylsulfides³ (Fig. 2).

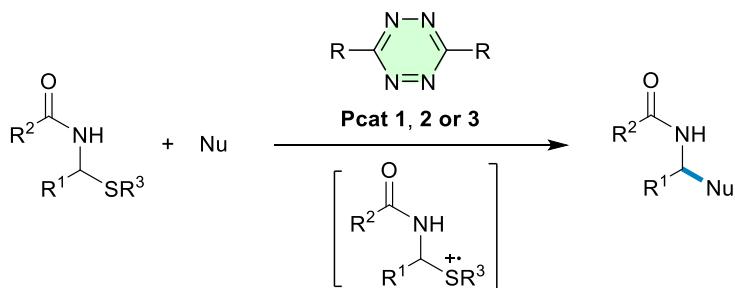
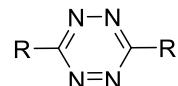


Figure 2 - Le clivage de la liaison C-S des α -carbamoylsulfides par tétrazine

Les résultats obtenus⁴ sont très prometteurs et il est tout à fait possible que l'on puisse élargir le champ d'application des tétrazines vers d'autres réactions photorédox (par exemple de dépollution).

Références

- [1] Clavier, G.; Audebert, P. s-Tetrazines as Building Blocks for New Functional Molecules and Molecular Materials. *Chem. Rev.* **110** (2010), 3299.
- [2] Samanta, S.; Das, S. Biswas, P. Photocatalysis by 3,6-Disubstituted-s-Tetrazine: Visible-Light Driven Metal-Free Green Synthesis of 2-Substituted Benzimidazole and Benzothiazole. *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 11184.
- [3] Jarrige, L.; Levitre, G.; Masson, G. Visible-Light Photoredox-Catalyzed Coupling Reaction of Azoles with α -Carbamoyl Sulfides. *J. Org. Chem.* **81** (2016), 7230.
- [4] Le, T., Allain, C., Merad, J. Courant, T. Audebert, P., Masson, G., submitted to ChemCatChem.

High resolution imaging of molecular assemblies on Si(111):B by non-contact AFM and Kelvin probe spectroscopy at low temperature

Natalia Turek,^{1,*} Dominique Deresmes,¹ Judicaël Janneoutot,² Younes Makoudi,² Frank Palmino,² Frédéric Chérioux,² Sylvie Godey, Thierry Mélin¹

¹ Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie, IEMN-CNRS UMR 8520, Av. Poincaré, CS 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

² Institut FEMTO-ST, CNRS, Université Bourgogne Franche-Comté, 15B Avenue des Montboucons, 25030 Besançon Cedex, France

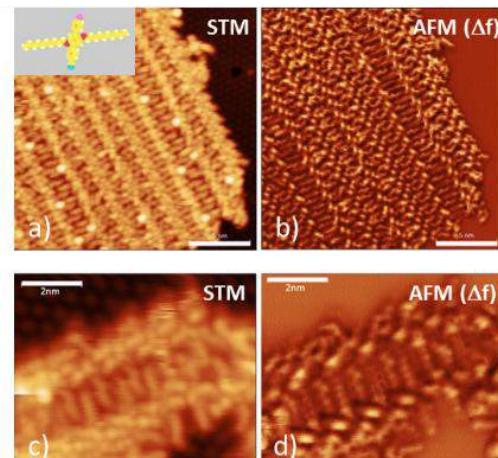
* natalia.turek.etu@univ-lille.fr

Abstract:

We studied by non-contact AFM (nc-AFM) the formation of molecular self-assemblies on the passivated surface of boron doped silicon B-Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) R30°. The investigated molecule (1-(4'cyanophenyl)-2,5-bis(decyloxy)-4-(4'-iodophenyl)benzene) possesses two aliphatic chains attached to a triphenyl core ended with two different terminations (either iodine or cyano group). The use of a passivated semiconductor substrate enables creating regular and extended structures without significant change in electronic properties of molecules [1, 2]. Scanning tunneling microscopy and nc-AFM imaging have been performed using a low-temperature (AFM/STM (JT AFM/STM, SPECS) operated at T=4K with high stiffness Kolibri sensors ($k=540$ kN/m, $f_0=1$ MHz). The growth of a periodic molecular network is observed, formed by parallel lines made by molecule aromatic cores and interdigitated aliphatic chains placed between adjacent rows (see Figure 1). We obtain submolecular resolution in the constant height Δf images without intentional tip functionalization [3], but only by conditioning the tip on the silicon surface [4]. We will discuss the high-resolution AFM imaging, as well as the conformation of the molecules in the observed assemblies (e.g. changes in the interdigitated aliphatic chains ordering), and in particular the role of the molecule dipoles.

Kelvin probe spectroscopy images with sub-molecular resolution will be presented.

Figure 1: a) STM image (scale bar 5 nm) of a molecular assembly, $V_s=-1.8$ V, $I_t=5$ pA (the molecule is represented in the inset); b) constant height non-contact AFM image of the same zone; c) STM image (scale bar 2 nm) of a small organized domain taken at $V_s=-1.9$ V, $I_t=5$ pA; d) corresponding AFM image revealing submolecular contrast. All images have been recorded with a tip oscillation $A=50pm$.



References

- [1] Makoudi Y, Beyer M, Lamare S, Jeannoutot J, Palmino F, Chérioux F, Nanoscale 2016, 8, 12347.
- [2] Makoudi Y, Jeannoutot J, Palmino F, Chérioux F, Copie G, Krzeminski C, Cleri F, Grandidier B, Surf Sci Rep. 2016, 72, 316.
- [3] Sweetman A, Jarvis S, Rahe P, Champness N, Kantorovich L, Phys. Rev. B 2014, 90, 165425.
- [4] Berger J, Spadafora EJ, Mutombo P, Jelínek P, Švec M, Small, 2015, 113686-3693.

Conductance of Organometallic Single Molecule Junctions--- Studied by Scanning Tunneling Microscope-Break Junction (STM-bj)

Xinlei Yao,^{1,*} Xiaonan Sun,¹ Frédéric Lafolet,¹ Jean-Christophe Lacroix¹

¹ Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, CNRS UMR 7086-15, rue Jean-Antoine de Baïf,
 75205 Paris, France

* Email : yxlei676@gmail.com

Organometallic complexes, with interesting electrochemical and photophysical properties, are promising molecules incorporated in molecular junctions for nanoscale electronic devices. The study of their conductivity and charge transport mechanism is of fundamental importance in such field. Scanning tunneling microscope, as one of the best tools to build single molecule junctions, has been widely developed for measuring the conductance of various kinds of molecules. In this work, we use the technique of Scanning tunneling microscope break junction (STM-bj) to form the single molecule junctions of organometallic complexes between Au electrodes and successfully get the conductance (G) value. By varying the length and type of organometallic molecules, we are able to get the attenuation factor β to quantitatively characterize the conductivity. For Co(tpyr)₂ single molecule junction, the conductance is measured to be $2.8 \times 10^{-3} G_0$ and β is as low as 0.19 nm^{-1} with the increase of molecular length up to 10 nm, in which the electron transfer is assumed to follow the long-range resonance tunneling. When the metal center is changed to Ruthenium, the conductance of single molecule junction is $5.8 \times 10^{-4} G_0$, which is about one magnitude lower compared with Cobalt complex. Moreover, the β value of Ruthenium complex molecular junction varies in different range of molecular length: below and above 2.8 nm, β is estimated to be 1.5 nm^{-1} and 0.45 nm^{-1} respectively. This phenomenon shows a mechanism transition of electron transfer in Ruthenium complex, which is first seen by STM-bj and is going to be investigated for deep understanding of electron transfer in single molecule junctions. This transition is also observed on large area molecular junction, thus it is interesting to compare these two techniques for building molecular junctions.

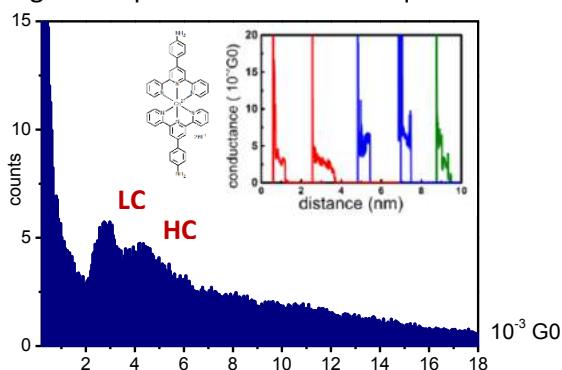


Figure 1 –Conductance curves and histogram for Co(tpyr)₂ single molecule junction

Références

- [1] F. Denis, N. Van Quyen, L. Frédéric, M. Pascal, L. Jean-Christophe, *Chem. Commun.* **53** (2017) 10997-11000
- [2] N. Van Quyen, M. Pascal, F. Denis, D.R. Maria Luisa, L. Frédéric, B. Sébastien, L. Philippe, L. Jean-Christophe, *J. Am. Chem. Soc.* **140** (2018) 10131-10134

On-surface Synthesis of Aligned Functional Nanoribbons Monitored by Scanning Tunnelling Microscopy and Vibrational Spectroscopy

Corentin Pigot¹, Frédéric Dumur¹, Nataliya Kalashnyk², Eric Salomon³, Didier Gigmes¹, Sylvain Clair²

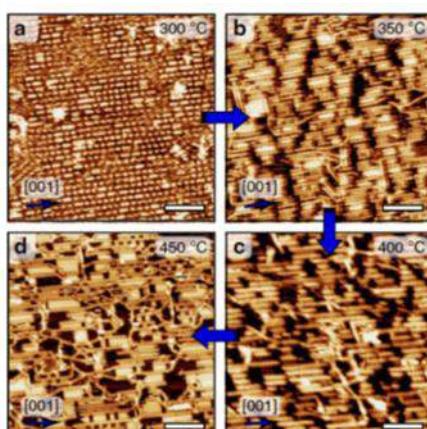
¹ Aix Marseille Univ, CNRS, ICR, Marseille, France Affiliation 1 (Calibri, 11 pts, italique, centré) : Laboratoire/Institut, Adresse, Ville, Pays

² Aix Marseille Univ, University Toulon, CNRS, IM2NP, Marseille,

³ Aix Marseille Univ, CNRS, PIIM, Marseille, France

* : pigotcorentin2@gmail.com

In the blooming field of on-surface synthesis, molecular building blocks are designed to self-assemble and covalently couple directly on a well-defined surface, thus allowing the exploration of unusual reaction pathways and the production of specific compounds in mild conditions. Up to now, most of the single-layered surface covalent organic frameworks (SCOFs) have been prepared by Ullmann dehalogenation reactions of brominated aromatic compounds or trimerization of diboronic acids. Here we present our results concerning the creation of functionalized organic nanoribbons on the Ag(110) surface by mean of an oxidative coupling unprecedented in the literature. Interestingly, length of the resulting nanoribbons could be efficiently controlled by mean of the temperature deposition whereas the anisotropic substrate could act as an efficient template fostering the alignment of the



nanoribbons, up to the full monolayer regime. ^[1]

Références

Figure 1 – Nanoribbon formation and their evolution upon further annealing



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

- [1] N. Kalashnyk ,K. Mouhat ,J. Oh, J. Jung,Y. Xie, L. Giovanelli,E. Salomon,T. Angot ,F. Dumur, D. Gigmes, S. Clair, On-surface synthesis of aligned functional nanoribbons monitored by vibrational spectroscopy. *Nature Communications* **8** (2017), 14735.

Double functional switching from photochromic molecules on surface

Imen Hnid,^{1,*} Xiaonan Sun,¹ Frédéric Lafolet,¹ Denis Frath,¹ Jean Christophe Lacroix,¹

¹ Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, ITODYS, CNRS UMR 7086 - 15, rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13, France

* im.hnid@gmail.com

Molecules can be switched between different states by different stimuli, including heating, light, and pH. Among these molecules, azobenzenes are excellent candidates as photochromic molecular switches since they can exist in two forms, the AZO-cis and the AZO-trans isomers. We introduce here two different molecules incorporating an azobenzene group as a central photochromic unit bridging two different terminal groups: bipyridine for the first [Bipy-Azo-Bipy] and terpyridine for the second [Tpy-Azo-Tpy]. The organizations of these molecules on a surface have been investigated by Scanning Tunneling Microscopy (STM). Both molecules self-assemble on surfaces and various supramolecular networks can be observed with a sub-molecular resolution, thanks to the intermolecular interactions of the terminals moieties. Hence, we studied by STM the different phase transitions induced by the protonation of the bipyridine terminal moieties and by the photo-switching of the photochromic central bridge. Indeed, a multiscale irreversible phase transition upon protonation was already observed on similar molecules consisting of a central bifluorene bridge and bipyridine terminal groups [Bipy-Fl-Bipy] [1-2]. Using [Bipy-Azo-Bipy], a similar, protonation induced, phase transition involving the switching from a cis-like to a trans-like isomer is also observed. Next we studied the effect of irradiation on the system. The photo-switching transition from the Azo-trans bridge to the Azo-cis can be triggered by UV light and reversed back to its initial state by visible light [3]. The photo-effect on the central photochromes was firstly confirmed in solution by UV-visible absorption spectroscopy and the organization of the Azo-cis isomers on surfaces will be presented [4].

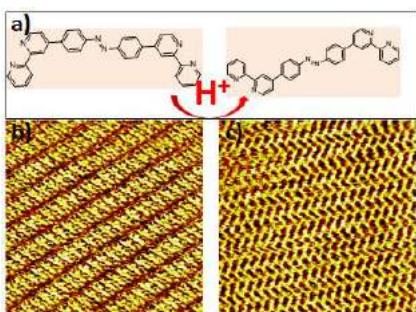


Figure 1. a) Transition cis to trans. b),c) STM images 25x25 nm² of b) cis Bipy -Azo-Bipy structure at 1-octanol/HOPG interface and c) trans Bipy -Azo-Bipy structure at acid/1-octanol/HOPG interface.

Références

- [1] X. Sun, F. Lafolet, G. Lemercier, F. Maurel, J.C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C* **121** (2017) 20925-20930
- [2] X. Sun, D. Frath, F. Lafolet, J.C. Lacroix, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 22760–22766
- [3] M.E. Garah, E. Borré, A. Ciesielski, A. Dianat, R. Gutierrez, G. Cuniberti, S. Bellemin-Laponnaz, M. Mauro, P. Samorì, *Small* **13** (2017) 1701790
- [4] I. Hnid, X. Sun, D. Frath, F. Lafolet, J.C. Lacroix, **in preparation**

Étude par C-AFM de substrats magnétiques fonctionnalisés par des SAMs photo-commutables

Louis THOMAS¹, David GUÉRIN¹, Dominique DERESMES¹, Jean-Louis CODRON¹, Xavier WALLART¹, Thierry MÉLIN¹, Dominique VUILLAUME¹, Stéphane LENFANT¹

¹ IEMN, Université de Lille, CNRS, 59652 Villeneuve d'Ascq, France

*louis.thomas@iemn.fr

Dans le cadre de la spintronique moléculaire, nous avons étudié la formation de monocouches auto-assemblées (SAMs) sur des substrats ferromagnétiques (FM) pour former des jonctions FM/SAM/FM. Jusqu'à présent, les SAMs intégrées dans de tels dispositifs jouent uniquement le rôle de barrière tunnel [1]. Nous avons étudié ici des molécules photo-commutables avec deux états de conductance électrique. Ces états sont associés à un changement de conformation de la molécule à la suite d'une irradiation. L'objectif est d'explorer les relations entre la conformation moléculaire et le transport polarisé en spin comme proposé théoriquement [2].

Nous avons greffé des SAMs de dérivé de diaryléthène (DDA) (Fig. 1A) sur manganite de lanthane dopé au strontium (LSMO), en collaboration avec le CNRS/Thales, et de dérivé d'azobenzène (AzBT) (Fig. 1B) sur cobalt, en collaboration avec l'Université d'Angers. Dans les deux cas, la molécule possède une transition réversible entre deux isomères par éclairage UV ou visible. La caractérisation électrique a été réalisée par Conductive Atomic Force Microscope (C-AFM), à l'air pour le LSMO et sous ultravide pour le cobalt afin d'éviter son oxydation.

Ces travaux ont montré, pour LSMO, une commutation de résistance du substrat en l'absence de SAM, d'un ratio entre 2 et 1200 (Fig. 1C). Dans le cas du cobalt, un effet similaire est observé, d'un ratio 900 pour les substrats non-fonctionnalisés (Fig. 1D). Ces effets sont fortement réduits lorsque la surface est fonctionnalisée par une SAM (Fig. 1C et 1D). De plus, des variations de résistance en fonction de l'éclairage de l'ordre de 5 et 20 sont respectivement observées pour DDA et AzBT.

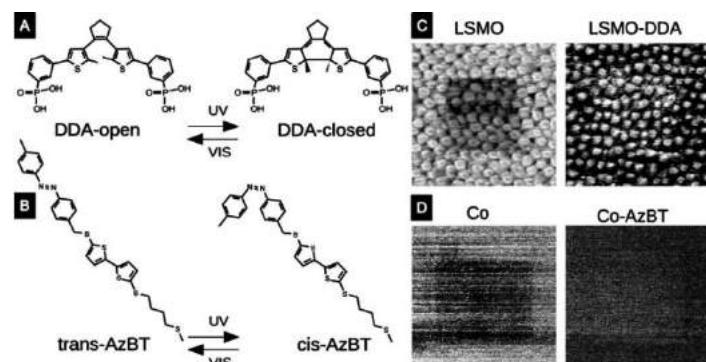


Figure 1 - Molécule de DDA (A) et de AzBT (B). Image de courant en échelle logarithmique où un précédent scan a été réalisé au centre, sans ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $F=30 \text{ nN}$, $V=0,1V$, I de 1pA à 1nA) et avec SAM ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $F=30 \text{ nN}$, $V=0,3V$, I de 1pA à 1nA) pour LSMO-DDA (C), sans ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$, $F=20 \text{ nN}$, $V=0,2V$, I de 1nA à $10\mu\text{A}$) et avec SAM ($1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$, $F=20 \text{ nN}$, $V=0,1V$, I de 100pA à 100nA) pour Co-AzBT (D).

Références

- [1] Tatay, S.; Galbiati, M.; Delprat, S.; Barraud, C.; Bouzehouane, K.; Collin, S.; Deranlot, C.; Jacquet, E.; Seneor, P.; Mattana, R.; Petroff, F. *J.Phys.: Condens. Matter* 2016, 28, 094010
- [2] Ulman, K.; Narashiman, S.; Delin, A. *The Journal of Chemical Physics* 2014, 140, 044716

Thématique 1 : Ingénierie moléculaire

Ibrahim Nagham

Haluminogen effect: Playing with Halogen atoms for activating mechanoresponsive luminescence in pure organic materials

Jeux Victorien

Nouveaux matériaux transporteurs de trous pour les cellules solaires à base de pérovskite

Nicolas Yohann

New extended star-shaped molecules : x-dimensionnal consideration of charge transport in crystals

Roger Maxime

Etude des propriétés d'électropolymérisation et de fluorescence de dérivés 2,3-diphényl-1,3-butadiène

Schmaltz Bruno

Carbazole-based hole transporting material for efficient and stable perovskite solar cell

Thématique 2 : Structuration et caractérisations

Chénais Sébastien

Le laser à cavité ouverte comme un outil pour l'étude de la photophysique des états triplets

Godey Sylvie

nc-AFM and KPFM spectroscopy contributions for single molecules and assemblies characterization

Kreher David

Controlled Presentation of elevated 2-D Planar Oligothiophenes Arrays Through Selective Adsorption of Janus Tectons at sp₂ Carbon Interfaces

Simonetti Olivier

Caractérisation des pièges dans les transistors organiques

Steveler Emilie

Dynamique des excitons dans des films minces de molécules planaires conjuguées pour les applications photovoltaïques

Vuillaume Dominique

Molecular switch addressed by chemical stimuli

Thématique 3 : Dispositifs et applications

Abbas Mamatimin

Effect of Additive in Fullerene and Non-Fullerene Acceptor Organic Solar Cells

Ferchichi Khaoula

Diodes organiques de redressement à base de P3HT destinées à la récupération d'énergie électromagnétique

Leveque Patrick

Mélanges ternaires pour le photovoltaïque organique : stabilité et rendement améliorés ?

Vignau Laurence

Cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat flexible et électrode d'argent

Wang Jing

Computer-assisted molecular design of non-toxic solvents for high performance organic solar cell processing

Haluminogen effect: Playing with Halogen atoms for activating mechanoresponsive luminescence in pure organic materials

Naghm IBRAHIM^a, Magali ALLAIN^a, Pierre FRERE^a,

^aUniversité d'Angers, Laboratoire MOLTECH-Anjou CNRS UMR 6200, 2 bd Lavoisier,
49045 Angers cedex, France

Emissive pure organic solids with desirable colour emission and high efficiency are the target of much interest because of their potential applications in optoelectronic devices such as organic light-emitting diodes or solid-state laser^[1]. Recently it has been demonstrated that the emission colour and the emissive efficiency in the solid state of π -conjugated materials are not only due to the conjugated molecular structure but are decided by the intermolecular interactions between neighbouring molecules^[2]. Mechanofluorochromic materials presenting colour emission changes via a modification of the molecular assembled structures through mechanical stimulation are emerging^[3].

In the present work, we have developed new luminogen derivatives **Ia-c**, associating halogen atoms and furan cycle, that present an Aggregation Induced Emission (AIE) effect^[4] (Figure 1).

We show that the halogen atoms induce also mechanoresponsive luminescence characteristics, allowing us to define compounds **Ia-c** as haluminogen materials.

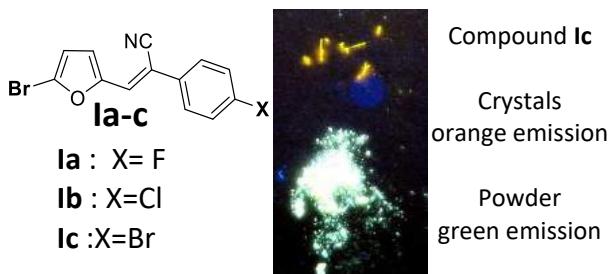


Figure 1: Molecular structure of compounds **Ia-c**. Colour emission of compound **Ic** under irradiation at 350 nm for the powder or the crystals

The influence of the halogen atoms on the photophysical properties in relation with the crystalline phases obtained from the X-ray diffractions measurements will be presented and discussed.

- [1] A. C. Grimsdale, K. Leok Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz and A. B. Holmes, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 897-1091.
- [2] Q. Li and Z. Li, *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1600484.
- [3] Y. Sagara, S. Yamane, M. Mitani, C. Weder and T. Kato, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 1073-1095.
- [4] Z. He, C. Ke and B. Z. Tang, *ACS Omega* **2018**, *3*, 3267-3277.

Nouveaux matériaux transporteurs de trous pour les cellules solaires à base de pérovskite

G. Bruschera^{1,2}, C. Saighi¹, E. Léonard¹, V. Terrasson¹, F. Sauvage², V. Jeux¹

¹ ESCOM, UTC, EA 4297 TIMR, 1 allée du réseau Jean-Marie Buckmaster, 60200 Compiègne, France

² UPJV, UMR CNRS 7314 LRCS, 33 rue Saint Leu, 80000 Amiens

* v.jeux@escom.fr

Les cellules solaires à base de pérovskite (PSC) ont été développées à la fin des années 2000 et leurs performances n'ont cessé d'augmenter depuis. Aujourd'hui, les rendements de photoconversion des PSC ont dépassés ceux du silicium amorphe pour atteindre 23.3% (NREL [1]). Ces dispositifs hybrides sont typiquement constitués d'une couche de pérovskite de plomb déposée sur un oxyde semi-conducteur de type *n* (dioxyde de titane en général) et d'un transporteur de trous tel que le spiro-OMeTAD dopé. Le fonctionnement de ces cellules repose sur un principe photoélectrochimique. La pérovskite吸 une photon pour passer à l'état excité et peut transmettre un électron dans la bande de conduction du TiO₂. Cet électron est conduit au circuit extérieur *via* l'anode en FTO (oxyde d'étain dopé fluor). Le transporteur de trous (HTM) permet l'évacuation des trous jusqu'à la contre électrode (Au) pour fermer le circuit. Les pérovskites de plomb les plus couramment utilisées dans les PSC sont de type PbI₃CH₃NH₃ [2]. Grâce à de bons rendements de photoconversion, le spiro-OMeTAD est largement utilisé dans les PSC. Cependant, en raison d'un synthèse multi étapes, avec de faibles rendements et à partir de réactifs cher, le spiro- OMeTAD reste un HTM cher et limite le développement de cette technologie à large échelle. Aujourd'hui, pour améliorer la stabilité des PSC et baisser les coûts de mise en œuvre, il faut concevoir des HTM efficaces sans dopants dans des dispositifs simples, et obtenus en peu d'étapes avec de bons rendements de synthèse. Il faut également que les synthèses employées s'inscrivent, dans la mesure du possible, dans le concept de chimie verte, et qu'elles soient compatibles avec une production, à terme, peu polluante.

Dans ce contexte, de nouveaux matériaux transporteurs de trous ont été synthétisés en maximum cinq étapes et à partir de réactifs peu chers et disponibles. Ces nouveaux HTM, à cœur dibenzofurane, présentent en périphérie des groupements triarylaminés, motifs bien connus pour permettre une bonne mobilité des trous [3]. L'étude présentera ici les résultats obtenus pour la synthèse de ces cibles (figure 1), leurs caractérisations d'usages et les performances des dispositifs photovoltaïques intégrant ce type de HTM.

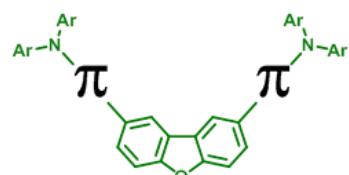


Figure 1 : Structure des cibles HTM

Références

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> consulted in June, 15th 2019
[2] (a) S. Ameen, M. A. Rub, S. A. Kosa, K. A. Alamry, M. S. Akhtar, H.-S. Shin, H.-K. Seo, A. M. Asiri and M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2016**, 9, 10–27. (b) Nazeeruddin, M.K. et al., *Advanced Materials* **2017**, 29 (35), 1606555.



**SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et
Technologies des systèmes pi-conjugués**

7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

[3] (a) Wang, J. ; Liu, K. ; Ma, L. ; Zhan, X. ; *Chem. Rev.* **2016**, 116, 14675-14725. (b) T.-T. Bui, S.K. Shah, M. Abbas, X. Sallenave, G. Sini, L. Hirsch, F. Goubard, *ChemNanoMat* **2015**, 1, 203-210

New extended star-shaped molecules: x-dimensional consideration of charge transport in crystals

Qian Li¹, Thierry Toupance¹, Frederic Castet¹, Yohann Nicolas^{1,*}

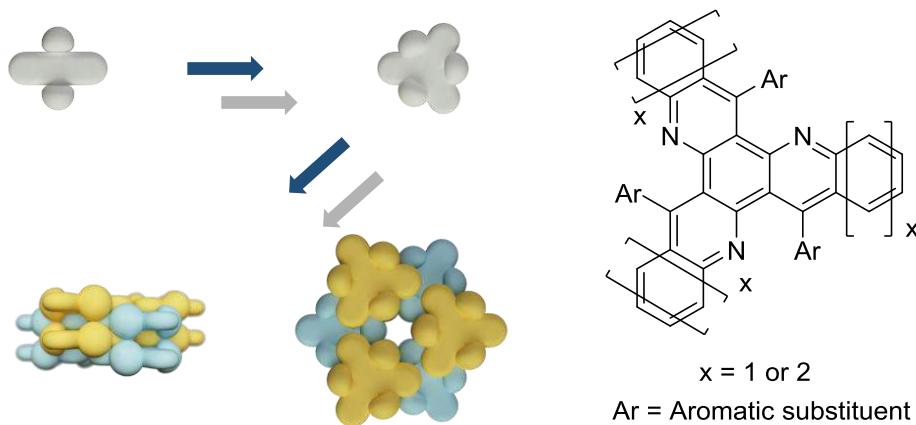
Liste des auteurs (Calibri, 12 pts, centré) : Prénom Nom,^{1,*} Prénom Nom,² etc

Remarque : l'auteur qui présente la communication doit être souligné

¹ Institut des Sciences Moléculaires, CNRS and University of Bordeaux, Talence (France)Affiliation

*yohan.nicolas@u-bordeaux.fr

In many electronic devices such as organic photovoltaic cells (OPVs), perovskite solar cells, organic light-emitting diodes, the charge transport follows 3-dimensionnal (3-D) pathways. In most cases, amorphous materials are used to allow such dimensionality even if it could be detrimental for mobility's properties. During 20 years, fullerene derivatives was the best and the lone materials to reach good compromise. Recently, new materials called non-fullerene acceptors have been successfully developed to replace it in OPVs.[1] However, the molecular packing is rarely known due to amorphous characteristics of bulk materials. A first example of 3-D π -stacking in crystalline state for a well soluble compounds and efficient materials has been reported two years ago.[2] Inspired by this work and Anthony's works[3] on linear-shaped molecules, we developed original design of star-shaped compounds for which the idea is made explicit by the drawing below. In parallel, a new straightforward synthesis has been established to reach extended and soluble fused π -systems. Thus, 7 new molecules who are easy to handle have been obtained and studied by performing X-ray diffraction on single crystals. Two special features have been observed, one of whom gave 3-D π -stacking with weak integral transfer obtained by modeling. Our study is a new step to understand molecular packing and to develop organic materials with efficient 3-D charge transport.



Scheme: (Left) from linear shaped molecule to star-shaped molecule and a speculated packing. (Right) Molecular structure of 7 synthesized compounds.

1 C. Yan, S. Barlow, Z. Wang, H. Yan, A. K. Y. Jen, S. R. Marder, X. Zhan. *Nat. Rev. Mater.* *Nature Reviews Materials*, 18003. (2018).

2 D. Meng, H. Fu, C. Xiao, X. Meng, T. Winands, W. Ma, W. Wei, B. Fan, L. Huo, N. L. Doltsinis, Y. Li, Y. Sun, Z. Wang. *J.A.C.S.* **138**, 10184–10190. (2016).

3 J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin. *J.A.C.S.* **123**, 9482. (2001).

Etude des propriétés d'électropolymérisation et de fluorescence de dérivés 2,3-diphénylbut-1,3-diène

Kassem Amro,¹ Matthias Quiot,¹ Sébastien Clément,¹ Philippe Gerbier¹, Sébastien Richeter,¹ Cyril Poriel,² Joëlle Rault-Berthelot,² Maxime Roger^{1,*}

¹ ICGM Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR 5253, CNRS, Université de Montpellier, ENSCM, 34095 Montpellier, France

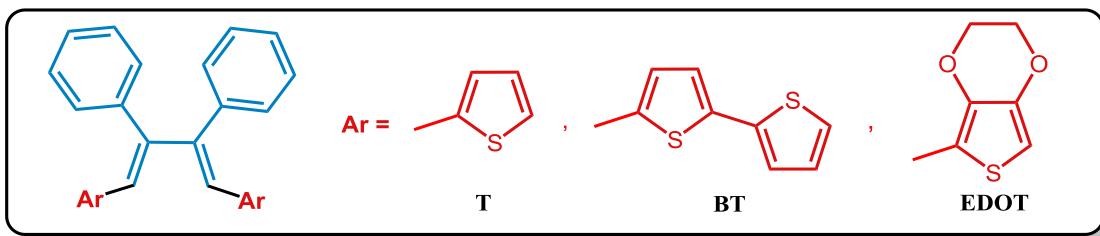
² Université de Rennes 1, CNRS UMR 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes - MaCSE group, Bat. 10C, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, France

* maxime.roger@umontpellier.fr

Les buta-1,3-diènes substitués par des groupements aryles constituent des structures clefs dans une large gamme de molécules naturelles et pharmaceutiques et suscitent également depuis quelques années un intérêt croissant dans le domaine de l'optoélectronique comme par exemple, dans les cristaux liquides, l'optique non-linéaire (ONL).^[1]

De nombreuses études ont été notamment réalisées sur le 1,1,4,4-tetraphénylbuta-1,3-diène (TPS) et le 1,1,2,3,4,4-hexaphénylbuta-1,3-diène (HPS) en particulier, sur leurs propriétés de fluorescence. Ces fluorophores présentent une exaltation de leur émission lorsqu'ils sont agrégés (phénomène AEE (Aggregation Enhanced Emission)), dues à la restriction des rotations intramoléculaires des groupements aryles.^[2]

Figure 1 : Structure des différents dérivés de 2,3-diphénylbut-1,3-diènes étudiés



L'objet de cette communication visera à présenter la synthèse de nouveaux dérivés 2,3-diphénylbut-1,3-diènes substitués par des groupements électropolymérisables (thiophène (T), BiThiophène (BT) et EthylèneDiOxyThiophène (EDOT)) en position 1 et 4 (Figure 1). Leurs propriétés de fluorescence, notamment leurs comportements AEE seront étudiées. La préparation de polymères conducteurs obtenus par électropolymérisation de ces composés sera également décrite.

Références

- [1] Y. Zhang, H. Mao, W. Xu, J. Shi, Z. Cai, T. Zhengxug, B. Tong, Y. Dong, *Chem. Eur. J.*, (2018), **24**, 15965-15977
- [2] Y. Zhang, L. Kong, J. Shi, B. Tong, J. Zhi, X. Feng, and Y. Dong, *Chin. J. Chem.*, (2015), **33**, 701-704

Carbazole-based hole transporting material for efficient and stable perovskite solar cell

Fatima Al-Zohbi,^a Youssef Jouane,^b Nicolas Berton,^a François Tran-Van,^a Johann Bouclé,^b
Bruno Schmaltz^a

^a*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (EA 6299), Université de Tours, Parc de Grandmont 37200 Tours, France*

^b*XLIM UMR 7252, Université de Limoges/CNRS, Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Limoges, France*

* bruno.schmaltz@univ-tours.fr

The organometal halide perovskite solar cell (PSC) is currently widely studied due to its good photovoltaic performance and low cost fabrication technique [1]. However, PSCs still need to overcome several drawbacks like instability of the device performance [2]. The stability of PSCs is influenced by several factors, such as the perovskite materials, the moisture, the hole transport materials (HTMs), ... [1]. In the present work, we will focus our study on HTMs.

The reference HTM (Spiro-OMeTAD) as well as most of organic HTMs are usually doped with bis(tri-fluoromethylsulfonyl) amine lithium salt (Li-TFSI) and 4-tertbutylpyridine (TBP) to enhance the electrical properties of HTM layer [1]. However, hygroscopic Li-TFSI would have a side effect in perovskite degradation [2, 3], limiting the stability of the device performance. In other words, perovskite decomposition is related to the moisture injected in its inside [2]. Researchers tend to synthesize hydrophobic HTM, as protectrice layer, to improve moisture resistance in perovskite solar cell [3]. In the present work, we will present novel and hydrophobic HTMs based on carbazole, which improve the device stability even though they are doped with Li-TFSI and TBP. All the devices were fabricated with FTO/TiO_x/ MAPbI_{3-x}Cl_x /HTM/Au electrode configuration.

Cell based on our HTMs appears to be efficient and more stable than that based on the common HTM (Spiro-OMeTAD) (see figure 1). Therefore, our HTM can be considered as promising candidates to be used as effective HTM in perovskite solar cells (PSCs).

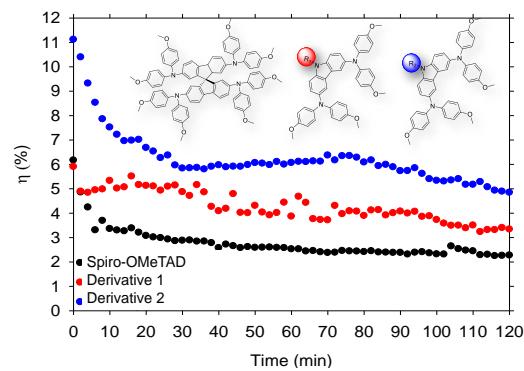


Figure 1 : Chemical structure of the investigated HTMs and stability of devices efficiency (η) over 120 min measurement period under continuous illumination in ambient conditions

Références

- [1] Z. Hawash et al., Adv. Mater. Interfaces 5 (2018) 1700623, [2] Z. Shi et al., materials 11 (2018) 729, [3] T. Leijtens et al., Appl. Mater. Interfaces, 8 (2016) 5981.



Le laser à cavité ouverte comme un outil pour l'étude de la photophysique des états triplets

Sébastien Forget, Amir Hamja, Sébastien Chénais*

¹ Laboratoire de Physique des Lasers, UMR 7538, Université Paris 13 et CNRS, 99 avenue JB Clément,
93430 Villejuif

* sebastien.chenais@univ-paris13.fr

Les états triplets jouent un rôle important dans la physique des dispositifs organiques, et tout particulièrement dans les lasers organiques. Dans un laser, ce sont les états triplet qui contrôlent la durée de l'impulsion obtenue — empêchant ainsi l'effet laser en continu dans presque tous les matériaux connus. Ils sont également une source de pertes rédhibitoires sous pompage électrique, et enfin ils jouent un rôle essentiel dans les processus de photodégradation. La compréhension des mécanismes qui gouvernent la création ou le quenching des états triplets, ainsi que la mesure des paramètres photophysiques pertinents associés aux états triplets (comme les sections efficaces d'absorption Triplet-triplet ou les constantes de vitesse de croisement intersystème), requièrent le plus souvent des systèmes expérimentaux complexes basés sur l'étude de signaux transitoires d'absorption ou de fluorescence photoinduite. De fait, ces constantes sont inconnues dans la plupart des matériaux.

Les transitoires d'émission laser, obtenus en excitant optiquement un milieu organique avec une impulsion de pompage « longue » (plusieurs μ s), contiennent beaucoup d'informations sur la physique du milieu qui ne sont liés qu'aux états triplets et qui peuvent être facilement décrits par un modèle d'équations de taux. Seulement, pour faire de l'analyse de ces transitoires un moyen de mesure et d'investigation robuste, il faut être en mesure de mesurer ou de connaître précisément tous les autres paramètres dont vont dépendre ces signaux, notamment l'intensité laser intracavité ou le niveau de pertes passives, qui sont généralement très difficilement mesurables. D'autre part, il est très difficile de faire la part des choses entre deux mécanismes souvent invoqués pour expliquer la disparition de l'effet laser : l'absorption triplet-triplet et l'annihilation singulet-triplet.

Nous montrons ici qu'en utilisant des cavités ouvertes verticales [1] à la place des traditionnels résonateurs à rétroaction distribuée, nous pouvons mesurer expérimentalement l'intensité laser intracavité et même la faire varier facilement en changeant le coupleur de sortie. Nous montrons en guise d'exemple comment obtenir des constantes photophysiques de la Coumarin 6, un colorant laser traditionnellement associé à de fortes pertes dues aux triplets, dans une matrice solide de PMMA. Ces travaux peuvent servir de base à une meilleure compréhension des mécanismes qui verrouillent l'effet laser continu et offrent des pistes vers l'effet laser continu dans une plus grande gamme de matériaux [2].

Références

[1]. Z. Zhao et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 051112 (2015); doi: [10.1063/1.4907318](https://doi.org/10.1063/1.4907318)

[2]. A. Sandanayaka et al., *Science Advances*, 2017, DOI: [10.1126/sciadv.1602570](https://doi.org/10.1126/sciadv.1602570)



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués
7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

nc-AFM and KPFM spectroscopy contributions for single molecules and assemblies characterization

N. Turek, S. Godey, D. Deresmes and T. Mélin

*Institut d'Electronique, Microélectronique et Nanotechnologie, IEMN-CNRS UMR 8520, Av. Poincaré,
CS 60069, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

sylvie.godey@univ-lille.fr

The Scanning Probe Microscopy techniques are continuously in development and are essential for nanoscale materials investigation including single molecules and molecular assemblies. In the frame of the Equipex project “Excelsior”, the IEMN SPM platform has acquired a Joule-Thomson scanning probe microscope (JT-SPM) from SPECS. This UHV microscope is mounted on a JT-cryostat, allowing for measurements at 77K, 4K or 1.3K, and is inserted in a magnet that delivers a maximum magnetic field of 3T perpendicular to the sample surface.

The probe sensor used is a Length extensional resonator (LER), named Kolibri (SPECS), that enables both Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Atomic Force Microscopy (AFM) and consequently advanced understanding of structural and electronics properties. The high stiffness of the sensor combining with a high mechanical stability of the microscope allow for non-contact AFM constant height images in the repulsive force regime without jump-to-contact issues. The resolution achieved is sub-nanometric thanks to intentional or unintentional functionalization of the tips that consists in the attachment of atoms or molecules on the tip apex [1,2].

Finally, by analyzing frequency shift versus bias spectroscopy measurements (or Kelvin Probe Force Microscopy), an image of the local surface potential and charge transfers are determined giving key information for molecular junctions’ comprehension.

Références

- [1] Gross et al. Science 325, 1110 (2009)
- [2] Hapala et al. Nature Communications 7, 11560 (2016)

Controlled Presentation of elevated 2-D Planar Oligothiophenes Arrays Through Selective Adsorption of Janus Tectons at *sp*2 Carbon Interfaces

Amina Bakhma,^a Amandine Bocheux,^{a,b} Teresa E. Pick,^c Fabrice Charra,^b David Kreher,^a André-Jean Attias,^a Brett A. Helms,^c and Fabrice Matheviet,^a

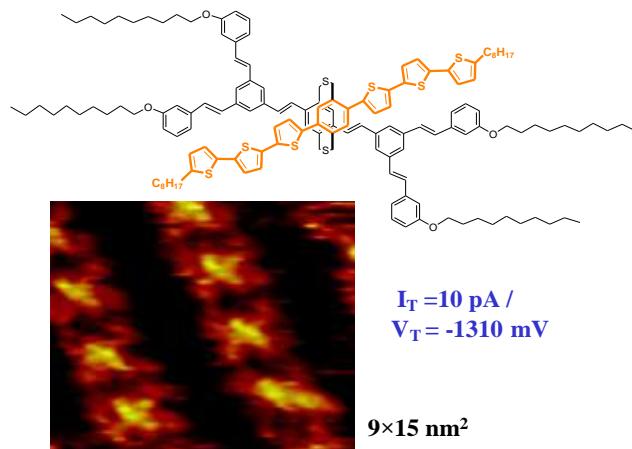
^[a] Sorbonne Université, Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM), UMR 8232, Equipe Chimie des Polymères, 4 place Jussieu, 75005 Paris (France)

^b Laboratoire d'Electronique et de Nanophotonique Organiques, Service de Physique et Chimie des Surfaces et Interfaces, IRAMIS, CEA, 91191, Gif-sur-Yvette Cedex, France

^c The Molecular Foundry, L. Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, CA 94720, USA
david.kreher@sorbonne-universite.fr

The structuration of solid surfaces by atoms and more recently by organic molecules is a large field that has received much attention in recent years. But of special interest is the aim the maintaining of the integrity of the electronic properties of adsorbed compounds by allowing the decoupling of functional entities from metallic surface is essential for some applications.¹ In this context, new approaches combining not only the control of the 2D organization but also control of the organization in the direction perpendicular to the substrate, the third dimension, have been developed.² In this context, in our group we took advantage from previous concept to put off the plan of the substrate photoactive compounds in order to obtain electronic or optoelectronic properties specific, and to study them by microscopy and scanning tunneling spectroscopy (STM).³

More precisely, here we present a series of original pi-conjugated compounds incorporating oligothiophenes as active entities and clips as functional groups. To confirm that such objects are capable to form self-assemblies on the substrate and to present also interesting electronic properties due to an efficient decoupling from the substrate, a series of compounds differing by the length of conjugation of oligothiophenes have been synthesized. Then, we fully determined the optical properties of such materials. Finally the formation of well-defined 3D molecular nanostructures was obtained for each of these compounds and the decoupling by this nano-pillar was studied, showing it seems efficient for the compound containing six thiophene units as functional entity at the top of the pillar.⁴



[1] a) Barth *et al.*, *Nature*, **437**, 671-679 (2005). b) De Feyter, S. *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **32**, 139-150 (2003). c) Bartels, L. *Nature Chem.*, **2**, 87-95 (2010). [2] L. Sosa-Vargas, E. Kim and A. J. Attias, *Mater. Horiz.*, 2017, **4**, 570. [3] a) Bléger, D., Kreher, D., Matheviet, F., Attias, A.-J. *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8412 (2008); b) Bléger *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6562 (2011); c) Du, P., Kreher, D. *et al.* *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 10060 (2014). b) Du, P. *et al.*, *Beilstein J. Nanotechnology*, **6**, 632–639 (2015). ; d) Du, P., Kreher, D. *et al.*, *ChemPhysChem*, **16**, 3774-3778 (2015). ; e) Du, P., Bleger, D., Bouchiat, V., Kreher, D., Matheviet, F., Charra, F. and Attias, A.-J. *Beilstein J. Nanotechnology*, 2015, **6**, 632–639. [4] A. Bakhma PhD, *unpublished results*.

Caractérisation des pièges dans les transistors organiques

N. Saly Ndiaye¹, O. Simonetti¹, T. P. Nguyen², P. Michel Adam³, L. Giraudet¹

¹ Université de Reims – Laboratoire de Recherche en Nanosciences EA 4682, 51687 Reims

² Université de Nantes - Institut des Matériaux Jean Rouxel, CNRS, 44322 Nantes

³ Université de Technologie de Troyes - Lumière-Nanomatériaux-Nanotechnologies, 10420 Troyes

*olivier.simonetti@univ-reims.fr

Malgré les progrès constants des semi-conducteurs organiques intégrés dans les OTFT, ces composants n'ont pas encore vu naître des applications économiquement viables. La raison principale est due à la mauvaise stabilité des semi-conducteurs organiques qui induisent des dérives dans les caractéristiques électriques des OTFT et ruine leurs performances. La fiabilité des OTFT est l'enjeu majeur auquel doit s'attacher la communauté scientifique pour voir émerger des circuits électroniques souples et bon marché. La détermination des causes responsables de ces instabilités est donc primordiale. Les niveaux d'énergie piégeant les porteurs de charge sont responsables des instabilités dans les OTFT [1]. Les techniques de caractérisation des pièges sont multiples et se basent généralement sur le calcul du taux d'émission depuis le piége pour l'extraction des paramètres de piége (énergie d'activation, section de capture et densité de piége). Une méthode très répandue est la Q-DLTS (Charge - Deep level transient spectroscopy [2, 3]) dans laquelle le calcul du taux d'émission utilise les hypothèses suivantes : semi-conducteur cristallin, pièges discrets et approximation de Boltzmann. Si ces hypothèses sont valables pour les semi-conducteurs cristallins elles doivent être remises en cause pour les semi-conducteurs organiques désordonnés.

Nous présenterons un modèle de calcul du taux d'émission prenant en compte des hypothèses appropriées pour les semi-conducteurs organiques désordonnés et son utilisation pour la caractérisation de piége dans le PBTTTV [3]. Les hypothèses du modèle sont : semi-conducteur désordonné (densité d'états Gaussienne), pièges distribués en énergie et statistique de Fermi-Dirac. Les résultats de la caractérisation Q-DLTS présentés Fig. 1 seront comparés à la méthode « classique » et discuté.

Pour approfondir l'analyse des pièges nous mettons aussi en œuvre des caractérisations de spectroscopie Raman dans le canal des OTFT. Nous présenterons cette technique, et en particulier la technique TERS (Tip Enhanced Raman Spectroscopy), pour l'étude des pièges créés dans les OTFT soumis à des stress électriques [4]. Nous discuterons de l'intérêt de la technique TERS pour l'étude de la fiabilité des OTFT.

Références

- [1] H. Sirringhaus, *Adv. Mat.* **21**, 3859–3873 (2009)
- [2] J.W. Farmer et al., *Appl. Phys. Lett.* **41**, 1063 (1982)
- [3] H.C. Hsieh et al., *J. Phys.Chem. C* **122**, 17601 (2018)
- [4] S. Wood et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** (2017)

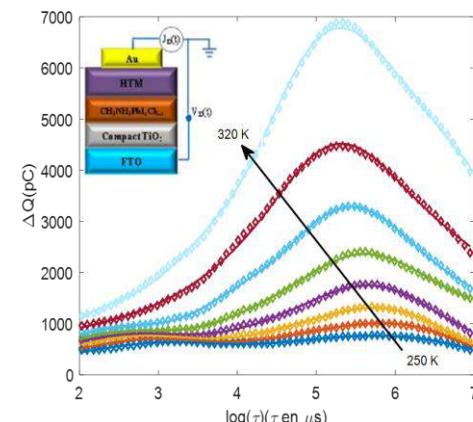


Figure 1 – Spectre Q-DLTS en température [3].
 Symboles : mesures / Traits pleins : modèle.



SPIC 2019 : Troisième congrès national Sciences et Technologies des systèmes pi-conjugués
7-11 oct. 2019, Arras 62000 (France)

Dynamique des excitons dans des films minces de molécules planaires conjuguées pour les applications photovoltaïques

E. Steveler,^{1*} J. Jing,¹ T. Han,¹ I. Bulut,² P. Didier,³ T. Heiser,¹ N. Leclerc²

¹ Université de Strasbourg, CNRS, ENGEES, INSA, ICube UMR 7357, F-67000 Strasbourg, France

² Université de Strasbourg, CNRS, ICPEES UMR 7515, F-67000 Strasbourg, France

³ Université de Strasbourg, CNRS, LBP, UMR 7213, 67000 Strasbourg, France

* emilie.steveler@insa-strasbourg.fr

Les petites molécules planaires conjuguées sont des matériaux attrayants pour les dispositifs photovoltaïques. [1] Dans les films minces, la dynamique de leurs excitons et de leurs porteurs de charge, qui est essentielle au fonctionnement du dispositif, est contrôlée par des interactions intermoléculaires et dépend de manière non triviale des possibles phases moléculaires cristallines ou semi- cristallines. Nous avons étudié la génération et la recombinaison d'excitons dans des films minces d'un dérivé de thiophène-thiénopyrrole-dione-thiophène fonctionnalisé avec deux unités planaires de triazatruxène. Nous avons précédemment utilisé des molécules ayant une structure similaire comme donneurs d'électrons efficaces dans des hétérojonctions en volume. [2] Ces molécules se sont avérées adopter divers empilements moléculaires, passant d'une phase nématique colonnaire à une phase cristalline, selon le dépôt et le traitement thermique des couches minces. Des aiguilles cristallines de plusieurs centaines de nanomètres de longueur et orientées de manière aléatoire se forment lors d'une cristallisation à froid. Dans ce travail, nous présentons des expériences d'absorption UV-visible et de photoluminescence résolue en temps réalisées sur les deux phases obtenues. Les résultats révèlent une augmentation significative de la durée de vie des excitons avec l'ordre structurel ainsi que l'existence de deux voies de recombinaison radiative distinctes, suggérant la contribution de différents environnements moléculaires. La durée de vie relativement élevée des excitons trouvée est en accord avec les bonnes performances obtenues dans les cellules solaires fabriquées précédemment.

Références

- [1] Leliège et al. Chem. Eur. J. 2013, 19, 9948
- [2] Bulut et al. J. Mater. Chem. C 2016, 4, 4296

Molecular switch addressed by chemical stimuli

H. Audi,[#] Y. Viero,[§] Z. Chen,[#] M. Iazykov,[#] A. Heynderickx,[#] F. Xiao[#], D. Guérin,[§] C Krzeminski,[§] O. Siri,[#] D.Vuillaume[§], S Lenfant[§], H. Klein[#]
[#] CINaM, CNRS, Aix Marseille Université, Marseille, France.
[§] IEMN, CNRS, Université de Lille, Avenue Poincaré, Villeneuve d'Ascq, France.
* Email : dominique.vuillaume@iemn.fr

We demonstrate¹ that the conductance switching of benzo-bis(imidazole) molecules upon protonation/deprotonation depends on the lateral functional groups. A benzo-bis(imidazole) derivative molecule shows a higher conductance in the deprotonated case ($G_{\text{depro}} > G_{\text{pro}}$) when laterally functionalized by amino-phenyl groups (molecule **A**), while we observe the reverse case ($G_{\text{pro}} > G_{\text{depro}}$) for the H-substituted molecule (molecule **B**), figure 1. These results are demonstrated at various scale lengths : from single molecule by mechanically controlled break junction,² to tiny nanodot-molecules junction (hundred molecules grafted on Au nanodots)³ and self-assembled monolayers on ultra-flat Au surfaces.⁴ In these two latter cases, the current-voltage (I-V) curves are measured by C-AFM. The current-voltage histograms (up to 10^4 I-V traces) measured by the 3 techniques (MCBJ, NMJ and SAM on Au^{TS}) are consistent and the conductance ratios are given in table 1.

These results are supported by theoretical calculations and we rationalize these opposite behaviors by discussing how these features depend on the molecule/electrode coupling and whether the electron transport is dominated by the HOMO or by the LUMO in the molecular junction. We propose that for molecule **A**, the result $G_{\text{depro}}(\mathbf{A}) > G_{\text{pro}}(\mathbf{A})$ is consistent with the hypothesis of a weak molecule/electrode coupling and a transport dominated by the HOMO, while for molecule **B**, the result $G_{\text{pro}}(\mathbf{B}) > G_{\text{depro}}(\mathbf{B})$ is explained by a stronger molecule/electrode coupling and a possible am bipolar transport dominated by the LUMO and/or HOMO.

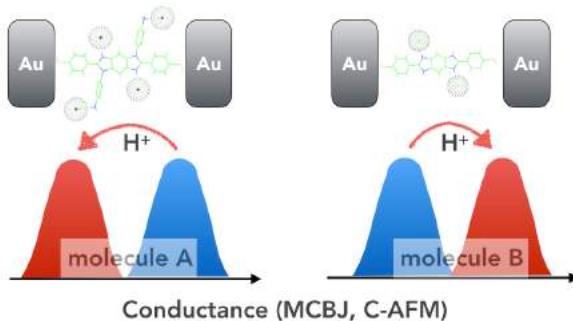


Figure 1. Scheme of the molecules, experiments and conductance changes upon protonation/deprotonation of the molecules **A** and **B**.

	MCBJ	NMJ	SAM/Au ^{TS}	Table 1. Conductance ratios measured at 3 scale lengths for molecules A and B .
A ($G_{\text{depro}}/G_{\text{pro}}$)	n.m.	3.4	9.3	
B ($G_{\text{pro}}/G_{\text{depro}}$)	4.5-6.5	2.5	6.3	

Références

1. Audi, H et al., *J. Am. Chem. Soc.* (submitted).
2. Gil, M.; Malinowski, T.; Iazykov, M.; Klein, H., *J. Appl. Phys.* 2018, 123, 104303.
3. Smaali, K.; Clément, N.; Patriarche, G.; Vuillaume, D. *ACS Nano* 2012, 6, 4639–4647.
4. Weiss, E. A.; et al., *Langmuir* 2007, 23, 9686–9694.

Effect of Additive in Fullerene and Non-Fullerene Acceptor Organic Solar Cells

Abduleziz Ablat, Damien Thuau, Lionel Hirsch and Mamatimin Abbas*

CNRS, Univ. Bordeaux, IMS UMR 5218, Bordeaux INP, 16 avenue Pey Berland, 33607, Pessac Cedex, France

*mamatimin.abbas@ims-bordeaux.fr

Over the last decade, chemical and device engineering have greatly improved the performance of organic semiconductors. Power conversion efficiency of bulk heterojunction organic solar cells (BHJ-OSC) has reached over 15% with newly emerging non-fullerene acceptor materials.¹ Understanding the structure and charge transport properties in this system is critical for further enhancing their performances. For charge transport study in organic solar cells, there still lacks a universally accepted technique, all with merits and drawbacks to various degrees.² If interfaces are properly designed, organic field effect transistor (OFET) can be a useful one in this aspect, despite having different device architecture.³

In this work, we used OFET to study the charge transport in high performance non-fullerene BHJ-OSC putting in context the effect of additive for the device performances. Fullerene acceptor based system was compared. Quite different mechanisms were observed. While fullerene acceptor based system showed large increase in the electron mobility towards balanced mobilities of the carriers with the additive, non-fullerene based acceptor system evidenced only slight improvement for both carriers (see Figure). These are correlated consequently to the solar cell device performances. Space charge limited current (SCLC) method with hole and electron only devices verified these conclusions. Morphological and surface analyses elucidate these trends with the indication of possible vertical phase separation of non-fullerene acceptor system, leading to polymer phase enrichment on the surface. Our study conclusively shows the importance of OFET in charge transport study in BHJ-OSC to identify the effect of morphological evolution of the active layer and consequently, the device performance.

Références

- ¹ Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, and J. Hou, *Nat. Commun.* **10**, 2515 (2019).
- ² M. Abbas and N. Tekin, *Appl. Phys. Lett.* **101**, (2012).
- ³ Ö. Usluer, S. Boudiba, D.A.M. Egbe, L. Hirsch, and M. Abbas, *RSC Adv.* **5**, 50668 (2015).

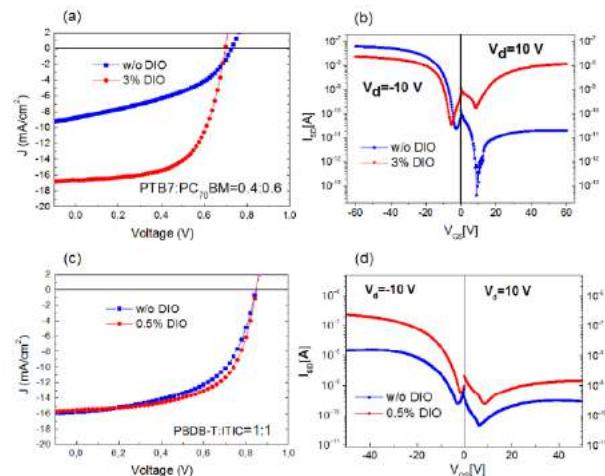


Figure: (a) I-V curves of the PTB7:PC70BM based OPV devices with and without additive under 1 sun illumination; (b) Transfer curves of the OFETs showing electron and hole currents of the same films as in (a); (c) I-V curves of the PBDB-T:ITIC based OPV devices with and without additive under 1 sun illumination; (d) Transfer curves of the OFETs for electron and hole currents of the same films as in (c).

Diodes organiques de redressement à base de P3HT destinées à la récupération d'énergie électromagnétique

Khaoula Ferchichi,^{1,2} Sébastien Pecqueur,¹ David Guerin,¹ Ramzi Bourguiga,² Kamal Lmimouni,^{1,*}

¹ IEMN Institut d'électronique de microélectronique et nanotechnologie, Avenue Poincaré, 59652 Villeneuve d'Ascq.

² Laboratoire Physique des Matériaux, Structures et Propriétés Groupe Physique des Composants et Dispositifs Nanométriques, Facultés des sciences de Bizerte, 7021 Jarzouna-Bizerte, Tunisie.

* kamal.lmimouni@univ-lille.fr

Les diodes organiques de redressement ont reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la récupération de l'énergie électromagnétique, et des efforts ont été consacrés pour atteindre la gamme de fonctionnement ultra haute fréquence.

Dans cette communication, nous nous intéressons à l'étude des diodes à base de poly 3-hexylthiophène (P3HT). Les diodes réalisées possèdent un très bon rapport de rectification (10^6) et une très faible tension seuil. Ces performances ont été obtenues en modifiant le travail de sortie de l'Or jouant le rôle de l'anode par une monocouche auto-assemblée de pentafluorobenzénethiol (PFBT), et en contrôlant l'épaisseur de la couche active de P3HT. L'effet de la nature de solvant utilisé pour la préparation de la solution de P3HT a été aussi étudié. Ces diodes ont été réalisées sur substrat rigide et aussi sur un substrat flexible (un substrat papier), où les diodes réalisées montrent une très bonne stabilité même après leur pliage.

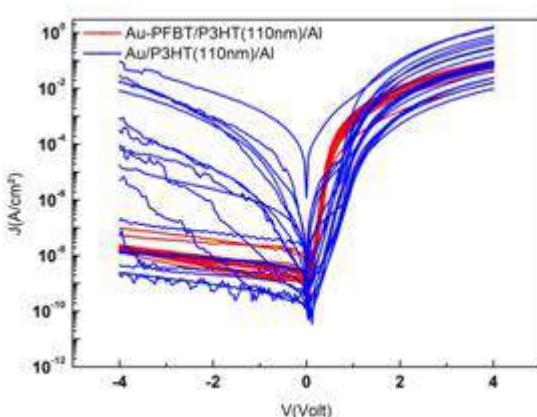


Figure 1 – Caractéristique électrique de la diode à base de P3HT.

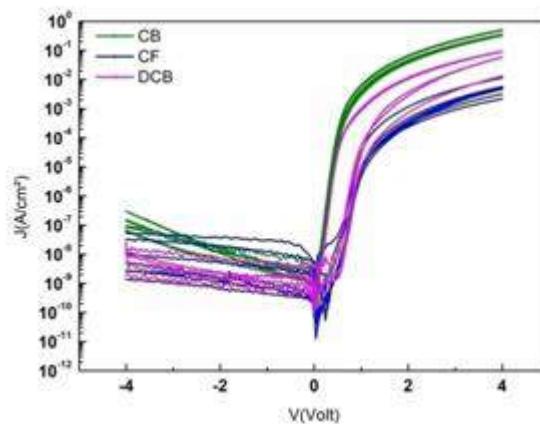


Figure 2 – Caractéristique électrique en fonction de différents solvants.

Mélanges ternaires pour le photovoltaïque organique : stabilité et rendement améliorés ?

Amina. Labiod¹, Olzhas. A. Ibraikulov,¹ Stéphanie Ferry,² Nicolas Leclerc,² Thomas Heiser¹ et Patrick Lévêque^{1*}

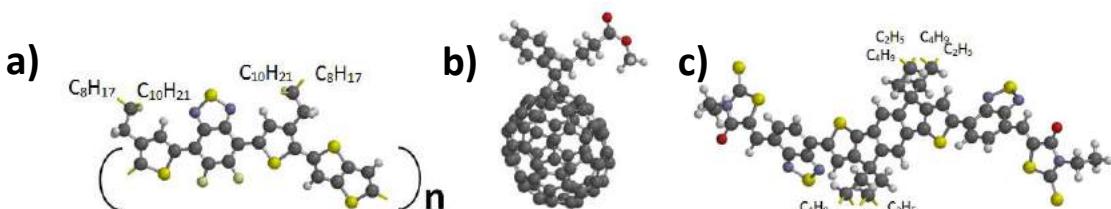
¹ Laboratoire ICube, Université de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67037, France.

² Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES), Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, Cedex 02, France.

* patrick.leveque@unistra.fr

Des cellules photovoltaïques organiques (PVO) à hétérojonction volumique déposée par voie humide ont vu ces dernières années leurs performances augmenter significativement, avec des rendements de conversion supérieurs à 15 %.^[1] Sur la même période, la durée de vie estimée des cellules PVO a atteint 10 ans voire plus.^[2] Obtenir à la fois de hauts rendements et des cellules solaires stables avec la même couche active reste néanmoins difficile.

Récemment, nous avons démontré des rendements de conversion supérieurs à 10% avec un copolymère fluoré donneur d'électrons (PF2) en mélange avec un dérivé soluble de fullerène (PC₇₁BM) accepteur d'électrons. Le rendement de conversion des cellules utilisant cette couche active baisse néanmoins significativement et rapidement sous illumination (« Burn-in effect ») avant de se stabiliser. Par ailleurs, l'utilisation d'un accepteur non dérivé de fullerène, l'EH-IDTBR^[3] avec PF2 permet d'obtenir des rendements de conversion légèrement plus faibles mais beaucoup plus stables sous illumination. En combinant les deux types d'accepteurs (PC₇₁BM et EH-IDTBR), nous espérons bénéficier à la fois de hauts rendements de conversion et d'un effet « Burn-in » limité.



Polymère fluoré donneur d'électrons PF2 (a) et petites molécules accepteur d'électrons : PC₇₁BM (b) ; EH-IDTBR (c)

Références

- [1] Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao, J. Hou, *Nature Commun.*, doi/10.1038/s41467-019-10351-5.
- [2] S. A. Gevorgyan, M. V. Madsen, B. Roth, M. Corazza, M. Hösel, R. R. Søndergaard, M. Jørgensen, F. C. Krebs, *Adv. Energy Mater.*, **6** (2016), 1501208
- [3] S. Holliday, R. S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S. A. Yousaf, C. B. Nielsen, C.-H. Tan, S. D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C. J. Brabec, A. Salleo, J. R. Durrant, I. McCulloch, *Nature Commun.*, **7** (2016), 11585.

Cellules et modules photovoltaïques organiques sur substrat flexible et électrode d'argent

Marina Richet,^{1,2} Pierre Battocci,³ Eric Cloutet², Laurence Vignau^{1*}

¹Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, IMS, UMR 5218, F-33400, Talence, France

²Univ. Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, LCPO, UMR 5629, F-33600, Pessac, France

³Bollig und Kemper France, ZA champ 7 Laux, 38190 Le Champ Pres Froges, France

*laurence.vignau@ims-bordeaux.fr

Les cellules photovoltaïques organiques sont composées d'une couche active comprise entre deux électrodes. En général, les cellules sont éclairées par l'électrode inférieure qui est transparente et à base d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et l'électrode supérieure est opaque et métallique. Dans le cadre de ce travail, les cellules ont été illuminées par le dessus, au travers d'une électrode supérieure transparente tricouche évaporée de type MoO₃/Ag/MoO₃, de résistance carrée 10 Ω/□ pour une transmittance de 70 % à 700 nm (maximum d'absorption du film de PTB7-Th:PC_{7,1}BM). L'électrode inférieure opaque est constituée d'une couche d'argent déposée par évaporation e-beam.

Dans un premier temps, des dispositifs de référence ont été élaborés sur des substrats de verre (Figure 1). La substitution du verre par le PET s'est avérée difficile à cause de la rugosité des substrats. Ainsi, l'addition d'une couche de planarisation polymère en polystyrène ou PMMA, l'augmentation de l'épaisseur de la couche active et l'ajout d'une couche de PEIE sur le ZnO ont été nécessaires pour que les cellules soient fonctionnelles. Les performances obtenues sont comparables à celles sur verre, avec des rendements photovoltaïques de l'ordre de 3,5 %.

Enfin, des modules photovoltaïques avec 8 cellules de 10 mm² connectées en série ont été réalisés (Figure 2). Ceux-ci ont permis d'alimenter et de faire briller une LED blanche.

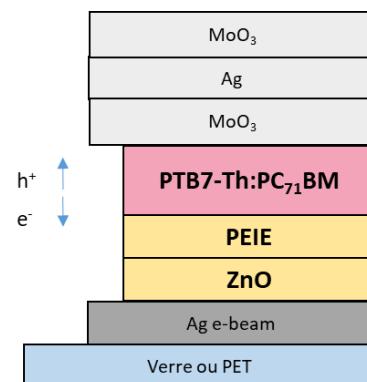


Figure 1 – Structure des cellules photovoltaïques

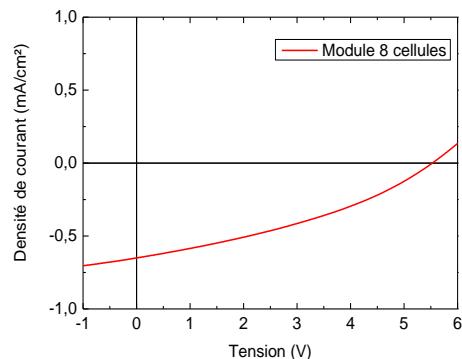
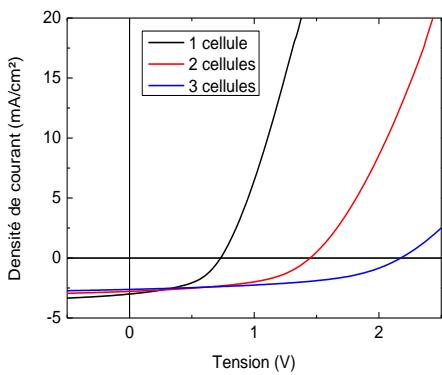


Figure 2 – Caractéristiques J-V d'un module photovoltaïque organique composé de (a) 3 cellules de 10 mm² et (b) 8 cellules de 10 mm² connectées en série.

Computer-assisted molecular design of non-toxic solvents for high performance organic solar cell processing

Jing Wang¹, Ivonne Rodriguez-Donis², Sophie Thiebaud-Roux², Vincent Gerbaud³, Olzhas A. Ibraikulov¹, Nicolas Leclerc⁴, Thomas Heiser^{1*}

¹Laboratoire ICUBE, Université de Strasbourg, CNRS, 23, rue du Loess, 67037 Strasbourg, France.

²Université de Toulouse, INP, INRA, LCA (Laboratoire de chimie agro-industrielle), 4, allée Émile-Monso, 31030 Toulouse Cedex 04, France

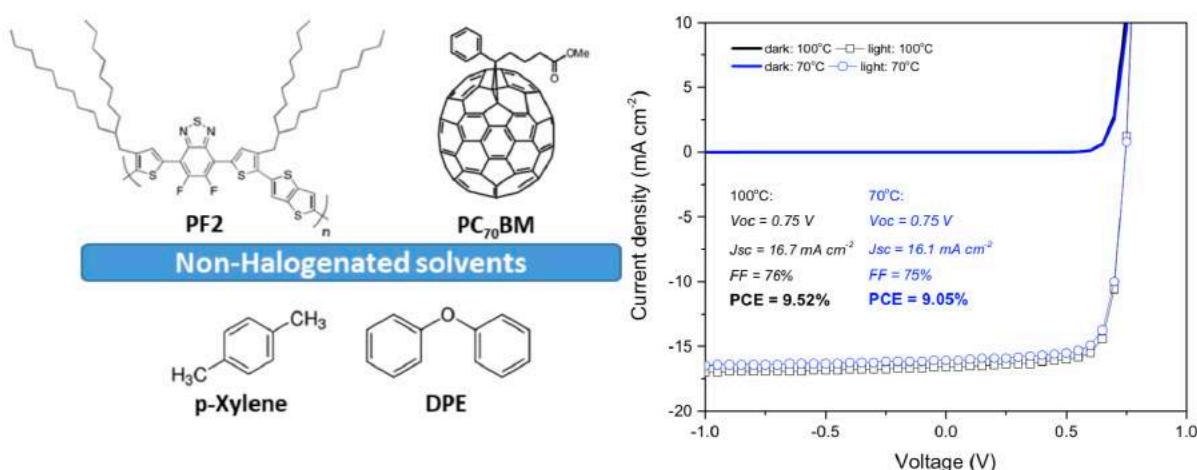
³Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

⁴Laboratoire ICPEES, Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France.

*thomas.heiser@unistra.fr

The recent increase in power conversion efficiency (PCE) of organic solar cells has enlarged the prospective for this technology to contribute to large scale renewable energy production. Yet, to hold the promise of low-cost photovoltaic modules, the impact of the production process, and in particular of the solvents, on the environment and on human health needs to be reduced. Only a few examples of organic photovoltaic materials that could be processed from weakly or non-halogenated solvents without loss of performances have been reported so far. In most cases, the selection of the alternative solvent was the outcome of a time-consuming trial-and-error approach. Searching for new solvents is indeed a complex problem, which requires taking into account multiple properties, such as Hansen solubility parameters, boiling temperature, toxicity ..., while most of these may impact the device properties in a rather unpredictable way.

In this communication we introduce a computer-aided molecular design tool (IBSS) that allows us to make solvent selection less empirical. IBSS evaluates important properties for a broad list of non-toxic solvents and provides a selection criterion for the best solvent choice by employing a genetic algorithm optimization technique. The method is applied for the first time to find alternative solvents for a photovoltaic polymer:fullerene system that has previously shown to yield an average PCE of 9,5% when processed from ortho-dichlorobenzene (ODCB) at a temperature of 100°C. By defining appropriate target values for the solvent properties, IBSS has allowed us to identify p-xylene as the best choice for our material. In fine, when processing our devices from p-xylene at 70°C and using diphenyl ether as additive, an average PCE of 9% could be achieved.



08:45-09:30

T3 - Berson Solenn

Développement de module photovoltaïque couche mince fiable : du matériau au procédé de fabrication

09:30-9:50

T3 - Murat Yolande

Réalisation d'OLEDs à émission par le haut par voie liquide

9:50-10:10

T3 - Vignal Thomas

Electrodépôt en continu de polymères conducteurs sur des électrodes de tapis de nanotubes de carbone – Application aux pseudo-supercondensateurs



10:10-10:40

Pause café

10:40-11:00

T3 - Gueye Magatte

Printed organic imagers based on hybrid integration for Xray and fingerprint applications

11:00-11:20

T3 - Aubert Pierre-Henri

Contrôle thermique adaptatif de Satellites par des Revêtements de Polymères Electroactifs

11:20-11:40

T3 - Heiser Thomas

Towards self-powered dynamic glass based on nematic liquid crystals and organic photovoltaic thin films

11:40-12:00

T3 - Bouclé Johann

Crosslinked organosilica BTBTs for robust transistors



12:00-12:20

Remise des prix

Prix offerts par le GDR OERA pour un jeune chercheur : Meilleur poster à SPIC 2019 et Meilleur exposé oral à SPIC 2019

Clôture de SPIC 2019



12:20-14:00

Déjeuner ou Panier repas

Développement de module photovoltaïque couche mince fiable : du matériau au procédé de fabrication.

Solenn Berson,^{1,*} Stephane Cros,¹ Noella Lemaitre,¹ Matthieu Manceau,¹ Muriel Matheron,¹ Marc-Antoine Llobel,² Stéphanie Courtel,² Guillaume Rivière,² Charline Arrivé², Mélanie Bertrand²

¹ Univ. Grenoble Alpes, INES, F-73375 Le Bourget du Lac, France

CEA, LITEN, Department of Solar Technologies, F-73375 Le Bourget du Lac, France

²ARMOR SAS, 2 rue des Bauches, Nantes, France

* Email de l'auteur correspondant : solenn.berson@cea.fr

Le marché du photovoltaïque est aujourd’hui largement dominé par les technologies silicium cristallin. En effet ces technologies apportent entière satisfaction d’un point de vue de la production énergétique en centrale solaire à moindre cout avec des garanties de durée de vie de plus de 25 ans. Dans le contexte actuel il est cependant important de pouvoir étendre l’intérêt du PV non pas seulement aux centrales mais également aux infrastructures urbaines y compris au BIPV (Building integrated PhotoVoltaïque), aux moyens de transport, ... permettant ainsi de poursuivre le déploiement du solaire pour l’autonomie énergétique. Se posent donc des problèmes d’intégration des cellules et modules PV pour des applications spécifiques sur des surfaces non orientées, courbes, semi transparentes ou encore textiles.

Les nouvelles technologies PV développées à partir de matériaux organiques ou perovskites pourraient répondre à ces besoins du fait de leurs propriétés intrinsèques, de leurs conditions de mise en œuvre sur substrat flexible et de leurs performances dans des conditions d’illumination non optimum.

Le CEA présentera ici ses travaux sur l’élaboration de modules PV organiques et perovskites par enduction combinée à la structuration laser. Un état des lieux sera également donné sur la stabilité de ces technologies dans différentes conditions de vieillissement accéléré. Enfin, en collaboration avec ARMOR, une méthodologie de caractérisations des défauts basée sur l’imagerie de luminescence sera présentée permettant d’identifier les voies d’amélioration pour la production de modules PV par enduction.

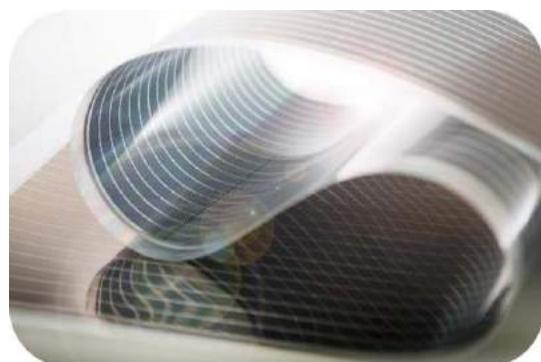


Figure 1 – Module photovoltaïque organique ARMOR

Réalisation d’OLEDs à émission par le haut par voie liquide

Yolande Murat,^{1,*} Dinesh Kumar Subramanian,¹ Martina Gerken,¹

¹Institute of Electrical Engineering and Information Technology, Kiel University
Kaiserstraße 2, Kiel 24143, Germany

* ym@tf.uni-kiel.de

Les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) peuvent être fabriqués par voie liquide, simplifiant le procédé et réduisant les coûts de fabrication par rapport aux techniques de fabrication actuellement utilisées en industrie, telle que l’évaporation sous vide. Cependant, la recherche s’est concentrée principalement sur les OLEDs à émission par le bas (BOLEDs), c'est-à-dire avec extraction de la lumière par le bas du dispositif. Peu de travaux ont été menés pour développer les OLEDs à émission par le haut (TOLEDs) par voie liquide^[1-3] alors que ces dispositifs présentent de nombreux avantages par rapport aux BOLEDs : ils sont plus adaptés pour les écrans à matrice active (AMOLED) et il n'est pas nécessaire d'avoir un substrat transparent. Dans les structures BOLED, 30 % de la lumière n'est pas extraite dû à la différence des indices de réfraction du substrat et de l'air. L'inconvénient majeur des structures TOLED est l'utilisation d'une électrode supérieure semi-transparente, diminuant drastiquement la transmittance et créant des effets de microcavité qui réduisent les performances des dispositifs TOLED et modifient leur couleur.

Ce travail a pour objectif de fabriquer par voie liquide une structure TOLED inverse ayant les mêmes performances que la structure BOLED inverse optimisée auparavant.^[4] Deux matériaux émissifs sont utilisés : le polymère fluorescent Super Yellow^[5] et un complexe d’iridium phosphorescent, Ir(mppy)₃ (tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(III)). Dans un premier temps, les couches organiques ont été déposées par spin-coating et les électrodes par évaporation thermique. Une attention particulière a été portée sur l'épaisseur de la couche supérieure (MoO_x) afin d'ajuster la microcavité. Dans un second temps, l'électrode supérieure métallique a été remplacée par une électrode de PEDOT:PSS spin-coatée. Nous avons ainsi réussi à fabriquer une TOLED inverse par voie liquide (excepté l'électrode inférieure, évaporée) bien que comme attendu, les performances soient plus faibles.

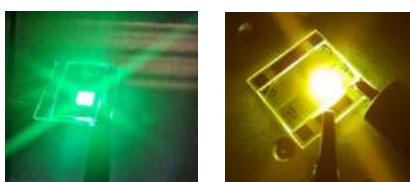


Figure 1 – Photographies de TOLEDs à base d'Ir(mppy)₃ (gauche) et de SY (droite)

Structure	Efficacité en courant maximale (cd A ⁻¹)
BOLED Ir(mppy) ₃	12.9 ± 1.9
TOLED Ir(mppy) ₃	7.0 ± 1.1
BOLED SY	8.1 ± 0.3
TOLED SY	8.1 ± 0.2
TOLED SY (électrode supérieure spin-coatée)	2.6 ± 0.2

Références

- [1] S. Olivier, E. Ishow, S. M. Della-Gatta, T. Maindron, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2017**, *49*, 24.
- [2] Y. M. Chien, F. Lefevre, I. Shih, R. Izquierdo, *Nanotechnology* **2010**, *21*, DOI 10.1088/0957-4484/21/13/134020.
- [3] F. Ventsch, M. C. Gather, K. Meerholz, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2010**, *11*, 57.
- [4] Y. Murat, E. Langer, J.-P. Barnes, J.-Y. Laurent, G. Wantz, L. Hirsch, T. Maindron, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2017**, *48*, DOI 10.1016/j.orgel.2017.04.023.
- [5] Y. Murat, H. Lüder, M. Gerken, *Light. Energy Environ. Congr.* **2018**, *SSL*, 1.

Electrodépôt en continu de polymères conducteurs sur des électrodes de tapis de nanotubes de carbone – Application aux pseudo-supercondensateurs

T. Vignal,^{1,2*} P. Banet,¹ Q. Mestre,³ R. Lafourcade,³ L. Darchy,² J. Descarpentries,² M. Pinault,³ M. Mayne-L'Hermite³ P.H. Aubert¹

¹ LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France.

² NAWA Technologies SA, 190 avenue Célestin Coq-ZI, ROUSSET, France

³ NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, France

* thomas.vignal1@u-cergy.fr

Les supercondensateurs sont recherchés pour des applications nécessitant de grandes puissances et sont généralement composés d'électrodes à base de matériau carboné. NAWA Technologies est une entreprise qui vise le secteur des supercondensateurs en produisant des électrodes de nanotubes de carbone verticalement alignés sur aluminium (VACNT/Al) [1] par un procédé de CCVD en roll-to-roll. Dans le but d'augmenter l'énergie de ce type de supercondensateur, une des tendances est de réaliser des électrodes composites à partir de matériau carboné (carbone activé, graphène, nanotubes de carbone) et de polymère conducteur électronique (PCE) [2].

Dans cette étude, une méthode d'électropolymérisation pulsée [3,4] a été utilisée pour déposer du poly(3-méthylthiophène), de manière homogène dans la profondeur du tapis, de façon continu sur une bande de VACNT en mouvement circulaire (figure a). Des bandes composites de 4x20 cm ont pu être réalisées (figure b) puis caractérisées, sous forme de pastilles de 14 mm de diamètre, par électrochimie et par microscopie. Ces résultats ont pu être comparés à des précédents électrodépôts réalisés sur des pastilles de 14 mm de façon statique. Enfin, des supercondensateurs ont été préparés en piles-bouton et à plus grande échelle sous forme de pouch-cells (figure b). Les valeurs de capacités spécifiques, ainsi que les énergies (30 Wh/kg) et puissances (7,7 kW/kg) (figure c) calculées sont très proches entre les supercondensateurs réalisés à partir d'électrodépôt continu et d'électrodépôt statique ce qui démontre l'intérêt de la méthode pour l'augmentation d'échelle des électrodes et la transposition à une technologie roll-to-roll [5,6].

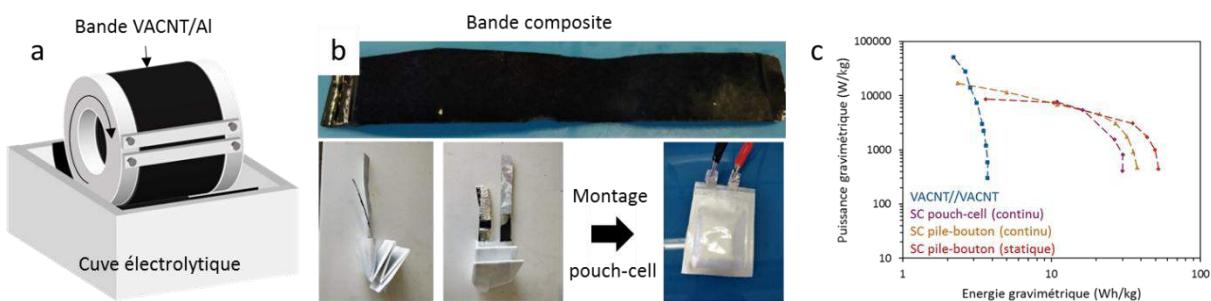


Figure : (a) Schéma de la cellule pour l'électrodépôt continu ; (b) photo d'une bande composite P3MT/VACNT et montage en pouch-cell ; (c) Diagramme de Ragone de supercondensateurs VACNT et composites réalisés par dépôt continu et statique.

Références

- [1] Thèse de Fabien Nassoy (2018)
- [2] A. Borenstein et al., J. Mater. Chem. A, 5 (2017)
- [3] Fang et al., J. Power Sources, 195 (2010)
- [4] S. Lagoutte et al., Electrochim. Acta., 130 (2014)
- [5] French patent FR1751669
- [6] J. Saba et al., Carbon, 51 (2013).

Printed organic imagers based on hybrid integration for Xray and fingerprint applications

Magatte Gueye, ISORG

¹ ISORG, 60 rue des Berges, 38000 Grenoble, France

Magatte-niang.gueye@isorg.fr



ISORG est une entreprise française pionnière dans l'impression de photodéTECTeurs organiques grande surface et de capteurs d'images. Fondée en 2010, et forte de plus de 50 brevets, d'équipes R&D et d'une usine de production à Limoges, Isorg développe des capteurs d'images organiques pour des applications en imagerie Xray, biométrie, appareils électroniques grand public, pour ne citer que celles-là.

Les capteurs d'images sont des systèmes composés de photodéTECTeurs organiques sur matrices de transistors, ainsi que de circuits intégrés de contrôle et de lecture en dehors de la zone de détection. La photodiode organique, élément central de la technologie d'Isorg, sera présentée ici. A travers différentes études de cas dans le domaine X-ray et biométrie, nous comparerons la technologie ISORG à différentes technologies existantes dans le marché de l'imagerie.

isorg

Contrôle thermique adaptatif de Satellites par des Revêtements de Polymères Electroactifs

Gwendoline Petroffe¹, Jean-Paul Dudon², Sophie Cantin¹, Layla Beouch¹, Claude Chevrot¹, Frédéric Vidal¹ and Pierre-Henri Aubert^{1*}

¹ LPPI, Université de Cergy-Pontoise, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France.

² Thales Alenia Space (TAS), 100 Boulevard du Midi, 06150 Cannes, France

* pierre-henri.aubert@u-cergy.fr

Dans l'espace, l'équilibre thermique d'un satellite vis-à-vis de son environnement est régi par ses échanges radiatifs. Il serait ainsi très intéressant de pouvoir compter sur une émissivité infrarouge variable pour ses surfaces radiatives : forte dans les phases chaudes de la mission, faible dans les phases plus froides. Cela permettrait de réduire le budget de puissance électrique de réchauffage embarqué, de plus en plus constraint avec les nouveaux satellites à propulsion plasmique. En effet, dans l'espace, l'équilibre thermique d'un satellite n'est régi que par des échanges radiatifs. Dans ce contexte, l'étude porte sur le développement de dispositifs à base de polymère conducteur électronique électroémissif (PEDOT). L'objectif de cette étude est de concevoir un radiateur composé de plusieurs dispositifs assemblés et de l'évaluer dans des conditions de vide spatial pour des applications visant la régulation thermique de satellites artificiels. La première partie de la présentation sera consacrée à l'étude de l'incorporation du PEDOT par polymérisation chimique de son monomère au sein d'une matrice hôte.^{1,2} Cette dernière est conçue sur le modèle de réseaux de polymères interpénétrés (RIP) renforcé mécaniquement par un élastomère (caoutchouc nitrile) et un conducteur ionique à base de polyméthacrylate à chaînes pendantes d'oligo-oxyde d'éthylène. Une fois gonflé dans un liquide ionique comme le N-Ethyl-N'-méthyl-imidazolium bis-trifluorométhanesulfonyl-imide (EMITFSI) et assemblé entre deux collecteurs de courant, on obtient le dispositif électro-émissif (Fig. 1) qui a été caractérisé principalement sous vide primaire (cyclabilité, niveau de réflectivité dans l'IR). Dans une seconde partie, un radiateur est construit : il est constitué de 16 dispositifs assemblés sous forme d'une matrice 4x4 sur une plaque d'aluminium préalablement équipée de thermocouples.[3] Un capot supérieur est ensuite fixé afin d'assurer le contact électrique avec les 16 couches actives; l'ensemble présente une surface active d'environ 82cm² (Fig. 2). Une fois recouverts de Kapton®, les radiateurs ont été placés dans une chambre à vide et testés dans des conditions thermiques proches de l'environnement spatial (10⁻⁶ mbar, -60°C). Leurs comportements thermiques (sans tenir compte du flux solaire) ont été comparés à la technologie passive actuellement embarquée sur les satellites artificiels, à savoir les réflecteurs solaires optiques (OSR). Lors de la commutation entre des conditions thermiques variables, les radiateurs électroémissifs se sont avérés plus efficaces que l'OSR pour préserver la chaleur à l'intérieur du satellite lors d'environnements froids alors que dans un environnement «chaud», le rejet thermique était identique à celui de l'OSR prouvant leur intérêt pour la régulation thermique des satellites. De plus, ces systèmes s'avèrent extrêmement intéressants en termes de consommation électrique. Associés à un poids embarqué réduit, ils présentent alors un double intérêt pour l'application envisagée par rapport aux technologies embarquées existantes.

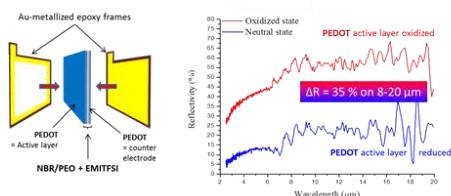


Fig. 1: (left) device assembled. (right) IR dynamic between 2-20μm

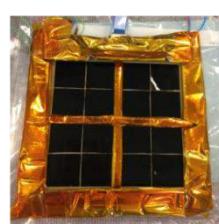
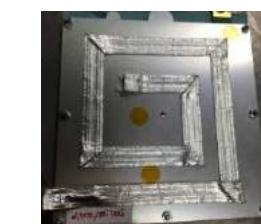


Fig. 2: Electroemissive Radiator front (left) and back (right)



Références

- [1] L.J. Goujon et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 2014, 127, 33–42. [2] G. Petroffe et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2018, 177, 23–31. [3] G. Petroffe, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells, 200 (2019) 110035

Towards self-powered dynamic glass based on nematic liquid crystals and organic photovoltaic thin films

Thomas Reggettier¹, Sadiara Fall¹, N. Brouckaert¹, Olzhas A. Ibraikulov¹, Malgosia Kaczmarek², Giampaolo D'Alessandro³, Nicolas Leclerc⁴, Thomas Heiser^{1*}

¹ Laboratoire ICube, Université de Strasbourg, CNRS, 23 rue du Loess, Strasbourg, 67037, France.

² Physics and Astronomy, University of Southampton, Southampton, UK

³ Mathematical Sciences, University of Southampton, Southampton, UK

⁴ Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, Université de Strasbourg, CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France.

*thomas.heiser@unistra.fr

Dynamic glass, whose transmittance in the visible and NIR can be adjusted under the action of an external stimulus, allows us to monitor solar radiation in buildings and vehicles and to improve energy performance. The most advanced dynamic glass technologies currently available are based on electrochromic, photochromic or thermochromic materials. However, their large-scale use is still limited by high costs, high energy consumption, slow response times or lack of user control.

In this communication, we will present a new type of dynamic glazing that has the potential to overcome some of the bottlenecks of existing technologies. The devices, called photovoltaic spatial light modulator (or PSLM), combines a layer of a twisted nematic liquid crystals with an organic photovoltaic thin film and offers an unprecedented level of performance and control over light transmission. The overall structure of the device is similar to that of a standard liquid crystal valve, except for the organic layer, which is used for liquid crystal alignment and photon harvesting (Figure 1a). As with a standard light valve, the transmittance of the device under cross-polarizers is reduced by applying an external voltage whose amplitude exceeds the liquid crystal Freedericksz transition voltage V_{Fr} . We will show that for PSLMs, the V_{Fr} decreases in amplitude with increasing light intensity leading to a decrease in the device transmittance at a fixed voltage. By studying the impact of different organic interfacial layers on the optical response of the device, we will further demonstrate that the light-induced shift in V_{Fr} is due to a photoelectric field generated by the organic thin film under illumination. The electric field modifies the liquid crystal director and alters the transparency of the device. We will further show that it is possible to modulate the transmittance at zero bias by using a thin film based on a P3HT:ICBA tandem bulk heterojunction (Figure 1b). These results pave the way for a new self-powered dynamic glass technology, with sub-second response times and straightforward user-control.

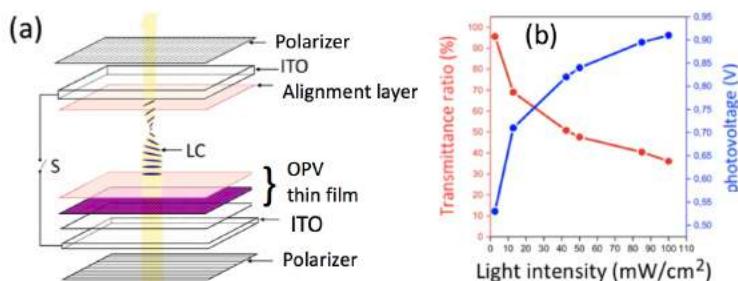


Figure 1: a) PSLM device structure. b) Ratio between transmittance before and immediately after closing the switch (S), and photovoltage versus light intensity.

Potentialités des Heptazines pour l'Ingénierie des Interfaces des Dispositifs de l'Electronique Imprimée

Issoufou Ibrahim Zamkoye,¹ Gabin Galnon,¹ Clémence Allain,² Rémi Antony,¹ Thierry Trigaud,¹ Pierre Audebert,² Bernard Ratier,¹ Johann Bouclé,^{1,*}

¹ Univ. Limoges, CNRS, XLIM, UMR 7252, F-87000 Limoges, France

² PPSM, ENS Cachan, CNRS, Université Paris-Saclay, F-94235 Cachan, France

* Email de l'auteur correspondant : johann.boucle@unilim.fr

Les heptazines constituent une famille de composés aromatiques riches en azote leur conférant un caractère électro-déficient très prononcé. Leur réduction aisée et réversible, couplée à des propriétés optiques intéressantes (grande transparence dans le visible, fluorescence retardée, etc.) et une certaine stabilité thermique, leur confère ainsi de fortes potentialités pour des dispositifs variés, en particulier dans le domaine de l'optoélectronique organique ou hybride [1]. Néanmoins, très peu de réalisations ont été reportées jusqu'à présent dans la littérature.

Jusqu'alors synthétisées à partir de la 2,5,8-trichloro-heptazine à l'aide de procédés relativement dangereux pour le manipulateur (extraction multi-étapes d'acide chlorhydrique gazeux souvent associé à des traces de chlore) [2], nous avons récemment proposé une voie élégante et simple pour la synthèse de la 2,5,8-tris(3,5-diethyl-pyrazolyl)-heptazine (ou TDEP-Heptazine), présentant des groupements diethyl-pyrazolyl très facilement substituables, ouvrant la voie à une famille de molécules d'intérêts applicatifs très variés [3].

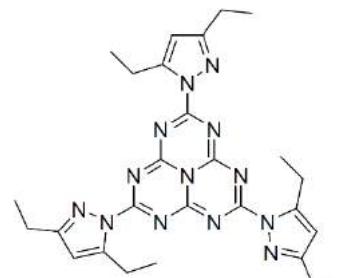


Figure 1 – Structure de la molécule 2,5,8-tris(3,5-diethyl-pyrazolyl)-heptazine (ou TDEP-Heptazine) [3]

Dans ce travail, nous présentons les propriétés physiques de films minces de TDEP-heptazine déposés en solution ou par sublimation sous vide, en vue de leur utilisation comme matériaux d'interface au sein de dispositifs organiques ou hybrides. En particulier, nous discuterons leurs propriétés optiques (absorption et émission) à l'état solide, ainsi que leur capacité à moduler le travail de sortie d'électrodes transparentes conductrices comme l'ITO, via des mesures effectuées par microscopie à sonde de Kelvin (KPFM). Grâce à un caractère accepteur d'électron très marqué, les films minces de TDEP-heptazine permettent par ailleurs d'accélérer les transferts électroniques découlant de la photo-excitation d'une couche active émettrice à base de tris-(8-hydroxyquinoline)-aluminium (Alq3) utilisé comme système modèle. Ce travail ouvre ainsi la voie à une nouvelles familles de composés moléculaires d'intérêts pour l'ingénierie des interfaces.

Références

[1] S. Kumar et al., *Journal of Materials Chemistry A* **6** (2018) 21719-21728

[2] E. Kroke et al., *New Journal of Chemistry* **26** (2002) 508-512

[3] L. Galmiche et al, *Chem. Sci.* **10** (2019) 5513-5518

Adam	Pierre-Michel	pierre_michel.adam@utt.fr	Université de Technologie de Troyes
Andrés Castán	José María	josemaria.andrescastan@univ-angers.fr	Université d'Angers/Moltech-Anjou
Aubert	Pierre-Henri	pierre-henri.aubert@u-cergy.fr	Université de Cergy-Pontoise
Audebert	Pierre	pierre.audebert@ens-paris-saclay.fr	ENS Paris-Saclay
Avalos Quiroz	Yatzil Alejandra	avalos@cinam.univ-mrs.fr	CINaM
Belkbir Mrani	Moulay Ahmed	mlyahmedmrani@yahoo.fr	Ecole Mohammadia d'ingénieurs
Bellynck	Sebastien	sebastien.bellynck@univ-paris-diderot.fr	Université de Paris
Berson	Solenn	solenn.berson@cea.fr	CEA-LITEN
Berthe	Maxime	maxime.berthe@isen.fr	CNRS
Berton	Nicolas	nicolas.berton@univ-tours.fr	Université de Tours
Biniek	Laure	laure.biniek@ics-cnrs.unistra.fr	CNRS
Blanchard	Philippe	philippe.blanchard@univ-angers.fr	Université d'Angers - CNRS
Bonnet	Roméo	romeo.bonnet@univ-paris-diderot.fr	Université de Paris
Bouclé	Johann	johann.boucle@unilim.fr	Université de Limoges / CNRS
Bouihi	Fatiha	fatiha.bouihi@gmail.com	Université de Tours
Bouit	Pierre-Antoine	pierre-antoine.bouit@univ-rennes1.fr	Université de Rennes 1
Brinkmann	Martin	martin.brinkmann@ics-cnrs.unistra.fr	CNRS
Bui	Thanh-Tuan	tbui@u-cergy.fr	Université de Cergy-Pontoise
Cabanetos	Clément	clement.cabanetos@univ-angers.fr	Université d'Angers
Cabau	Lydia	lydia.cabau@cea.fr	CEA
Ceugniet	Fabien	fabien.ceugniet@etu.unistra.fr	ICPEES
Chenais	Sebastien	sebastien.chenais@univ-paris13.fr	Université Paris 13 et CNRS
Coffinier	Yannick	yannick.coffinier@univ-lille1.fr	CNRS
Dalinot	Clement	clement.dalinot@univ-angers.fr	Université d'Angers
Dalla Francesca	Kevin	kevindallafrancesca@gmail.com	Université Paris Diderot
Demadrille	Renaud	renaud.demadrille@cea.fr	CEA-DIESE-SyMMES
Derouich	Sarra	sarra.derouich@univ-paris-diderot.fr	UNVIVERSITE Paris 7
Durand	Pablo	pablo.durand.chimie@gmail.com	Université de Strasbourg
Favereau	Ludovic	ludovic.favereau@univ-rennes1.fr	Université de Rennes
Ferchichi	Khaoula	khaoula.ferchichi.etu@univ-lille.fr	Université de Lille
Gjergji	Sini	gjergji.sini@u-cergy.fr	Université de Cergy-Pontoise
Godey	Sylvie	sylvie.godey@iemn.univ-lille1.fr	CNRS
Guerboukha	Mohamed-Amine	mohamed.amine.guerboukha@gmail.com	Aix Marseille Université
Guerin	David	david.guerin@univ-lille.fr	UMR CNRS 6510
Gueye	Magatte	magatte.gueye@protonmail.com	Isorg
Heinrich	Benoît	benoit.heinrich@ipcms.unistra.fr	CNRS
Heiser	Thomas	thomas.heiser@unistra.fr	Université de Strasbourg
Hirsch	Lionel	lionel.hirsch@ims-bordeaux.fr	Université de Bordeaux - CNRS
Hnid	Imen	im.hnid@gmail.com	Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris
Hourlier	Djamilia	djamilia.hourlier@univ-lille.fr	Université de Lille
Ibrahim	Nagham	nagham_ibrahim5@hotmail.com	université d'angers
Jeux	Victorien	v.jeux@escom.fr	UTC-ESCOM
Kreher	David	david.kreher@upmc.fr	Sorbonne Université
Krzeminski	Christophe	christophe.krzeminski@isen.fr	ISEN-Lille
Labiod	Amina	labiodamina@gmail.com	Université de Strasbourg
Lacroix	Jean Christophe	lacroix@univ-paris-diderot.fr	Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris
Le	Tuan	tuan.le@ens-paris-saclay.fr	Ecole normale supérieure Paris-Saclay
Leclerc	Nicolas	leclercn@unistra.fr	ICPEES
Ledos	Nicolas	nicolas.ledos@univ-rennes1.fr	Université de Rennes 1
Lemouchi	Cyprien	cyprien.lemouchi@ensicaen.fr	ENSICAEN
Lenfant	Stéphane	stephane.lenfant@iemn.univ-lille1.fr	CNRS
Leveque	Patrick	patrick.leveque@unistra.fr	Université de Strasbourg
Liotier	Johan	johan.liotier@cea.fr	CEA Grenoble
Liu	Mingyang	neo_meanyoung@163.com	Université Paris Diderot

Lmimouni	Kamal	kamal.lmimouni@iemn.univ-lille1.fr	Université de Lille
Lucas	Fabien	fabien.lucas@univ-rennes1.fr	univeristé de Rennes 1
Mbaigoto Dounia	Ndoude	mbaigoto.ndoude@olaenergy.com	OILIBYA
Melin	Thierry	thierry.melin@isen.iemn.univ-lille1.fr	CNRS
Miomandre	Fabien	mioman@ens-cachan.fr	ENS Paris-Saclay
Murat	Yolande	muratyolande@gmail.com	Kiel University
Nicolas	Yohann	yohann.nicolas@u-bordeaux.fr	université de bordeaux
Odobel	Fabrice	Fabrice.Odobel@univ-nantes.fr	CEISAM
Olivier	Simonetti	olivier.simonetti@univ-reims.fr	Univ. Reims Champagne Ardenne
Pai	Sandesh	Sandesh.Pai@tcichemicals.com	TCI
Pereira	Eléna	elena@laas.fr	CNRS
Pigot	Corentin	pigotcorentin2@gmail.com	Aix-Marseille Université
Rammal	Mohammad	mohammad.rammal@etu.unistra.fr	Université de Strasbourg
Rault-Berthelot	Joëlle	joelle.rault-berthelot@univ-rennes1.fr	UMR CNRS 6226
Roger	Maxime	maxime.roger@umontpellier.fr	Institut Charles Gerhardt Montpellier
Rolle	Sébastien	sebastien rolle@bio-logic.net	Bio Logic
Roncali	Jean	jeanroncali@gmail.com	CNRS
Ruiz-Carretero	Amparo	amparo.ruiz@ics-cnrs.unistra.fr	CNRS
Saadeh	Maria	maria.saadeh@etud.univ-angers.fr	université d'angers
Schmaltz	Bruno	bruno.schmaltz@univ-tours.fr	Université de Tours
Schombourger	Adrien	a.schombourger@mbraun.fr	M.Braun France SAS
Séguy	Isabelle	iseguy@laas.fr	LAAS
Simon	Jean-Jacques	jean-jacques.simon@univ-amu.fr	AMU
Simón Marqués	Pablo	pablo.simon@univ-angers.fr	Université d'Angers
Stejskal	Jaroslav	stejskal@imc.cas.cz	Czech Academy of Scinces
Stomp	Romain	romain.stomp@zhinst.com	Zurich instrument
Sun	Xiaonan	sun.xiaonan@univ-paris-diderot.fr	University of Paris diderot
Terrasson	Vincent	v.terrasson@escom.fr	ESCOM
Thomas	Louis	l.thomas-phy@outlook.fr	CNRS
Tran-Van	Francois	francois.tran@univ-tours.fr	Université de Tours
Trchova	Miroslava	trchova@imc.cas.cz	Czech Academy of Sciences
Trigaud	Thierry	thierry.trigaud@xlim.fr	Université de Limoges
Untilova	Viktoriaia	viktoriaia.untilova@ics-cnrs.unistra.fr	Université de Strasbourg
Vignal	Thomas	thomas.vignal1@u-cergy.fr	Université de Cergy-Pontoise
Vignau	Laurence	laurence.vignau@ims-bordeaux.fr	Bordeaux INP/ENSCBP
Voisin	Pierre-Julien	camille.bertrand@htds.fr	HTDS
Vuillaume	Dominique	dominique.vuillaume@iemn.univ-lille1.fr	CNRS
Wantz	Guillaume	guillaume.wantz@ims-bordeaux.fr	Bordeaux INP - ENSCBP
Yao	Xinlei	yxlei676@gmail.com	Université de Paris
Yin	Jun	Jun.Yin@isen.iemn.univ-lille1.fr	IEMN/CNRS



ANR-11-EQPX-0015_EXCELSIOR

