

Université de Montréal

Synthèse, caractérisation et applications de polyesters dérivés d'oligothiophènes

par

Anne Donat-Bouillud

Département de Chimie

Faculté des Arts et Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en Chimie

Mai, 1998

© Anne Donat-Bouillud, 1998



QD

3

U54

1998

V.026

Université de Montréal

Écriture, communication et politiques de gestion (1998-1999)

1998

École Jean-Jacques Lussier

Département de Chimie

École des Arts et Sciences

Il est permis de photocopier les extraits pour

usage personnel, à condition de mentionner le

Pharmacien (P.D.)

de l'École

1998

Université de Montréal 1998



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée:
Synthèse, caractérisation et applications de polyesters dérivés d'oligothiophènes

présentée par:
Anne Donat-Bouillud

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes:

| | |
|-----------------|------------------------|
| Julian Zhu | président-rapporteur |
| Mario Leclerc | directeur de recherche |
| Christian Reber | membre du jury |
| Jean Roncali | examineur externe |
| Serge Demers | représentant du doyen |

Thèse acceptée le:23.10.1998.....

Sommaire

Le travail présenté ici a pour but de synthétiser des polyesters dérivés d'oligothiophènes utilisables dans des diodes électroluminescentes et des dispositifs optiques non-linéaires.

Différents polyesters dérivés d'oligothiophènes (de une à six unités) ont été synthétisés par polycondensation en masse. Trois groupes espaceurs ont été utilisés: le 1,10-décane-1,10-diol, le 1,6-hexane-1,6-diol et l'hexaéthylène-glycol. La structure chimique des polyesters a été étudiée entre autres, par spectroscopie RMN. Cette technique a montré que les polyesters avaient une structure parfaitement alternée.

Les propriétés optiques de ces polyesters ont montré que cette famille de polyesters pouvait émettre sur une large gamme du spectre du visible, ce qui en fait de bons candidats pour les diodes électroluminescentes. En outre, à partir de quatre unités thiophène les polyesters ont montré une certaine électroactivité. Les polyesters avec cinq

et six unités thiophène ont, de plus, la capacité d'être réduits et les mesures de conductivité *in-situ* ont montré que les électrons et les trous sont transportés avec une efficacité comparable au sein du polymère. Enfin, les polyesters possédant un groupe espaceur hydrophile forment facilement des films par la technique de Langmuir-Blodgett.

L'ensemble de ces propriétés a fait de ces polymères de bons candidats pour la fabrication de diodes électroluminescentes à base de films Langmuir-Blodgett. Des résultats intéressants ont été obtenus avec les polyesters à base de dérivés du pentathiophène et du sexithiophène. Cependant, l'électroluminescence reste assez faible et une amélioration pourrait être obtenue en utilisant des matériaux plus luminescents.

Les propriétés non-linéaires de ces polyesters ont été étudiées en solution par la technique du z-scan. Les valeurs de $\chi^{(3)}$ extrapolées à un film mince sont très supérieures à celles obtenues avec des poly(3-alkylthiophènes) (10^{-9} esu vs 10^{-12} esu, respectivement). Cette augmentation a été attribuée au fait que la longueur de conjugaison est constante dans les polyesters et à l'étroitesse de la bande d'absorption. L'orientation des polyesters pourrait être une voie prometteuse pour l'amélioration des propriétés non-linéaires.

Table des Matières

| | |
|--|--------------|
| Sommaire | i |
| Table des matières | iii |
| Liste des tableaux | ix |
| Liste des figures | xi |
| Liste des abréviations | xviii |
| Remerciements | xxi |
| Dédicace | xxiii |
| | |
| Introduction | 1 |
| | |
| 1. Les polymères conducteurs | 1 |
| 2. Polarons et bipolarons | 3 |
| 3. Oligothiophènes et processus de π -dimérisation | 4 |
| 4. Applications des oligomères et des polymères π -conjugués | 16 |

| | |
|---|-----------|
| 5. Diodes électroluminescentes (DEL) | 17 |
| 5.1. Choix des électrodes | 20 |
| 5.2. Choix des matériaux électroluminescents | 23 |
| 6. Optique non-linéaire | 28 |
| 6.1. Principe et modélisation mathématique | 29 |
| 6.1.1. Génération de la deuxième harmonique | 33 |
| 6.1.2. Génération de la troisième harmonique | 34 |
| 6.2. Non-linéarité microscopique | 39 |
| 6.3. Exemples de matériaux non-linéaires | 40 |
| 6.3.1. Optique non-linéaire du deuxième ordre | 41 |
| 6.3.2. Optique non-linéaire du troisième ordre | 41 |
| 7. Objectifs | 46 |
| Références | 48 |
| | |
| Chapitre I: Partie expérimentale | 52 |
| | |
| I.1. Caractérisation thermique | 52 |
| I.2. Spectroscopie RMN | 53 |
| I.3. Chromatographie d'exclusion stérique | 53 |
| I.4. Spectroscopie UV-Visible-NIR et fluorescence | 53 |
| I.5. Mesures électrochimiques | 54 |
| I.5.1. Voltampérométrie cyclique | 54 |

| | |
|--|-----------|
| I.5.2. Spectroélectrochimie | 55 |
| I.5.3. Conductivités <i>in-situ</i> et <i>ex-situ</i> | 56 |
| Conductivité <i>in-situ</i> | 56 |
| Conductivité <i>ex-situ</i> | 57 |
| I.6. Films Langmuir-Blodgett | 59 |
| I.6.1. Principe de la technique du Langmuir-Blodgett | 59 |
| I.6.2. Expérimentation | 64 |
| I.7. Mesures sur les diodes électroluminescentes | 65 |
| I.7.1. Fabrication de la diode | 65 |
| I.7.2. Mesure des propriétés des diodes | 65 |
| I.8. Mesures en optique non-linéaire | 67 |
| Références | 72 |
| Chapitre II: Synthèse des oligomères et des polyesters | 73 |
| II.1. Synthèse des oligothiophènes substitués | 74 |
| II.1.1. 4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène et 3',4'-dihexyl-2,2';5',2''-terthiophène | 74 |
| 3-décylthiophène et 3,4-dihexylthiophène | 74 |
| II.1.2. 3',4''-décyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène | 74 |
| 4,4'-didécyl-3,5,3',55'-tétrabromo-2,2'-bithiophène (composé 1) | 75 |

| | |
|--|-----------|
| 4',3''-dibromo-3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène (Composé 2) | 75 |
| 3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène (composé 3) | 77 |
| II.1.3. 3'',4'''-dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''' ;5''',2''''-pentathiophène (Composé 5) | 77 |
| 2,5-dibromo-3,4-dihexylthiophène (composé 4) | 77 |
| 3'',4'''-dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''' ;5''',2''''-pentathiophène | 79 |
| II.1.4.3''',4''''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''' ;5''',2'''' ;5''''',2'''''-sexithiophène (Composé 7) | 79 |
| II.2.Fonctionnalisation des oligomères | 81 |
| II.2.1. Synthèse des oligomères fonctionnalisés par des α,ω -diacides ... | 81 |
| II.2.2. Synthèse des oligomères fonctionnalisés par des chlorures d'acide | 83 |
| II.3. Synthèse des polyesters | 83 |
| II.4. Conclusion | 85 |
| Références | 88 |
| Chapitre III: Caractérisation des polyesters | 89 |
| III.1.Introduction | 89 |
| III.2.Structure Chimique | 90 |
| III.3.Chromatographie d'exclusion stérique | 94 |
| III.4.Analyse enthalpique différentielle | 95 |

| | |
|--|------------|
| III.5. Propriétés optiques des polyesters | 98 |
| III.6. Propriétés électrochimiques et électriques | 104 |
| III.6.1. Voltampérométrie Cyclique | 105 |
| III.6.2. Caractérisation des porteurs de charge | 108 |
| III.7. Conclusion | 119 |
| Références | 120 |
| | |
| Chapitre IV: Fabrication et caractérisation des diodes électroluminescentes | 122 |
| | |
| IV.1. Introduction | 122 |
| IV.2. Fabrication des diodes électroluminescentes | 123 |
| Films Langmuir-Blodgett | 125 |
| IV.3. Propriétés optiques et électriques des polyesters à l'état solide | 131 |
| IV.4. Caractérisation des diodes électroluminescentes | 137 |
| IV.4.1. Diode à base de PPOE6 | 137 |
| IV.4.2. Diode à base de PSOE6 | 142 |
| IV.4.3. Diode à base de PQOE6 | 146 |
| IV.5. Conclusion | 147 |
| Références | 148 |
| | |
| Chapitre V: Mesures des propriétés optiques non-linéaires | 150 |

| | |
|--|------------|
| V.1.Introduction | 150 |
| V.2.Propriétés optiques linéaires de polyesters | 151 |
| V.3.Mesures de z-scan | 155 |
| V.3.1.Rappel | 155 |
| V.3.2.Principe de la mesure | 156 |
| V.4.Résultats | 157 |
| V.4.1.Mesures en solution | 157 |
| V.4.2.Extrapolation des mesures pour un film mince | 165 |
| V.4.3.Comparaison avec les mesures de mélange à quatre ondes dégénérées | 168 |
| V.5.Conclusion | 168 |
| Références | 170 |
| | |
| Conclusion | 172 |
| Références | 178 |
| | |
| Annexe 1:Les systèmes d'unités en optique non-linéaire | i |
| | |
| Annexe 2 :Synthèse des oligomères et des polyesters | ii |

Liste des tableaux

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tableau 1 | Potentiels d'oxydation d'oligothiophènes non-substitués | 8 |
| Tableau 2 | Energies de transitions des divers stades redox des oligothiophènes ECnT | 15 |
| Tableau III.1 | Masse molaire des polyesters et indice de polydispersité | 96 |
| Tableau III.2 | Propriétés thermiques des polyesters | 97 |
| Tableau III.3 | Propriétés optiques des polyesters en absorption, en solution dans le chloroforme. | 100 |
| Tableau III.4 | Propriétés d'émission des polyesters en solution | 103 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tableau III.5 | Propriétés électrochimiques des polyesters à l'état solide | 106 |
| Tableau IV.1 | Aire moléculaire des polyesters par unités de répétition. | 129 |
| Tableau IV.2 | Longueurs d'onde des maxima d'absorption et d'émission des polyesters à l'état solide | 132 |
| Tableau IV.3 | Valeur de la largeur de la bande interdite des polyesters à l'état solide | 136 |
| Tableau V.1 | Présentation de certaines propriétés optiques des polyesters | 154 |
| Tableau V.2. | Valeurs du $\chi^{(3)}$ obtenues pour les différents polyesters | 158 |
| Tableau V.3. | Valeurs du $\chi^{(3)}$ extrapolées pour un film mince | 166 |
| Tableau A.1.1 | Unités utilisées en optique non-linéaire | i |

Liste des figures

| | | |
|-----------|--|----|
| Figure 1 | Structure chimique de certains polymères π -conjugués | 2 |
| Figure 2 | Structure proposée pour les radicaux cations (polarons) et les dications (bipolarons) | 5 |
| Figure 3 | Niveaux d'énergie associés à la création de polarons et de bipolarons | 6 |
| Figure 4 | Réorganisation des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires lors de l'oxydation du sexithiophène. | 11 |
| Figure 5a | Structure du trimère synthétisé par Hill <i>et al.</i> | 13 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figure 5b | Structure des oligomères ECnT synthétisés par Bauerle <u>et al.</u> | 13 |
| Figure 6 | Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente. | 19 |
| Figure 7 | Schéma de la première diode électroluminescente réalisée avec des polymères π -conjugués | 24 |
| Figure 8 | Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente possédant une structure ayant une couche transporteuse de trous (HTL) . | 27 |
| Figure 9 | Polarisation d'un matériau non-linéaire en fonction du champ E appliqué. | 30 |
| Figure 10 | Exemple de structure d'un matériau possédant un $\chi^{(2)}$ élevé. | 42 |
| Figure 1.1 | Instrumentation utilisée lors des mesures de conductivité <i>in-situ</i> | 58 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figure 1.2 | Dépot et compression d'une monocouche | 60 |
| Figure 1.3 | Transfert de la monocouche sur un substrat | 62 |
| Figure 1.4 | Différents types de transfert d'une monocouche sur un substrat | 63 |
| Figure 1.5 | Représentation schématique de la structure d'une diode électroluminescente | 66 |
| Figure 1.6 | Schéma du montage utilisé pour la technique du z-scan | 68 |
| Figure 1.7 | Courbe schématique de la réponse non-linéaire d'un composé ayant un $\chi^{(3)}$ positif. | 70 |
| Figure 2.1 | Synthèse du 3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''' -quaterthiophène (Composé 3) | 76 |
| Figure 2.2 | Synthèse du 3'',4'''-dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''' -pentathiophène (composé 5) | 78 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 2.3 | Synthèse du 3'',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''; 5''''',2''''''-sexithiophène (composé 7) | 80 |
| Figure 2.4 | Fonctionnalisation des oligomères: Exemple avec le composé 3 | 82 |
| Figure 2.5 | Polycondensation en masse: Exemple avec le polyester dérivé du composé 3: PQC10 | 84 |
| Figure 2.6a | Structure et acronyme des différents polyesters synthétisés (de 2 à 4 unités thiophène). | 86 |
| Figure 2.6b | Structure et acronyme des différents polyesters synthétisés (de 5 à 6 unités thiophène). | 87 |
| Figure 3.1 | Spectre RMN ¹ H de PQC10 dans le CDCl ₃ | 91 |
| Figure 3.2 | Spectre RMN ¹ H de PPC10 dans le CDCl ₃ | 93 |
| Figure 3.3 | DSC modulée de PPC10 | 99 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 3.4 | Spectres d'absorption UV-vis et d'émission de PTC10. | 102 |
| Figure 3.5 | Cyclovoltamogramme de PQC10 à l'état solide et conductivité <i>in-situ</i> en V vs SCE | 107 |
| Figure 3.6 | Cyclovoltamogramme de PSC10 à l'état solide, V vs SCE | 109 |
| Figure 3.7 | Spectroélectrochimie UV-vis-NIR de PQC10 durant l'oxydation. (V vs SCE) | 111 |
| Figure 3.8 | a) Spectroélectrochimie de PPC10, oxydation b) Spectroélectrochimie de PPC10, retour | 114 |
| Figure 3.9 | Spectroélectrochimie de PPC10 en réduction .. | 116 |
| Figure 3.10 | Cyclovoltamogramme de PPC10 et conductivité <i>in-situ</i> de PPC10 | 117 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Figure 4.1 | Isothermes de pression de surface de PPOE6 et PPC10 | 126 |
| Figure 4.2 | Stabilité d'une monocouche de PQOE6 à l'interface air/eau | 127 |
| Figure 4.3 | Spectres d'absorption et d'émission du PQC10 à l'état solide. | 133 |
| Figure 4.4 | Courant et puissance optique pour une diode à base de PPOE6 en fonction de la tension appliquée . | 139 |
| Figure 4.5 | Courbe logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée pour une diode à base de PPOE6. | 140 |
| Figure 4.6 | Courant et puissance optique pour une diode à base de PSOE6 en fonction de la tension appliquée . | 143 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Figure 4.7 | Courbe logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée pour une diode à base de PSOE6. | 145 |
| Figure 5.1 | Spectres UV-visible des différents polyesters, PBC10, PTC10, PQC10 et PPC10 en solution dans le chloroforme | 152 |
| Figure 5.2 | Courbes z-scan obtenues pour le chloroforme et le CS ₂ | 159 |
| Figure 5.3 | Courbe z-scan obtenue pour le PBC10 | 160 |
| Figure 5.4 | Variation de $\chi^{(3)}$ en fonction du nombre d'unités thiophène. | 162 |
| Figure 5.5 | Variation du logarithme de $\chi^{(3)}$ en fonction du logarithme du nombre d'unités thiophène. | 164 |

Liste des abréviations

| | |
|-------------------|------------------------------------|
| a.c. | courant alternatif |
| c | vitesse de la lumière dans le vide |
| C | coulomb |
| CT | coefficient de transfert |
| d | doublet (RMN) |
| dd | doublet dédoublé (RMN) |
| d.c. | courant continu |
| DEL | diode électroluminescente |
| DSC | analyse enthalpique différentielle |
| e | charge électronique |
| E | intensité du champ électrique |
| E_{exci} | énergie du faisceau incident |
| E_{ox} | potentiel d'oxydation |
| E_{red} | potentiel de réduction |
| FET | transistor à effet de champ |
| I | courant |
| I_{ω} | intensité de l'onde incidente |
| IR | infra-rouge |

| | |
|------------------|--|
| ITO | “indium tin oxide” |
| L_{eff} | longueur de la cuve |
| m | multiplet (RMN) |
| M_n | masse molaire moyenne en nombre |
| M_p | masse molaire moyenne en poids |
| M_p/M_n | indice de polydispersité |
| n | indice de réfraction |
| N | nombre d'unités thiophène |
| Nd | densité électronique |
| NIR | proche infra-rouge |
| ppm | partie par million |
| PBC10 | poly(1,10-décane-4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxylate) |
| PPC10 | poly(1,10-décane-3'',4''-dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''-pentathiophène-5,5''''-dicarboxylate) |
| PPOE6 | poly(1,6-hexaéthylèneglycol-3'',4''-dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''-pentathiophène-5,5''''-dicarboxylate) |
| PQC10 | poly(1,10-décane-3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophène-5,5''''-dicarboxylate) |
| PQOE6 | poly(1,6-hexaéthylèneglycol-3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophène-5,5''''-dicarboxylate) |
| PSC10 | poly(1,10-décane-3'',4''''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2''''''-sexithiophène-5,5''''''-dicarboxylate) |

| | |
|------------------|--|
| PSOE6 | poly(1,6-hexaéthylèneglycol-3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2''''''-sexithiophène-5,5''''-dicarboxylate) |
| PTC10 | poly(1,10-décane-3',4'-dihexyl-2,2';5',2''-terthiophène-5,5''-dicarboxylate) |
| r | déplacement induit par un champ électrique entre deux charges |
| RMN | résonnance magnétique nucléaire |
| s | singulet |
| S | Siemens |
| SCE | électrode saturée au calomel |
| t | triplet (RMN) |
| T _f | température de fusion |
| T _g | température de transition vitreuse |
| THF | tétrahydrofurane |
| u.a. | unités arbitraires |
| UV | ultra-violet |
| λ | longueur d'onde |
| λ_{\max} | longuer d'onde d'absorption maximale |
| σ | conductivité électrique |
| ϕ | rendement quantique |
| $\chi^{(1)}$ | susceptibilité linéaire du premier ordre |
| $\chi^{(2)}$ | susceptibilité optique non-linéaire du second ordre |
| $\chi^{(3)}$ | susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre |

Remerciements

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de recherche, le professeur Mario Leclerc, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et surtout pour ses conseils, sa très grande disponibilité et les nombreux stages que j'ai pu effectuer.

Je désire remercier le Dr. Leonid Goldenberg pour son aide précieuse lors de la fabrication et de la caractérisation des diodes électroluminescentes lors de mon séjour à l'Université de Durham (Grande Bretagne). Je remercie le Pr Petty pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je remercie également le Dr. David Harris et Gul Coskun pour leur aide lors des mesures d'optique non-linéaire. Je remercie le Pr Dorsinville pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens à remercier les Professeurs Christian Reber, Michel Armand, Gilles Durocher de l'Université de Montréal ainsi que le Professeur Daniel Bélanger de l'UQAM pour l'utilisation de certains de leurs appareils.

Enfin, un merci spécial à mes collègues de laboratoires: Karim, Jean-Yves, Louise, Roula, Isabelle, Martin, Maxime, François, Martine, Paul, Claudio, Angela, Serge, Mireille et Ernesto qui, par leurs conseils, leur support ou leur collaboration ont contribué à la réalisation de ce travail. Merci également à l'équipe de Julian Zhu et celle de Michel Armand pour les conversations pleines d'entrain que nous avons pu avoir.

Mon séjour au Canada n'aurait sans doute pas été aussi agréable sans les sorties avec Isabelle, Stéphane T., Louise et Stéphane O. et les conversations avec Jean-Yves sur les différences culturelles entre la France et le Québec.

Enfin, un énorme merci à André qui m'a soutenue tout au long de ces études de Doctorat et qui m'a aidée et encouragée durant la période "difficile" de la rédaction.

Finalement, je tiens à remercier mes parents pour leur soutien (malgré la distance) tout au long de cette thèse et pour m'avoir donné le goût d'entreprendre de longues études. Merci aussi à ma soeur Catherine pour ses encouragements de Noël dernier.

Je remercie aussi le CRSNG et le Petroleum Research Fund pour leur support financier.

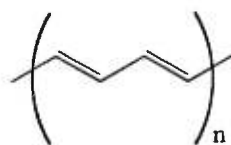
A mes parents

Introduction

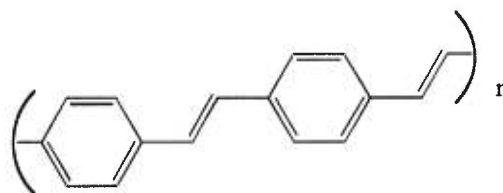
1. Les polymères conducteurs

Les polymères synthétiques sont connus depuis le début du siècle et sont depuis utilisés couramment dans la vie quotidienne. En effet, ils ont des applications dans le textile, l'ameublement, l'automobile, etc. De plus, leur mise en oeuvre est relativement aisée et leur coût faible. Dans la plupart des applications en électronique, les matériaux "plastiques" jouent un rôle d'isolant électrique. Pourtant, à la fin des années 70, une nouvelle classe de polymères a fait son apparition: il s'agit des polymères π -conjugués appelés également *polymères conducteurs*¹. Ces polymères organiques sont très étudiés, tant par les laboratoires académiques qu'industriels^{1,2}, et ceci afin de concevoir et de synthétiser les matériaux les plus performants. Ces recherches ont produit une grande diversité de famille de polymères conjugués comme par exemple, le polyacétylène, le polyparaphénylènevinylène, le polypyrrole, le polyphénylène, le polyaniline et le polythiophène (Figure 1). Ces matériaux présentent une gamme étendue de propriétés

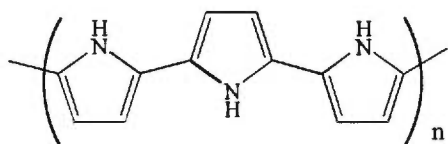
Polymères π -conjugués



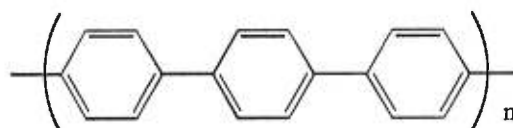
Polyacétylène



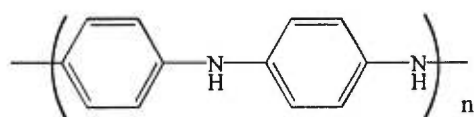
Poly(phénylènevinylène)



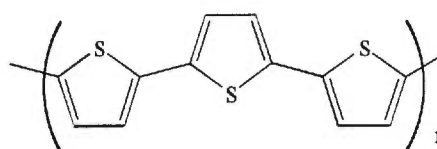
Polypyrrole



Polyphénylène



Polyaniline



Polythiophène

Figure 1 Structure chimique de certains polymères π -conjugués

physiques qui vont de la conductivité électrique¹ (qui peut varier entre celle du bore et celle du cuivre), à la photoconductivité², la photoluminescence³ et à l'électroluminescence¹. Les propriétés électriques et optiques de ces polymères ont également engendré de nombreuses applications dans le domaine des batteries au lithium et autres supercapacitances⁴, des senseurs^{5, 6} ou même des revêtements antistatiques¹. Leur utilisation en tant que muscles artificiels⁷ a même été envisagée. Toutefois, une des principales difficultés à laquelle les chercheurs se sont heurtés, est l'instabilité à l'air, l'insolubilité et l'infusibilité de la plupart de ces polymères. L'ajout de substituants alkyle⁸ et alkyloxy⁹ a remédié à l'insolubilité et l'infusibilité, tandis que les études se sont concentrées sur des polymères aromatiques qui sont plus stables à l'air.

Comme mentionné plus haut, ces polymères conducteurs possèdent une chaîne principale conjuguée. Cependant, ils ne sont pas conducteurs dans leur état neutre¹⁰ et doivent être oxydés ou réduits afin de présenter des propriétés conductrices. L'oxydation ou la réduction peuvent se faire chimiquement (I_2 , $FeCl_3$, Na , etc...) ou électrochimiquement. Nous allons aborder les mécanismes de conduction ainsi que la nature des espèces conductrices, puis nous reviendrons sur certaines applications spécifiques de ces polymères conjugués et des oligomères qui leur sont apparentés.

2. Polarons et bipolarons

Dans les polymères π -conjugués, la conduction est réalisée grâce à la création et

à la migration de porteurs de charges. Pour les formes oxydées dans des systèmes π -conjugués non dégénérés, les porteurs de charge sont des radicaux cations (polarons) ou des dications (bipolarons), tandis que leurs analogues négatifs sont créés par réduction. Lors de la première oxydation, un électron est arraché, ce qui crée un radical cation qui peut se délocaliser sur plusieurs unités monomères (figure 2). Si l'oxydation du polymère est poursuivie, on observe la création d'un dication qui peut lui aussi se délocaliser sur plusieurs unités monomères. La figure 3 illustre les différents niveaux d'énergie associés à la création de ces porteurs de charges. Comme le polaron a un niveau d'énergie à moitié rempli, il est de spin $1/2$ et présentera un signal en résonance paramagnétique électronique (RPE). Pour sa part, le bipolaron ne présente pas de signal en RPE¹¹, puisque le second électron a été arraché. Il est à noter que les analogues négatifs des polarons et bipolarons peuvent être créés durant la réduction. Ces nouvelles espèces génèrent également de nouvelles transitions électroniques dans le domaine de l'UV-visible et du proche infra rouge (électrochromisme).

3. Oligothiophènes et processus de π -dimérisation

Les polymères conjugués ont le désavantage d'être souvent polydisperses. Les propriétés mesurées sont alors dues à la superposition de segments conjugués de différentes longueurs¹². Ceci rend difficile la caractérisation et la reproductibilité des propriétés des polymères. Enfin, la plupart des polymères conjugués possèdent des défauts structuraux qui peuvent être dûs à des mauvais couplages lors de leur synthèse.

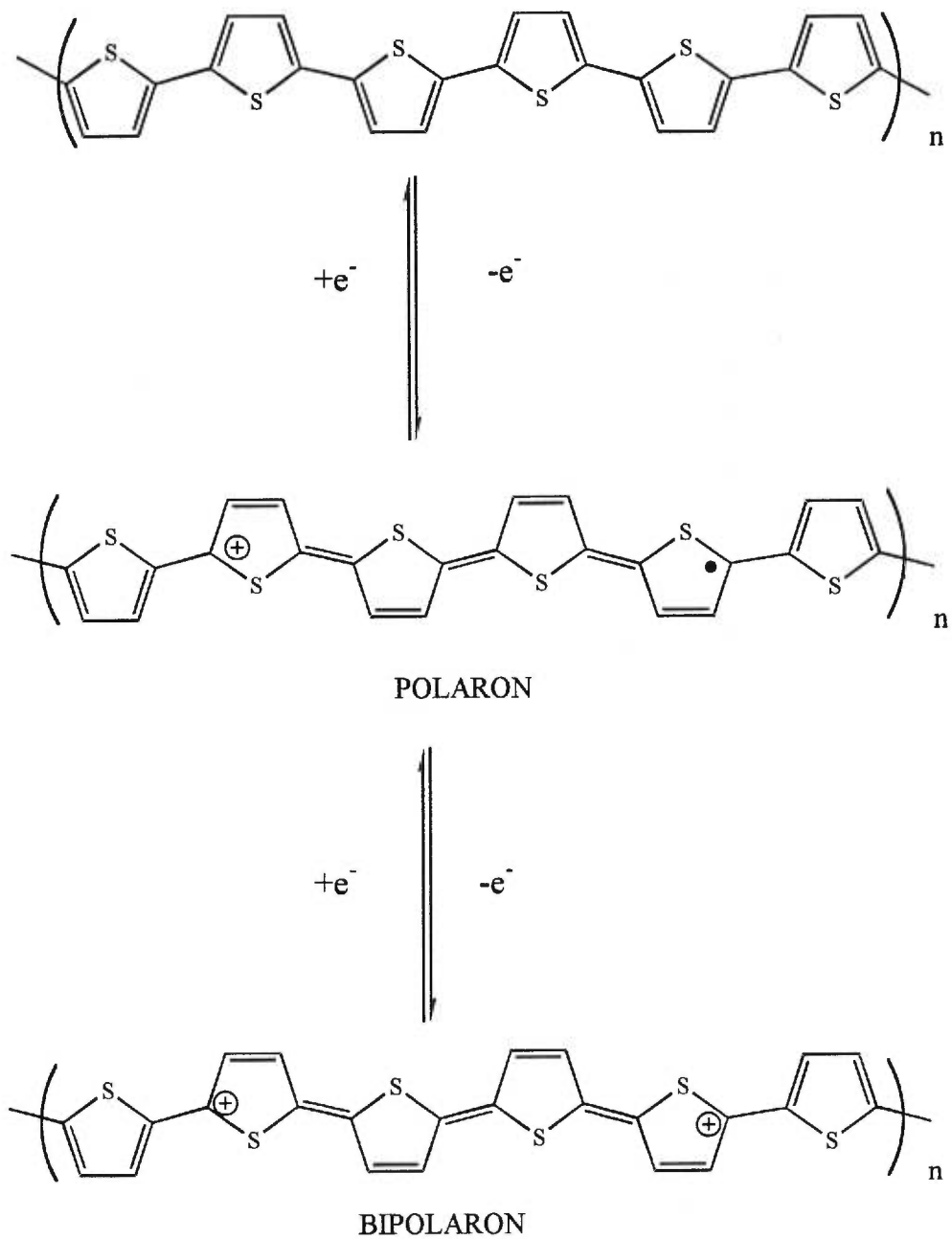


Figure 2 Structure proposée pour les radicaux cations (polarons) et les dications (bipolarons)

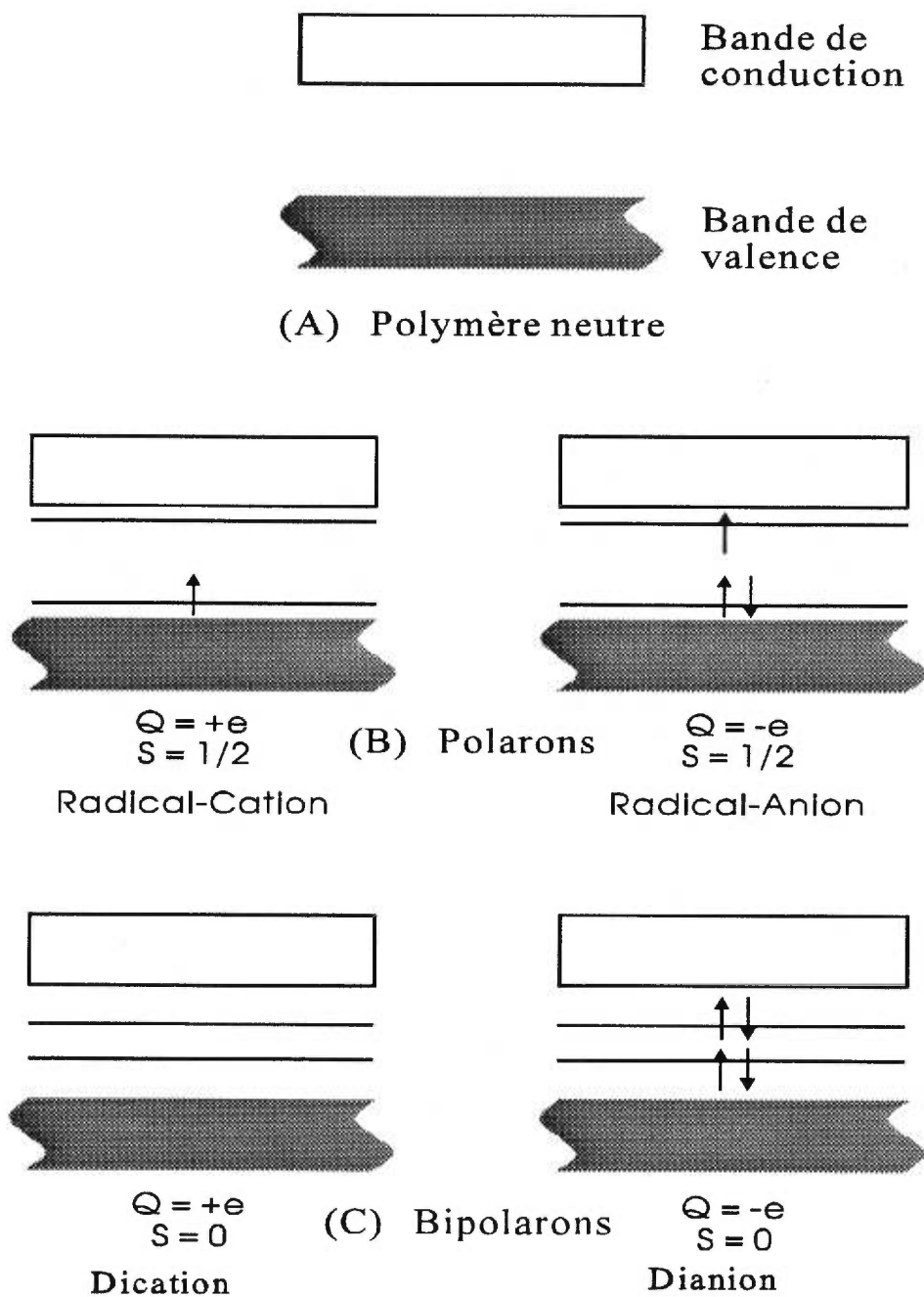


Figure 3 Niveaux d'énergie associés à la création de polarons et bipolarons

Ces défauts rendent la définition de la structure plus incertaine et l'interprétation des résultats plus délicate.

La synthèse des oligomères a permis d'avoir des composés modèles pour étudier l'évolution des propriétés physiques en fonction de la longueur de la chaîne. Les recherches les plus récentes semblent montrer que des propriétés optiques et électriques analogues à celles des polymères sont obtenues avec des oligomères correspondants^{1, 2}. La synthèse des oligomères a même permis de mieux comprendre certains mécanismes de conduction dans les polymères. Les oligothiophènes sont les oligomères les plus étudiés du fait de leur stabilité et de leur synthèse plus aisée, mais récemment, des études sur des oligopyrroles¹³, oligoanilines¹⁴ et sur des oligohétérocycles de nature différente tels que les oligothiénylènevinylène¹⁵ ont également retenu l'attention des chercheurs. Ces oligomères ont l'avantage de présenter des structures bien définies et par la même de présenter des propriétés plus reproductibles qui peuvent aider à identifier quelles espèces, radicaux cations ou dications, sont en présence.

Il a été montré que la conduction dans les polymères se faisait par transport de charges de façon interchaîne et intrachaîne. Cependant, les oligomères présentent eux aussi, des propriétés conductrices. En 1981, Diaz *et al.*¹⁶ ont étudié des α -oligothiophènes non substitués ayant une structure bien définie avec un nombre d'unités thiophène variant de 1 à 5. La diminution du potentiel d'oxydation avec l'augmentation de la longueur de

la chaîne montre que les systèmes conjugués les plus longs sont les plus stables. De plus, au cours de l'oxydation, un radical cation est formé et stabilisé par résonance. L'irréversibilité du processus est attribuée à la position- α libre de l'oligomère qui est activée par la création du radical cation. Ces oligomères se couplent donc durant leur oxydation. Sur le tableau 1, on donne les potentiels d'oxydation obtenus par Diaz *et al.*¹⁶ pour les oligothiophènes considérés. Il est intéressant de noter qu'il existe une relation linéaire entre le potentiel d'oxydation et l'inverse du nombre d'unités thiophène.

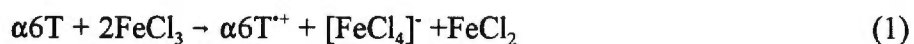
Tableau 1 Potentiel d'oxydation d'oligothiophènes non substitués ¹⁶

| Composé | Potentiel d'oxydation (V vs SCE) ^a |
|-----------------|---|
| thiophène | 2.07 |
| bithiophène | 1.31 |
| terthiophène | 1.05 |
| quaterthiophène | 0.95 |
| pentathiophène | 0.83 |

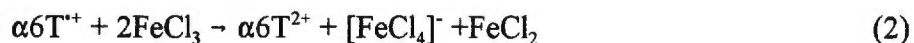
a) Ces potentiels d'oxydation ont été mesurés dans l'acétonitrile avec le tétraéthyl ammonium tétrafluoroborate (0.1M) comme électrolyte support et comme référence, l'électrode saturée au calomel (SCE).

Fichou *et al.*¹⁷ ont étudié les différentes réactions redox du sexithiophène en

solution. En effet, le sexithiophène étant peu soluble, ils ont travaillé en solution très diluée. Dans ces conditions, lors de la formation de l'espèce cationique, la probabilité de couplage est plus faible. L'oxydation du sexithiophène a été réalisée à l'aide du chlorure ferrique (FeCl_3) et les différentes espèces formées ont été étudiées par spectroscopie UV-VIS-NIR. Ces auteurs¹⁷ ont montré que l'addition de 2 moles de FeCl_3 pour 1 mole de sexithiophène suivant l'équation (1) provoque l'extinction totale de la bande d'absorption π - π^* à 2.87 eV. En même temps, deux nouvelles bandes intenses apparaissent dans le domaine du visible proche infra-rouge (1.59 eV et 0.84 eV). Ces bandes sont attribuées au radical cation du sexithiophène.



Lorsque 2 moles additionnelles de FeCl_3 sont ajoutées suivant l'équation (2), une nouvelle bande intense apparaît à 1.24 eV. Cette nouvelle bande est attribuée au dication du sexithiophène.



La technique des orbitales moléculaires a été utilisée pour expliquer l'apparition de ces nouvelles bandes puisqu'il s'agit ici non pas d'un polymère, mais d'une molécule de dimension finie. Durant l'oxydation, la molécule subit une déformation, ce qui conduit à une réorganisation des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, comme illustré sur

la figure 4.

Une des méthodes utilisées afin de pallier à la réactivité des espèces cationiques est d'introduire l'oligothiophène dans des zéolites¹⁸. Les zéolites se comportent comme des matrices tridimensionnelles dans lesquelles il est possible de préparer des oligomères. Il est alors possible de les oxyder et de les stabiliser afin de les caractériser spectroélectrochimiquement.

Une autre solution envisagée pour limiter la réactivité des espèces cationiques a été proposée par Guay *et al.*^{19,20} qui ont réalisé la synthèse d'une série d'oligothiophènes α,ω -substitués par des groupements triméthylsilyles. Les auteurs ont observé deux nouvelles transitions électroniques dédoublées attribuées au radical cation et une seule attribuée au dication. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Fichou *et al.*^{17, 21}. Les quatre pics d'absorption observés pour le radical cation ont été attribués de la façon suivante: Les deux pics les plus intenses à une espèce de type radical cation, et les deux pics les moins intenses à un épaulement dû à un couplage vibronique. Pour les composés non substitués, donc moins encombrés, aucun épaulement n'est observé.

Cependant, il est connu en chimie organique que certains radicaux²² (cationiques comme les porphyrines ou anioniques comme des mélanges TTF TCNQ) de molécules organiques forment des π -dimères en solution et à basse température²³.

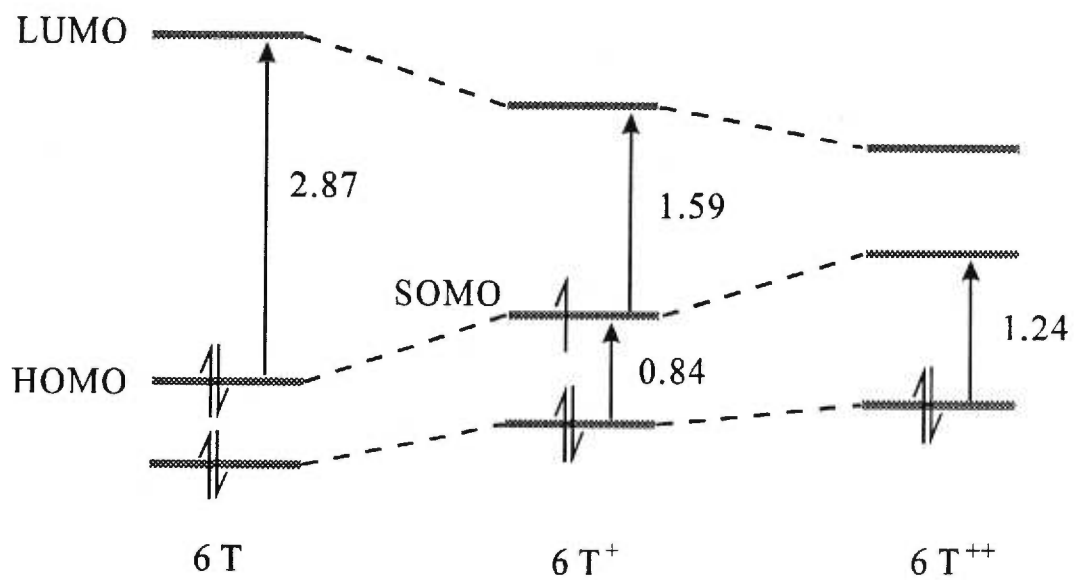


Figure 4 Réorganisation des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires lors de l'oxydation du sexithiophène¹⁷. Les valeurs des transitions énergétiques sont données en eV.

La stabilité de ces structures est due au recouvrement partiel de deux orbitales π de spin 1/2, les deux radicaux cations se faisant face (figure 5a).

Le premier exemple de π -dimérisation sur des oligothiophènes a été rapporté par Hill et al. ^{24,25} en 1992. Il s'agit d'un trimère dont les positions α sont protégées par des groupements méthyle (voir figure 5a).

D'autre part, Bäuerle et al. ²⁶ ont synthétisé des oligothiophènes substitués en positions α et ω par des 2,3-cyclohexylthiophène (figure 5b) nommés par commodité ECnT. L'absorption des oligomères à tous les stades redox (neutre, radical cation, dication) est déplacée vers des énergies plus basses au fur et à mesure que la longueur de la chaîne augmente. En outre, comme dans le cas des mesures effectuées par Diaz et al. ¹⁶, on observe une relation linéaire entre le potentiel d'oxydation et l'inverse du nombre d'unités thiophène (cf tableau 1). De plus, en abaissant la température, il est possible d'obtenir des espèces dimérisées à partir du trimère. Les énergies de transition dues aux différentes espèces sont présentées sur le tableau 2. Les corrélations observées entre la longueur de la chaîne et les énergies de transition reflètent la délocalisation de plus en plus importante de l'électron le long de la chaîne oligomère.

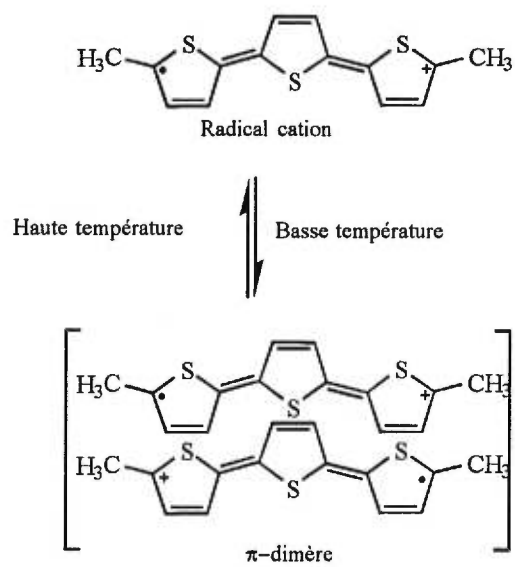


Figure 5a Structure du trimère synthétisé par Hill et al.²⁴

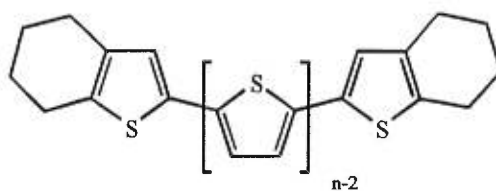


Figure 5b Structure des oligomères ECnT synthétisés par Bauerle et al.²⁶

La participation du processus de π -dimérisation à l'état solide pourrait expliquer le fait qu'on observe en résonance paramagnétique électronique, un signal paramagnétique dans les polymères seulement à un très faible niveau de dopage²⁷. Les résultats obtenus par Bäuerle *et al.*²⁴ suggèrent donc que la formation de π -dimères est une étape fondamentale dans le dopage des polymères à un niveau faiblement oxydé. Enfin, la proximité des chaînes dans les polymères à l'état solide rend le processus de dimérisation encore plus aisé qu'en solution.

Dans ce contexte, l'analogie entre la dimérisation du radical cation des oligothiophènes et les sels conducteurs à transfert de charges est étonnante. Zotti *et al.* ont réalisé des études allant également dans ce sens sur du polypyrrole²⁸ et sur des oligothiophènes²⁹ protégés.

En outre, des conductivités très élevées ont été rapportées pour des oligothiophènes dopés: un undécilthiophène alkylé³⁰ possède une conductivité de 20 S.cm⁻¹, 5 S.cm⁻¹ pour un duodécithiophène³⁰ et 10⁻² S.cm⁻¹ pour le cristal de EC3T dopé à l'iode³¹. Comme l'augmentation de la cristallinité et de l'orientation dans le polyacétylène induit une augmentation de la conductivité, on peut supposer que la conductivité dans les polymères et plus encore dans les oligomères est due à des empilements microcristallins chargés de segments conjugués.

Tableau 2 Energies de transitions des divers stades rédox des oligiothiophènes
ECnT²⁶

| oligomère | E ₁ (eV) | E ₂ (eV) | E ₃ (eV) |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| EC3T | 3.31 | — | — |
| EC3T ⁺ | 2.00 | 1.32 | — |
| (EC3T) ₂ ²⁺ | 2.57 | 1.63 | 1.25 |
| EC4T | 3.02 | — | — |
| EC4T ⁺ | 1.79 | 1.05 | — |
| (EC4T) ₂ ²⁺ | 2.25 | 1.37 | 1.09 |
| EC4T ²⁺ | 1.77 | 1.60 | — |
| EC5T | 2.87 | — | — |
| EC5T ⁺ | 1.71 | 0.99 | — |
| (EC5T) ₂ ²⁺ | 2.10 | 1.19 | 0.93(épaulement) |
| EC5T ²⁺ | 1.50 | 1.34 | — |

L'ensemble de ces résultats montre clairement que les oligomères présentent des propriétés optiques et électriques comparables à celles des polymères et que de plus, ils peuvent s'organiser beaucoup plus facilement que les polymères.

4. Applications des oligomères et des polymères π -conjugués

Comme il a été mentionné au début de ce chapitre, les applications des polymères conjugués et oligomères correspondants découlent directement de leurs propriétés électriques et optiques que nous venons d'étudier.

De nombreuses études sur les oligomères conjugués^{32, 33} ont montré que ce type de molécules présentent les mêmes propriétés optiques et électriques que leurs analogues de hautes masses et même parfois supérieures. Un des exemples les plus frappant se retrouve dans la fabrication de composantes électroniques comme les transistors à effet de champ (FET) avec le sexithiophène³⁴ qui montre des propriétés tout à fait prometteuses (orientation aisée, bonne mobilité des porteurs de charge, etc...). L'inconvénient de ce type de matériau est, bien entendu, que les propriétés mécaniques sont assez faibles et incomparables à celles des polymères.

Dans cette course aux composantes électroniques à base de matériaux organiques,

les diodes électroluminescentes (DEL) occupent une place prépondérante ³⁵. Cette nouvelle technologie pourrait entraîner des améliorations majeures dans le domaine des écrans plats pour les téléviseurs ou les ordinateurs portables. De la même façon, les matériaux avec des propriétés non-linéaires élevées sont aussi en bonne place dans cette course³⁶. Ils peuvent en effet révolutionner le domaine en pleine expansion des télécommunications.

La suite de ce chapitre portera spécifiquement sur les diodes électroluminescentes et leur principe, ainsi que sur l'optique non-linéaire.

5. Diodes électroluminescentes (DEL)

Les diodes électroluminescentes (DEL) qui sont actuellement commercialisées sont des diodes fabriquées avec des matériaux inorganiques.

Les diodes électroluminescentes à base de matériaux organiques suscitent un grand intérêt comparativement aux matériaux inorganiques puisqu'il est possible d'obtenir de grandes surfaces de façon relativement aisée. Ces polymères électroluminescents peuvent être déposés sur une grande variété de substrats dont la forme pourrait même être courbe. Enfin, le coût de production des polymères est en général plus faible que celui des matériaux inorganiques.

Dans une diode électroluminescente, l'émission de lumière est causée par la recombinaison de trous et d'électrons au sein d'un matériau luminescent (figure 6). Les électrons et les trous sont transportés respectivement dans les bandes de conduction et de valence. Evidemment, les caractéristiques de l'électroluminescence vont dépendre de la nature du matériau émetteur. En d'autres termes, la couleur observée sera fonction de la structure électronique du matériau.

Le principe de fonctionnement de l'électroluminescence présenté sur la figure 6 est le suivant:

- 1) Les porteurs de charges de signes opposés sont introduits dans la couche active.
- 2) Les porteurs de charges se déplacent dans la couche active à l'aide du champ électrique appliqué.
- 3) Les porteurs de charges de signes opposés se recombinent et forment ainsi des espèces excitées. Un des canaux de désexcitation de ces espèces excitées est une transition radiative qui produit une émission de lumière.

Il est donc clair que ces processus sont extrêmement importants pour obtenir une diode qui possède une bonne efficacité quantique. En premier lieu, la formation des excitons et en second lieu, leur désexcitation.

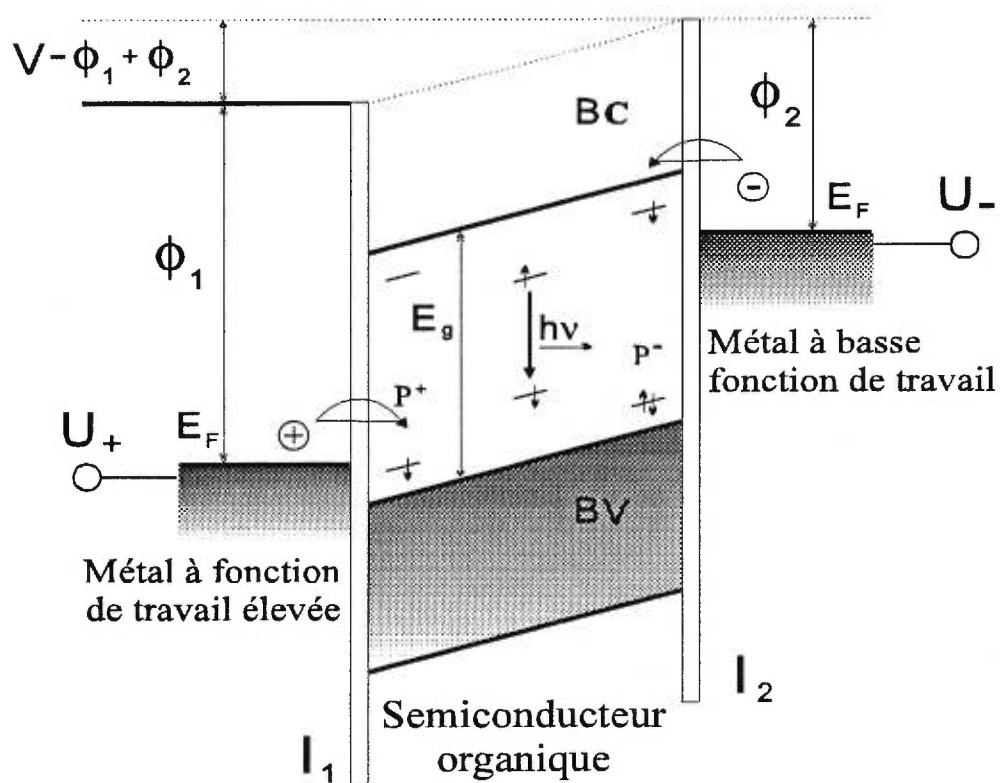


Figure 6 Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente. BV, bande de valence; BC, bande de conduction; V, chute de potentiel; U, tension appliquée; I_1 , I_2 , interfaces; E_g , bande interdite, P^+ et P^- , polarons positifs et négatifs, ϕ , travail de sortie

Le premier comprend l'injection de la charge, son transport et sa recombinaison, tandis que le second est le résultat d'une compétition entre processus radiatifs et non radiatifs.

La façon la plus simple de réaliser une diode électroluminescente est de déposer le polymère entre deux électrodes métalliques. Le polymère conjugué utilisé dans les diodes électroluminescentes doit avoir un rendement quantique de photoluminescence (PL) élevé. En effet, le rendement quantique de PL est directement proportionnel au rendement quantique d'électroluminescence (EL). Il est à noter que la présence d'impuretés diminue le rendement de luminescence, puisque les impuretés peuvent agir comme centres de recombinaison non-radiative. Dans la suite de ce chapitre, nous allons considérer des polymères dont le taux d'impuretés est négligeable.

5.1. Choix des électrodes

Pour obtenir une diode qui possède des performances élevées, les électrodes métalliques sont choisies de telle façon que la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction du polymère et les fonctions de travail des métaux soit minimale.

Le travail de sortie ϕ est défini de la façon suivante:

$$\phi = E_{\text{Fermi}} - E_{\text{vide}} \quad (3)$$

E_{Fermi} : énergie du niveau occupé le plus haut

E_{vide} : énergie du niveau du vide. Ici, elle est nulle.

L'affinité électronique des polymères conjugués utilisés dans les DEL est en général inférieure à 3 eV. Cette affinité électronique est définie comme la différence d'énergie entre la bande de conduction et l'énergie du vide. Ainsi, les métaux alcalins et les terres rares qui possèdent une fonction de travail très faible (moins de 3 eV) semblent être le choix idéal car ils vont augmenter l'efficacité quantique³⁷. Malheureusement, ce type de matériau est très réactif et donc instable lorsqu'il est exposé aux conditions ambiantes (air, humidité, etc...). De plus, même si l'on envisage de conserver la diode sous atmosphère inerte, il est impossible d'éviter les réactions chimiques entre le polymère et l'électrode³⁸. Un compromis a été trouvé avec l'utilisation de métaux à fonction de travail légèrement plus élevée (c'est-à-dire entre 3.5 et 4.5 eV) comme par exemple l'aluminium, l'argent, le magnésium ou l'indium.

Les critères de choix du matériau pour la seconde électrode sont les suivants: il doit avoir une fonction de travail relativement élevée puisque l'énergie de la bande de valence des polymères utilisés est de l'ordre de 5 à 6 eV. Ceci tend à sélectionner des métaux nobles. Cependant, il faut tenir compte du fait qu'une des électrodes de la diode électroluminescente doit être transparente pour permettre l'observation de l'émission de lumière. Ainsi, l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) qui est un oxyde non seulement

transparent mais aussi conducteur, est généralement choisi comme seconde électrode. Cet oxyde a une fonction de travail de 5.1 eV. On peut aussi envisager d'utiliser comme contact ayant une fonction de travail élevée, une couche très mince de polymère dopé tel le polyaniline^{39, 40}. Ce polymère est quasi transparent à l'état conducteur. Les résultats obtenus avec ce type de diode sont comparables à ceux obtenus avec l'ITO mais leur principal avantage est leur flexibilité. En effet, la diode peut être déposée sur un support flexible comme le polyéthylène au lieu de l'habituel support de verre, quoiqu'il soit possible d'obtenir maintenant de l'ITO déposé sur des matrices polymères.

De nombreux matériaux organiques semi-conducteurs ont été testés, comme par exemple, une diode électroluminescente⁴¹ fabriquée à partir d'une diamine aromatique et de 8-hydroxyquinoline aluminium (AlQ₃). La première diode électroluminescente utilisant les polymères conjugués a été fabriquée en 1990 par Burroughes *et al.*⁴² Elle était à base de poly(p-phénylènevinylène) (PPV) et la structure utilisée par les auteurs est présentée sur la figure 7. L'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) est utilisé comme électrode injectant des trous, tandis que l'aluminium est utilisé comme électrode injectant des électrons. Cependant, le PPV est un matériau inadéquat du fait de son infusibilité et de son insolubilité dans les solvants communs, d'où la nécessité de modifier le PPV et de ce fait, le rendre soluble par fixation de chaînes latérales flexibles, par exemple, un des dérivés ayant été employé est le poly(2-méthoxy-5-(2'-éthyl)hexyloxy-p-phénylènevinylène) (MEH-PPV).

5.2. Choix du matériau électroluminescent

Il est intéressant de noter qu'il existe une grande similitude entre les spectres d'électroluminescence et de photoluminescence. Cette similitude est expliquée par le fait que l'état excité responsable de la génération de lumière dans une diode est le même que celui qui est généré par photoexcitation.

La désintégration radiative des excitons est le phénomène requis pour la luminescence. Il est donc nécessaire d'avoir un polymère qui possède une bonne efficacité radiative à l'état solide. Il est cependant bien connu que de nombreux processus non-radiatifs entrent en jeu à l'état solide comme par exemple, les phénomènes de passage de l'état singulet à l'état triplet (intercombinaison), la formation d'excimères lorsque l'on atteint des hautes densités d'excitation, et la migration des excitons vers un site de quenching. Ces phénomènes impliquent un rendement quantique beaucoup plus faible à l'état solide. De plus, même s'il est facile de mesurer les rendements quantiques d'un polymère en solution diluée, il est moins évident de les mesurer à l'état solide. En 1995, Greenham *et al.*⁴³ ont mesuré les rendements quantiques de photoluminescence à l'état solide de différents polymères conjugués et les ont comparés à leur rendement quantiques en solution. Pour des polymères tels que le MEH-PPV, on trouve par exemple que le

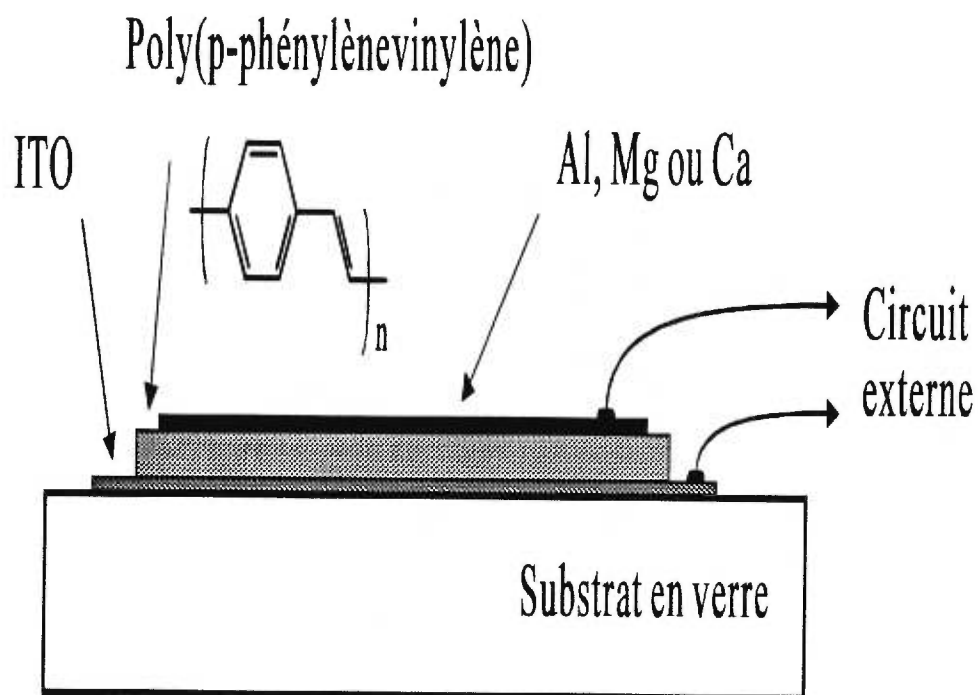


Figure 7 Schéma de la première diode électroluminescente réalisée avec un polymère π -conjugué ⁴²

rendement quantique à l'état solide est évidemment plus faible que celui obtenu en solution (0.10 pour 0.30 respectivement). De la même façon, les auteurs ont mesuré les rendements quantiques de dérivés du polythiophène le poly(3-hexylthiophène). Selon la régiorégularité du polymère, le rendement quantique à l'état solide varie de 0.018 à 0.020. En effet, des études réalisées par Xu et Holdcroft⁴⁴ ont montré qu'une augmentation de la proportion de 50% à 80% des enchaînements tête-queue, provoque une diminution du rendement quantique de photoluminescence. Cette diminution est due à un meilleur arrangement inter-chaînes qui entraîne une augmentation de la formation d'excimères non-émissifs.

Il est donc important d'utiliser un matériau possédant non seulement un bon rendement quantique, mais aussi de bonnes propriétés conductrices à la fois pour les trous et les électrons. Pour obtenir un transport des charges positives et négatives équilibré, il faudrait que ces charges aient une mobilité semblable, ce qui est difficile à obtenir. Afin de compenser ce déséquilibre entre les mobilités des charges, il est possible de fabriquer des diodes multicouches. Ainsi, Delannoy *et al.*⁴⁵ ont réalisé une diode à base de sexithiophène et d'un dérivé triisopropylsilyle du sexithiophène et ont démontré qu'ils arrivaient de cette façon, à équilibrer la mobilité des trous et des électrons.

Enfin, pour augmenter la stabilité et l'efficacité des diodes électroluminescentes, il est très important de diminuer le voltage seuil. En effet, la stabilité de la diode est très

perturbée par l'augmentation de la température par effet Joule qui survient lors de son fonctionnement. Cette augmentation de température peut non seulement induire une dégradation du polymère, mais aussi diminuer le rendement quantique de la diode en provoquant l'extinction thermique des espèces excitées. La diminution du voltage seuil peut être obtenue par la diminution de la barrière de potentiel entre le polymère et le contact injecteur de trous (figure 8). Ceci est dû au fait que le courant dans les polymères conjugués provient essentiellement des porteurs de charges positifs et que donc, la mobilité des polarons positifs est en général nettement supérieure à celle des polarons négatifs. De ce fait, la diminution de potentiel peut être obtenue en ajoutant une couche transporteuse de trous (HTL) entre l'anode et le polymère. La HTL doit avoir une orbitale HOMO (orbitale occupée d'énergie la plus haute) située au dessus de la bande de valence du polymère et au dessous du niveau de Fermi du métal comme présenté sur la figure 8. C'est pourquoi, Cacialli *et al.*⁴⁶ ont réalisé la synthèse d'une diode avec le sexithiophène en tant que matériau injecteur de trous. La couche électroluminescente est formée d'un dérivé cyanosubstitué de PPV. Si la tension seuil a été diminuée à une valeur de 4V, l'efficacité d'électroluminescence a, elle aussi, été diminuée par rapport au dérivé PPV. Cette baisse est attribuée au fait qu'une partie des électrons et des trous se recombinent au sein du sexithiophène et qu'une faible partie se recombine au sein du dérivé du PPV.

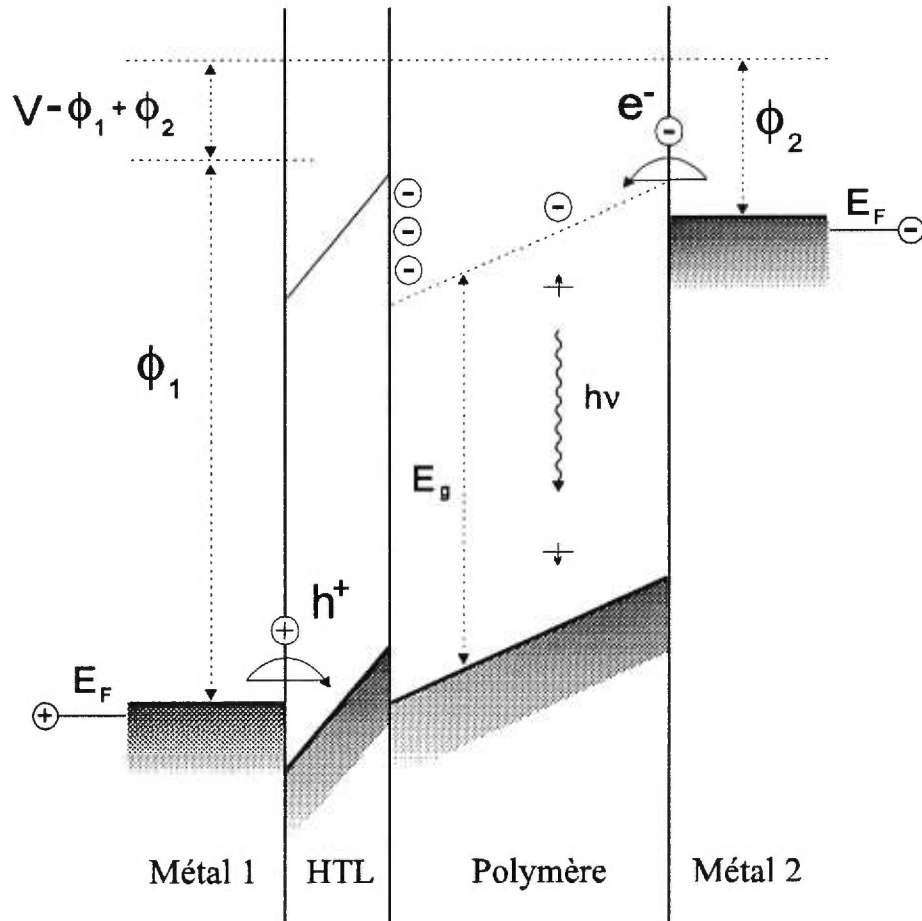


Figure 8 Principe de fonctionnement d'une diode électroluminescente possédant une couche transporteuse de trous (HTL)

Malgré leur faible rendement quantique, les polythiophènes et les oligomères apparentés restent de bons candidats pour la fabrication de diodes. En effet, cette famille de composés est très stable et relativement facile à synthétiser. En outre, l'utilisation des oligothiophènes présente l'avantage de réaliser des diodes qui émettent sur tout le spectre du visible, en modifiant les substituants latéraux⁴⁷ ou la longueur de la chaîne.

Enfin, pour améliorer les performances des diodes électroluminescentes, il est important de bien comprendre la géométrie intrinsèque, les propriétés électriques et électroniques du polymère. Un des principaux avantages des oligomères sur les polymères est leur structure chimique bien définie, ainsi que leur solubilité plus importante. Ceci est important pour modéliser les phénomènes et ainsi, être capable de comparer aux données expérimentales, les résultats obtenus par calcul. Ceci est habituellement difficile avec les polymères.

6. Optique non-linéaire

Une autre grande avenue de recherche pour les polymères conjugués est l'optique non-linéaire. En effet, c'est une science qui doit jouer un rôle majeur dans la technologie de la photonique. La photonique est l'analogue de l'électronique en ce sens qu'elle utilise des photons plutôt que des électrons et qu'elle va permettre de stocker et de transmettre

l'information. Les phénomènes en optique non-linéaire (ONL) qui peuvent potentiellement être utiles dans ce contexte, sont, par exemple, la possibilité de modifier la fréquence d'une source lumineuse, créer des interférences constructives ou destructives d'une source lumineuse sur une autre (dispositif Mach-Zender), ou encore, altérer les caractéristiques de transmission à travers un milieu en fonction de son intensité. C'est pourquoi, la plupart des laboratoires en télécommunication s'y intéressent.

6.1. Principe et modélisation mathématique

Lorsqu'un faisceau lumineux se propage à travers un milieu, le champ électrique oscillant exerce une polarisation sur tous les électrons du milieu. Avec les sources lumineuses ordinaires, le champ électrique produit agit seulement comme une légère perturbation car son intensité est inférieure à celle du champ qui lie les électrons au noyau. Cependant si la valeur du champ électrique de la radiation électromagnétique devient comparable à celui qui relie les électrons au noyau (c'est-à-dire environ 10^8 V/cm), la relation entre la polarisation et le champ électrique n'est plus linéaire⁴⁸ (figure 9).

Le champ électrique E est décrit par l'équation d'une onde sinusoïdale:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz) \quad (4)$$

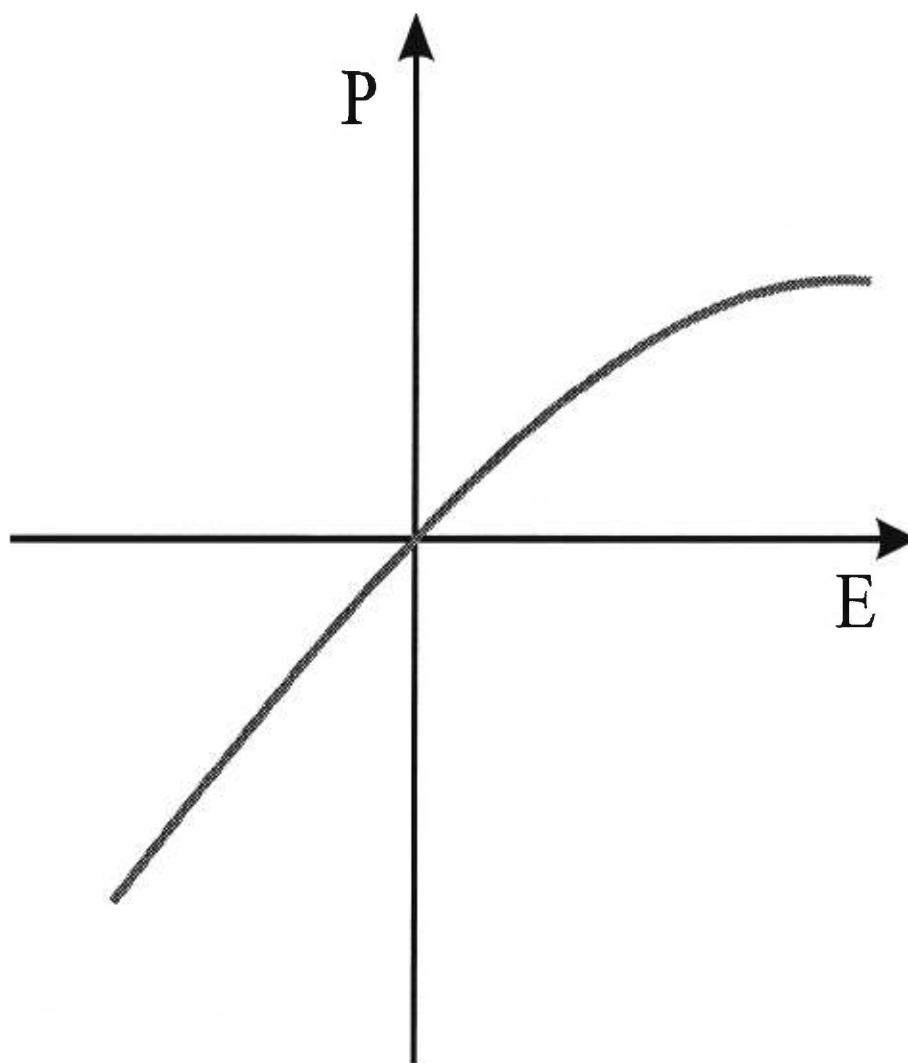


Figure 9 Polarisation d'un matériau non-linéaire en fonction du champ E appliqué

Avec:

E_0 = amplitude de l'onde

ω = fréquence angulaire

t = temps

kz = angle de déphasage de l'onde

Le champ électrique de l'onde lumineuse polarise les molécules dans le milieu, les déplace de leur position d'équilibre, et induit un moment dipolaire défini par:

$$\mu_{\text{ind}} = -er \quad (5)$$

e = charge électronique

r = déplacement induit par le champ

La polarisation P résultant de ce dipôle induit est donnée par:

$$P = -Ner \quad (6)$$

où N représente la densité d'électrons dans le milieu.

Si l'intensité du champ électrique est faible, alors la polarisation du milieu varie linéairement avec l'intensité du champ électrique:

$$P = \chi^{(1)} E \quad (7)$$

P = polarisation

E = intensité du champ électrique

$\chi^{(1)}$ = susceptibilité optique linéaire du premier ordre

Si la radiation électromagnétique est de forte intensité et traverse un matériau, le champ électrique de cette radiation induit une polarisation P dans le matériau. Cette polarisation est décrite de la façon suivante:

$$P = \chi^{(1)} \cdot E + \chi^{(2)} : E^2 + \chi^{(3)} \vdots E^3 + \dots \quad (8)$$

$\chi^{(1)}$ = susceptibilité linéaire du premier ordre

$\chi^{(2)}$ = susceptibilité non-linéaire du second ordre

$\chi^{(3)}$ = susceptibilité non-linéaire du troisième ordre

Les effets non linéaires supérieurs à ceux du troisième ordre sont extrêmement difficiles à observer et c'est pour cette raison que les termes supérieurs à 3 ne sont pas pris en compte. Pour de plus amples renseignements sur les unités utilisées en optique non-linéaire, il faut se référer à l'annexe 1.

Si on remplace dans l'équation 8, le champ E (pour une onde unidimensionnelle) par sa valeur définie dans l'équation 4, on obtient la formule suivante:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kz) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) \quad (9)$$

En utilisant alors les identités trigonométriques adéquates pour $\cos^2 x$ et $\cos^3 x$, on obtient alors:

$$P = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + 1/2 \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] + \chi^{(3)} E_0^3 [3/4 \cos(\omega t - kz) + 1/4 \cos(3\omega t - 3kz)] \quad (10)$$

L'équation 10 montre la présence d'une polarisation aux fréquences 2ω et 3ω qui sont dues aux effets non-linéaires.

6.1.1 Génération de la deuxième harmonique

De l'équation 10, on peut extraire le terme décrivant la forme de la deuxième harmonique:

$$P = 1/2 \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t - 2kz)] \quad (11)$$

Le terme du second ordre donne accès à un terme indépendant de la fréquence, $1/2\chi^{(2)} E_0^2$, ainsi qu'à un terme de fréquence 2ω . Le premier suggère que dans un matériau du deuxième ordre, une polarisation doit apparaître si on le soumet à une irradiation appropriée. Pour ce faire, le matériau doit posséder un dipôle permanent ce qui implique qu'il soit non-centrosymétrique. Le second terme correspond à la génération de deuxième harmonique, c'est-à-dire, à l'émission d'un photon de fréquence 2ω . Ceci implique que la fréquence du laser incident est doublée.

6.1.2 Génération de la troisième harmonique

Le terme de troisième ordre de l'équation 10 donne la forme de la troisième harmonique:

$$P = \chi^{(3)} E_0^3 [3/4 \cos(\omega t - kz) + 1/4 \cos(3\omega t - 3kz)] \quad (12)$$

Le terme du troisième ordre produit une réponse aussi bien à la fréquence ω du faisceau incident qu'à une fréquence 3ω . Le premier terme de l'équation 12 est relié à la dépendance de l'intensité lumineuse sur l'indice de réfraction du matériau. Le second terme indique que la fréquence du laser incident sera triplée par un matériau possédant des propriétés optiques du troisième ordre.

De plus, différents phénomènes non-linéaires peuvent être observés sous l'action

combinée du champ électrique d'un courant continu $E(0)$ et d'un champ électromagnétique $E(\omega)$. Le champ total auquel est soumis le milieu s'exprime alors de la façon suivante:

$$\begin{aligned} E &= E(0) + E(\omega) \\ &= E(0) + E_0 \cos(\omega t - kz) \end{aligned} \quad (13)$$

Si on considère la constante diélectrique du matériau, on obtient l'équation suivante:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (14)$$

Or les propriétés ondulatoires de la lumière sont décrites par un champ électromagnétique oscillant. Ce champ E est caractérisé par sa fréquence d'oscillation ω et son vecteur de propagation k . La constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ pour un milieu optique linéaire est donnée par une équation analogue à l'équation 13. Pour un milieu isotropique, l'indice de réfraction est équivalent à la constante diélectrique.

$$n^2(\omega) = \epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi_{\text{eff}}(\omega) \quad (15)$$

Si on substitue cette équation dans l'équation 8, on obtient:

$$P = \chi^{(1)} [E(0) + E_0 \cos (\omega t - kz)] + \chi^{(2)} [E(0) + E_0 \cos (\omega t - kz)]^2 + \chi^{(3)} [E(0) + E_0 \cos (\omega t - kz)]^3 + \dots \quad (16)$$

En développant cette équation et en utilisant les équations trigonométriques appropriées et en ne conservant que les termes qui décrivent l'oscillation à la fréquence ω , on obtient:

$$P(\omega) = \chi_{\text{eff}} E_0 \cos (\omega t - kz) \quad (17)$$

avec

$$\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E(0) + 3\chi^{(3)} E(0)^2 + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E_0^2 \quad (18)$$

par analogie avec l'équation 15, on peut écrire l'indice de réfraction non-linéaire comme suit:

$$n^2 = 1 + 4\pi(\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)} E(0) + 3\chi^{(3)} E(0)^2 + \frac{3}{4}\chi^{(3)} E_0^2) \quad (19)$$

Si on substitue l'équation 15 dans l'équation 20 avec n_0 , indice de réfraction linéaire, on obtient:

$$n^2 - n_0^2 = 8\pi\chi^{(2)} E(0) + 12\pi\chi^{(3)} E(0)^2 + 3\pi\chi^{(3)} E_0^2 \quad (20)$$

Ce qui conduit à la relation suivante,

$$n = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E(0)^2 + \frac{3\pi\chi^{(3)}}{2n_0} E_0^2 \quad (21)$$

Sachant que l'intensité de la lumière est reliée au champ électrique par la relation suivante,

$$E_0^2 = \frac{8\pi}{cn} I(\omega) \quad (22)$$

On obtient alors:

$$n = n_0 + \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} E(0) + \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} E(0)^2 + \frac{12\pi^2\chi^{(3)}}{cn_0^2} \chi^{(3)} I \quad (23)$$

La valeur de l'indice de réfraction à la fréquence ω s'exprime alors par:

$$n(\omega) = n_0(\omega) + n_1 E(0) + n_2(0) E(0)^2 + n_2(\omega) I(\omega) \quad (24)$$

avec n_1 , $n_2(0)$ et $n_2(\omega)$ définis de la façon suivante:

$$n_1 = \frac{4\pi\chi^{(2)}}{n_0} \quad (25)$$

$$n_2(0) = \frac{6\pi\chi^{(3)}}{n_0} \quad (26)$$

$$n_2(\omega) = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{cn_0^2} \quad (27)$$

Ces termes correspondent à l'effet électro-optique linéaire, l'effet électro-optique quadratique et l'effet optique de Kerr, respectivement. Les deux premiers représentent les variations d'indice de réfraction d'un matériau observées en présence du champ électrique créé par un courant continu $E(0)$. L'effet optique de Kerr représente la variation d'indice de réfraction d'un matériau selon l'intensité lumineuse $I(\omega)$. Il est intéressant de noter que le $\chi^{(3)}$ d'un matériau est directement proportionnel à l'indice de réfraction non-linéaire n_2 (équation 27).

6.2. Non-linéarité microscopique

Afin de comprendre les propriétés non linéaires macroscopiques, il est intéressant de noter que les propriétés non linéaires peuvent être élucidées à l'échelle microscopique. Si l'on considère une molécule possédant un moment dipolaire, soumise à un champ électromagnétique E , on obtient l'équation suivante:

$$\mu = -er = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 \quad (28)$$

α = polarisabilité de la molécule

β = première hyperpolarisabilité

γ = seconde hyperpolarisabilité

α représente en fait l'interaction linéaire de la molécule avec le champ électromagnétique (c'est-à-dire le comportement en absorption et en réfraction de la molécule).

β et γ représentent les paramètres moléculaires des propriétés optiques non-linéaires du 2^{ème} et 3^{ème} ordre respectivement.

Il est intéressant de noter que la contribution des termes du 2^{ème} et du 3^{ème} ordre

de la polarisation non-linéaire peut être prédite à partir des propriétés de symétrie du milieu. En effet, une contribution du 2^{ème} ordre peut uniquement provenir d'un milieu non centro-symétrique, alors que les contributions du 3^{ème} ordre peuvent provenir de n'importe quel milieu si l'on ne considère que les propriétés de symétrie.

6.3. Exemples de matériaux non-linéaires

Les premiers matériaux non linéaires étudiés, ont été les matériaux inorganiques⁴⁹ comme par exemple, les semi-conducteurs (GaAs, CdSe) et les cristaux inorganiques (LiNbO₃). Par la suite, on a vu apparaître les premières études sur les systèmes organiques conjugués dans les années 70. En effet, on s'est rapidement aperçu que ces derniers possédaient une grande non-linéarité intrinsèque. De plus, les composés organiques possèdent un avantage certain sur les composés inorganiques: ils peuvent être facilement conçus sur mesure. On peut donc imaginer une très grande variété de composés possédant les propriétés ad hoc pour l'application envisagée. En outre, les matériaux conjugués possèdent une réponse optique rapide et une assez bonne résistance aux dommages pouvant être causés par les lasers. Finalement, les matériaux polymères sont des matériaux de choix dès qu'il s'agit d'obtenir de grandes surfaces ou des formes courbes.

6.3.1 Optique non-linéaire du deuxième ordre

Afin d'obtenir des coefficients non-linéaires du second ordre élevés, la structure de la molécule organique (ou du polymère) doit non seulement être π -conjuguée, mais aussi être non-centrosymétrique et si possible avoir un groupe donneur et un groupe accepteur d'électrons comme schématisé sur la figure 10.

Pour les polymères conjugués, le chromophore peut être inséré dans la chaîne principale, ou dans la chaîne latérale. La longueur de conjugaison de la chaîne principale et le changement des groupes donneurs ou accepteurs vont influencer l'absorption de la molécule. Les molécules considérées doivent être non seulement non centro-symétriques, mais leur arrangement dans l'espace doit l'être aussi. La technique qui consiste à chauffer le polymère au dessus de sa température de transition vitreuse, d'appliquer un champ électrique afin d'orienter les dipôles des molécules, puis, de figer les molécules ainsi ordonnée en réalisant une trempe, est une technique très utilisée⁵⁰. Enfin, la technique de Langmuir-Blodgett qui permet un contrôle moléculaire de la morphologie est également employée.

6.3.2 Optique non-linéaire du troisième ordre

Les recherches de nouveaux matériaux pour phénomènes non-linéaires du

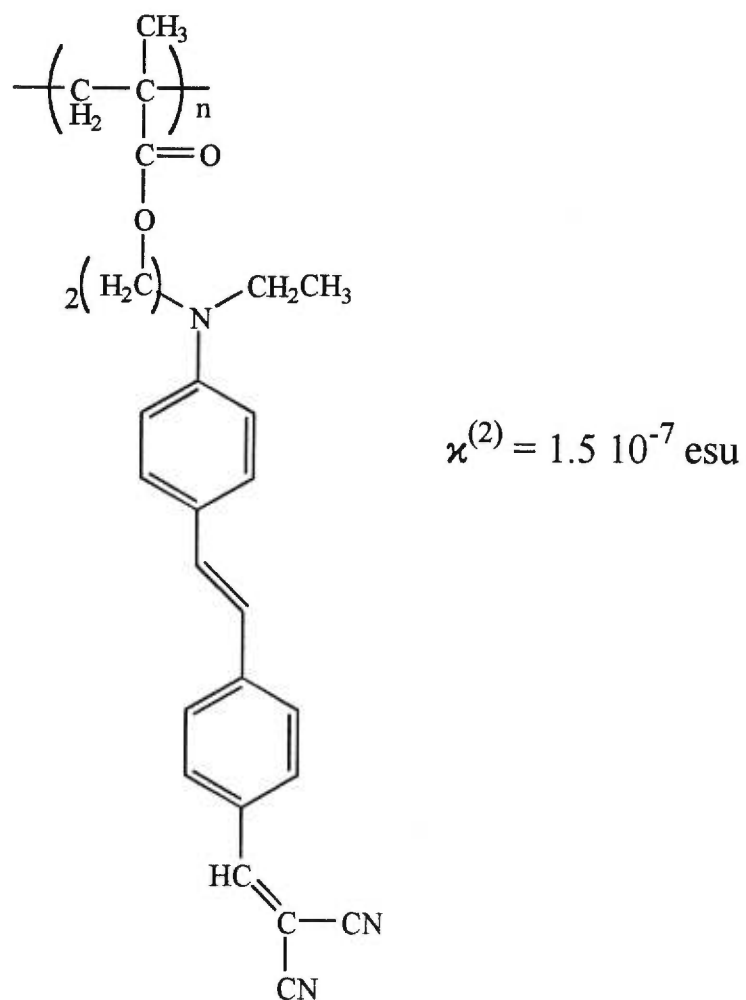


Figure 10 Exemple de structure d'un matériau possédant un $\chi^{(2)}$ élevé ⁴⁸

troisième ordre sont limitées par rapport à celles des nouveaux matériaux pour l'optique non-linéaire du deuxième ordre.

Les modèles théoriques⁵¹ ont montré qu'il était nécessaire d'avoir un système π délocalisé, pour obtenir de grande valeur de $\chi^{(3)}$. En outre, Agrawal *et al*⁵² ont montré que dans la région transparente des polymère conjugués, le $\chi^{(3)}$ suit la loi suivante:

$$\chi^{(3)} \propto (Nd)^6 \quad (29)$$

où Nd est la longueur de délocalisation des électrons π . On peut donc approximer cette loi de proportionnalité par :

$$\chi^{(3)} \propto (\lambda_{\max})^6 \quad (30)$$

où λ_{\max} est la longueur d'onde du maximum d'absorption en UV-visible.

Il est donc évident que les polymères conjugués ainsi que les oligomères correspondants possèdent des structures qui correspondent à des fortes valeurs de $\chi^{(3)}$. De plus, pour les propriétés non-linéaires du troisième ordre, la symétrie du matériau n'a pas d'influence. Par contre, les effets non-linéaires sont plus importants dans la direction de la conjugaison. Si les différents systèmes conjugués pouvaient être orientés dans le même sens, la valeur du $\chi^{(3)}$ pourrait donc être augmentée. Ainsi, on peut penser à

synthétiser des polymères capables de s'aligner, et des polymères cristaux liquides pourraient être une voie de recherche. Une autre façon d'aligner et d'ordonner les polymères serait d'utiliser la technique du Langmuir-Blodgett.

Le $\chi^{(3)}$ peut également être augmenté en plaçant des substituants conjugués en chaîne latérale. En 1993, Dotrong *et al.*⁵³, ont réalisé la synthèse de polymères à base de benzobisthiazole contenant des unités thiophènes. L'introduction d'unités benzobisthiazole augmente la délocalisation des électrons π . Ainsi, les valeurs de $\chi^{(3)}$ obtenues sont de l'ordre de 4.5×10^{-10} esu alors que les valeurs obtenues pour des polyalkylthiophènes, polyalkylanilines et polysilanes⁵⁴ varient entre 0.7×10^{-12} et 2.3×10^{-12} esu.

Beratan *et al.*⁵⁵ ont montré que pour une série de polymères conjugués, le coefficient d'hyperpolarisabilité γ , augmente rapidement jusqu'à une longueur de conjugaison de 15 unités et ensuite augmente plus lentement jusqu'à 40 unités pour ensuite se stabiliser. Ce qui implique que des longues séquences de conjugaison ne sont pas nécessaires pour obtenir un $\chi^{(3)}$ élevé.

Dans cet ordre d'idée, Zhao *et al.*⁵⁶, ont étudié les variations de $\chi^{(3)}$ en fonction du nombre d'unités thiophènes (de 1 à 6 unités) et n'ont pas observé de saturation due à la longueur de conjugaison. Cependant, Thienpont *et al.*⁵⁷ ont mesuré les coefficients

d'hyperpolarisabilité γ de différents oligothiophènes substitués dont la longueur variait de 1 à 6. Ils ont ainsi observé que γ arrive à saturation pour $N=6$.

Cependant, le défaut principal des polymères conjugués tels que le polythiophène est de présenter une large bande d'absorption sur tout le spectre visible. En outre, il est à noter que les polymères pour ce type d'application ne devraient pas absorber à la fréquence fondamentale du laser ou dans les harmoniques du laser ⁵⁸. En effet, ce type d'absorption peut impliquer des pertes optiques importantes, une dégradation photochimique du polymère et donc, une diminution des performances avec le temps. Cependant, Spangler et al. ⁵⁸ ont eu l'idée de synthétiser un polymère dont la structure serait une alternance entre des segments avec des propriétés non-linéaires importantes et d'autres avec une faible réponse. De cette façon, les caractéristiques de l'absorption UV-visible peuvent être contrôlées et adaptées à la fréquence fondamentale du laser. De plus, ce type de groupe espaceur à faible activité non-linéaire pourrait augmenter la solubilité des groupements conjugués. Dans cet ordre d'idée, Mates et al. ⁵⁹ ont synthétisé des polymères ayant des segments conjugués à base de distyrylbenzene ou de diphenylbutadiène alternant avec des segments espaceurs flexibles dont le $\chi^{(3)}$ est aux alentours de 3.5×10^{-12} esu. Les valeurs de $\chi^{(3)}$ obtenues sont comparables à celles obtenues pour le PPV par Gagnon et al. ⁶⁰ qui ont obtenu des polymères ayant un $\chi^{(3)}$ aux alentours de $5 \cdot 10^{-12}$ esu.

L'ensemble de ces travaux montre que des oligothiophènes séparés par des groupes espaceurs flexibles, pourraient être de bons candidats pour des matériaux dont le $\chi^{(3)}$ est élevé.

7. Objectifs

Il sera donc très intéressant de développer des polymères qui allient de bonnes propriétés mécaniques à de bonnes propriétés optiques (luminescence et optique non-linéaire). Le principal défaut des oligomères étant la faiblesse de leurs propriétés mécaniques, il a semblé approprié de réaliser la synthèse d'oligomères du thiophène qui seraient inclus dans une structure polymère. Le choix s'est porté sur des polyesters, ce qui permet d'alterner des groupes conjugués ou rigides avec des groupes non conjugués ou flexibles. De plus, il est reconnu que ce type de polyesters pourrait présenter des propriétés liquides cristallines qui pourraient donner lieu à de l'émission de lumière polarisée. Il sera donc possible non seulement d'étudier les propriétés électriques et optiques afin de réaliser des diodes électroluminescentes mais aussi d'étudier les propriétés optiques non-linéaires de ces mêmes polymères.

Dans le premier chapitre, les méthodes expérimentales utilisées seront décrites, tandis que la synthèse des monomères et des polyesters fera l'objet du chapitre II. Dans

le chapitre III, les propriétés physiques, électrochimiques et optiques linéaires seront présentées et discutées. Enfin, dans les chapitres IV et V, la fabrication et la caractérisation des diodes électroluminescentes ainsi que les propriétés en optique non-linéaire seront décrites.

Références

1. Nalwa H.S., Ed., *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Wiley, 1997, vol 1- 4.
2. Law K., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 449.
3. Colaneri N.F., Bradley D.D.C., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., Spangler C.W., *Phys. Rev.*, **1990**, B42, 11670.
4. Mastragostino M., Marianangeli A.M., Corradini A., Arbizzani C., *Electrochim. Acta*, **1987**, 32, 1589.
5. Faïd K., Fréchette M., Ranger M., Mazerolle L., Lévesque I., Leclerc M., Chen T.A., Rieke R.D., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1390.
6. Lévesque I., Leclerc M., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2843.
7. Otero T.F., Rodriguez J., *Synth. Met.*, **1993**, 55, 1574.
8. Elsenbaumer R.L., Jen K.Y., Oboodi R., *Synth Met.*, **1986**, 15, 169.
9. Feldhues M., Kampf G., Litterer H., Mecklenburg T., Wegner P., *Synth. Met.*, **1989**, 28, C487.
10. Chiang C.K., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., MacDiarmid Y.W., *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
11. Nalwa H.S., *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Wiley, 1997, vol 3, chapitre 4.
12. Müllen K., *Pure & Appl. Chem.*, **1993**, 65, 89.
13. Martina S., Enkelmann V., Schlüter A.D., *Synth. Met.*, **1992**, 51, 299.

14. Moll T., Heinze J., *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 1521
15. Elandaloussi E.H., Frère P., Richomme P., Orduna J., Garin J., Roncali J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 10774.
16. Diaz A. F., Crowley J, Bargon J., Gardini,G.P., Torrance J.P., *J. Electroanal. Chem.*, **1981**, 121, 355.
17. Fichou D., Horowitz G., Garnier F., *Synth. Met.*, **1990**, 39, 243.
18. Caspar J.V., Ramamurthy V., Corbin D.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 600.
19. Guay J., Diaz A., Wu R., Tour J.M., Dao L.H.,. *Chem. Mater.*, **1992**,4, 254.
20. Guay J., Diaz A., Wu R., Tour J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 1869.
21. Fichou D., Xu B., Horowitz G., Garnier F., *Synth. Met.*, **1991**, 41-43, 463.
22. Furhop J., Wasser P., Riesner D., Mauzerall D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7996.
23. Penneau J.F., Miller L.L., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1991**, 30, 986.
24. Hill M.G., Penneau J.F., Zinger B., Mann K.R., Miller L.L., *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1106.
25. Hill M.G., Mann K.R., Miller L.L., Penneau J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 2728.
26. Bäuerle P., Segelbacher U, Maier A., Mehring M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 10217.
27. Schärli M., Kiess H., Harbeke G., Berlinger W., Blazey K. W. , Muller K.A., *Springer Ser. Solid State Sci.*, **1988**, 76, 277.
28. Zotti G., Schiavon G., *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 62.
29. Zotti G., Schiavon G., Besem A., Pagani G., *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 551.
30. de Leeuw D.M., *Synth. Met.*, **1993**, 57, 3597.
31. Bäuerle P., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 102.

32. Reynolds J.R., Ruiz J.P., Child A.D., Nayak K., Marynick D.S., *Macromolecules*, **1991**, 24, 678.
33. Li W., Maddux T., Yu L., *Macromolecules*, **1996**, 7329.
34. Garnier F., Horowitz G., Fichou D., Yassar A., *Synth. Met.*, **1996**, 163.
35. Bradley D.D.C., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 756.
36. Chen X.L., Jenekhe S.A., *Macromolecules*, **1996**, 29, 6189.
37. Braun D., Heeger A.J., *Appl. Phys. Lett.*, **1991**, 58:1982.
38. Dannetun P., Lögdlund M., Fredriksson C., Lazzaroni R., Fauquet C., Stafström S., Spangler C.W., Brédas J.L., Salaneck W.R., *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100, 6765.
39. Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A.J., *Nature*, **1992**, 357, 477.
40. Yang Y., Heeger A.J., *J. Appl. Phys.*, **1994**, 64, 1245.
41. Tang C.W., VanSlyke S.A., *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
42. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
43. Greenham N.C., Samuel I.D.W., Hayes G.R., Phillips R.T., Kessener Y.A.R.R., Moratti S.C., Holmes A.B., Friend R.H., *Chem Phys. Lett.*, **1995**, 241, 89.
44. Xu B., Holdcroft S., *Macromolecules*, **1993**, 26, 4457.
45. Delannoy P., Horowitz G., Bouchriha H., Deloffre F., Fave J.L., Garnier F., Hajlaoui R., Heyman M., Kouki F., Monge J.L., Valat P., Wintgens V., Yassar A., *Synth. Met.*, **1994**, 67, 197.
46. Cacialli F., Marks R.N., Friend R.H., Zamboni R., Taliani C., Moratti S.C., Holmes A.B., *Synth. Met.*, **1996**, 76, 145.

47. Berggren M., Gustafsson G., Inganäs O., Andersson M.R., Wennerström O., Hjertberg T., *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 43.
48. Hecht E., *Optics*, Addison Wesley New-York, **1987**.
49. Prasad P.N., Williams, D.J., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, **1991**, New-York, Wiley.
50. Prasad P.N., Reinhardt B.A., *Chem. Mater.*, **1990** 2, 660.
51. Rustagi K.C., Ducuing J., *Opt. Commun.*, **1974**, 10, 258.
52. Agrawal G.P., Flytzanis C., *Chem. Phys. Lett.*, **1976**, 44, 366.
53. Dotrong M., Mehta R., Balchin G.A., Tomlinson R.C., Sinsky M., Lee C.Y.C., Evers R.C., *J. Polym. Sci., A*, **1993**, 31, 723.
54. Callender C.L., Robitaille L., Leclerc L., *Opt. Eng.*, **1993**, 32, 9, 2246.
55. Beratan D.N., Onuchic J.N., Perry J.W., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 2696.
56. Zhao M., Singh B.P., Prasad P.N., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 5535.
57. Thienpont H, Rikken G.L.J.A., Meijer E.W., ten Hoeve W., Wynberg H., *Phys. Rev. Lett.* , **1990**, 65, 17, 2141.
58. Spangler C.W., Liu P.K., Hall T.J., Polis D.W., Sapochak L.S., Dalton L.R., *Polymer*, **1992**, 33, 18, 3937.
59. Mates T.E., Ober C.K., Norwood R., *Chem. Mater.*, **1993**, 5, 217.
60. Gagnon D.R., Capistran J.D., Karasz F.E., Lenz R.W., Antoun S., *Polymer*, **1987**, 28, 567.

Chapitre I: Partie expérimentale

Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail pour caractériser les polyesters seront décrites et expliquées.

I.1. Caractérisation thermique

Tous les points de fusion des monomères ont été déterminés à l'aide d'un appareil à point de fusion Buchi 510.

Les températures de transition vitreuse des polyesters ainsi que leur température de fusion ont été déterminées à l'aide d'un appareil d'analyse enthalpique différentielle (TA Instrument, DSC 2910) étalonné avec de l'indium ultra-pur. Les mesures ont été effectuées à une vitesse de chauffe de 10°C par minute sous un flux d'hélium.

I.2. Spectroscopie RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été enregistrés sur un appareil Varian VXR-400 ou VXR-300, et le solvant utilisé était le chloroforme deutérié ou le tétrahydrofurane deutérié (Aldrich) dans le cas des oligomères α,ω -diacides.

I.3. Chromatographie d'exclusion stérique

Les mesures de masse molaire de tous les polymères ont été effectuées par chromatographie d'exclusion stérique dans le tétrahydrofurane sur des colonnes d'ultrastyragel ayant une porosité de 10, 50 et 100 nm, à l'aide un appareil Waters 510 équipé d'un réfractomètre différentiel ou d'un détecteur UV-visible. Les chromatogrammes ont été enregistrés à un débit de 1 ml/min. Les masses molaires moyennes en nombre et les masses molaires moyennes en poids ont été calculées à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue à l'aide de standards de polystyrène monodisperses (Aldrich) .

I.4. Spectroscopie UV-visible-NIR et Fluorescence

Les spectres d'absorption ont été enregistrés avec un spectrophotomètre UV-visible Hewlett-Packard diode array (modèle 8452A) ou un spectrophotomètre UV-visible-NIR Cary 5 dans des cellules de quartz de 1 cm de parcours optique pour les

polymères en solution dans le chloroforme. La concentration des polymères en solution est d'environ 10^{-5} M par unité de répétition.

Les spectres d'émission de fluorescence (photoluminescence) corrigés ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Spex Fluorolog-2 avec une configuration particulière (F2T11). Chaque solution de polymère dans le chloroforme ou l'hexane a été excitée à la longueur d'onde d'absorption maximale dans une cellule de quartz de parcours optique de 1 cm. La concentration des polymères est d'environ 10^{-6} M, ce qui donne des absorbances inférieures à 0.05 afin d'éviter tout effet de filtre interne. Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés dans des solutions saturées en argon à 298K, le 9,10-diphénylanthracène dans le cyclohexane étant utilisé comme standard. Tous les spectres d'excitation de fluorescence corrigés ont été mesurés et sont équivalents à leurs spectres d'absorption respectifs.

I.5. Mesures électrochimiques

I.5.1 Voltampérométrie cyclique

Cette technique permet de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction des polymères. Ces potentiels sont déterminés grâce à l'apparition de pics de courants lors du balayage en tension.

Les voltampérogrammes ont été réalisés dans des cellules électrochimiques à un compartiment avec un potentiostat EG&G modèle 273 avec des électrodes de platine (environ 3 cm²). L'électrode de référence utilisée est une électrode saturée au calomel (SCE). Le film de polymère est déposé par évaporation d'une solution de polymère dans le chloroforme sur l'électrode de travail. Dans tous les cas, les potentiels d'oxydation et de réduction ont été déterminés à une vitesse de balayage de 100 mV/sec. Les électrolytes de support utilisés sont le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu₄PF₆) ou le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (NEt₄BF₄) (Aldrich) en solution 0,1 M dans l'acétonitrile anhydre. Les mesures en réduction ont été effectuées dans une boîte à gants. Une électrode d'argent a alors été employée comme pseudo-électrode de référence. Les résultats alors obtenus ont tous été réétalonnés par rapport à l'électrode saturée au calomel. Ceci a été possible en mesurant le potentiel d'oxydo-réduction du ferrocène en présence de l'électrode d'argent.

I.5.2 Spectroélectrochimie

La spectroélectrochimie est une technique qui permet de déterminer la nature des espèces formées lors de l'oxydation et de la réduction.

Les mesures de spectroélectrochimie *in-situ* ont été réalisées avec le même système électrochimique (section I.5.1) en utilisant comme électrode de travail une lame d'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) sur laquelle une solution de polymère est évaporée.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés après stabilisation au potentiel électrochimique désiré. Les spectres en réduction ont été obtenus après saturation à l'argon de la cellule de quartz.

I.5.3 Conductivités *in-situ* et *ex-situ*

Conductivité *in-situ*

La technique de conductivité *in-situ* permet de mesurer l'évolution de la conductivité d'un matériau en fonction de son potentiel électrochimique. C'est une méthode extrêmement utile dans le cas des polymères conducteurs car les processus redox sont souvent accompagnés de changements dans la conductivité du polymère (ils passent d'isolant à conducteur électrique).

Les mesures de conductivité *in-situ* ont donc été réalisées avec la méthode développée par Schiavon et al.¹, avec une microélectrode à deux bandes, une contre-électrode de platine et une électrode d'argent comme pseudo-électrode de référence. Les mêmes électrolytes (section I.5.1) ont été employés dans des concentrations identiques. Le montage utilisé pour cette méthode est présenté sur la figure 1.1. Le matériau est porté au potentiel électrochimique souhaité à l'aide d'un potentiostat et un faible potentiel ($E_D \sim 10$ mV) est appliqué entre les deux bandes de platine, à l'aide d'une seconde source de potentiel. Ce second potentiel permet aux porteurs de charges de se déplacer. Le

courant (i_D) est alors mesuré lorsque l'équilibre est atteint (c'est-à-dire $i_G=0$). Enfin, le graphe représentant le courant mesuré en fonction du potentiel électrochimique est tracé.

Conductivité *ex-situ*

Les mesures de conductivité *ex-situ* ont été obtenues avec la méthode des quatre électrodes² (four probe method). Cette technique consiste à déposer sur l'échantillon de polymère préalablement dopé et compressé en pastille d'épaisseur connue, quatre fils de cuivre formant un carré. Les fils sont fixés avec une colle d'argent (GC Electronics) afin d'assurer un bon contact entre les électrodes et l'échantillon. Un courant est alors appliqué à deux bornes adjacentes et la chute de potentielle est mesurée aux deux autres bornes. La conductivité électrique est alors mesurée avec l'équation suivante:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \cdot e} \cdot \frac{I}{V} \quad (I.1)$$

σ : conductivité électrique (S/cm)

e : épaisseur de l'échantillon (cm)

I : courant (A)

V : chute de potentiel (V)

Les polyesters ont été dopés avec du chlorure ferrique (FeCl_3) à la température de la pièce et à l'air, en les solubilisant dans une suspension de FeCl_3 dans le chloroforme. Les

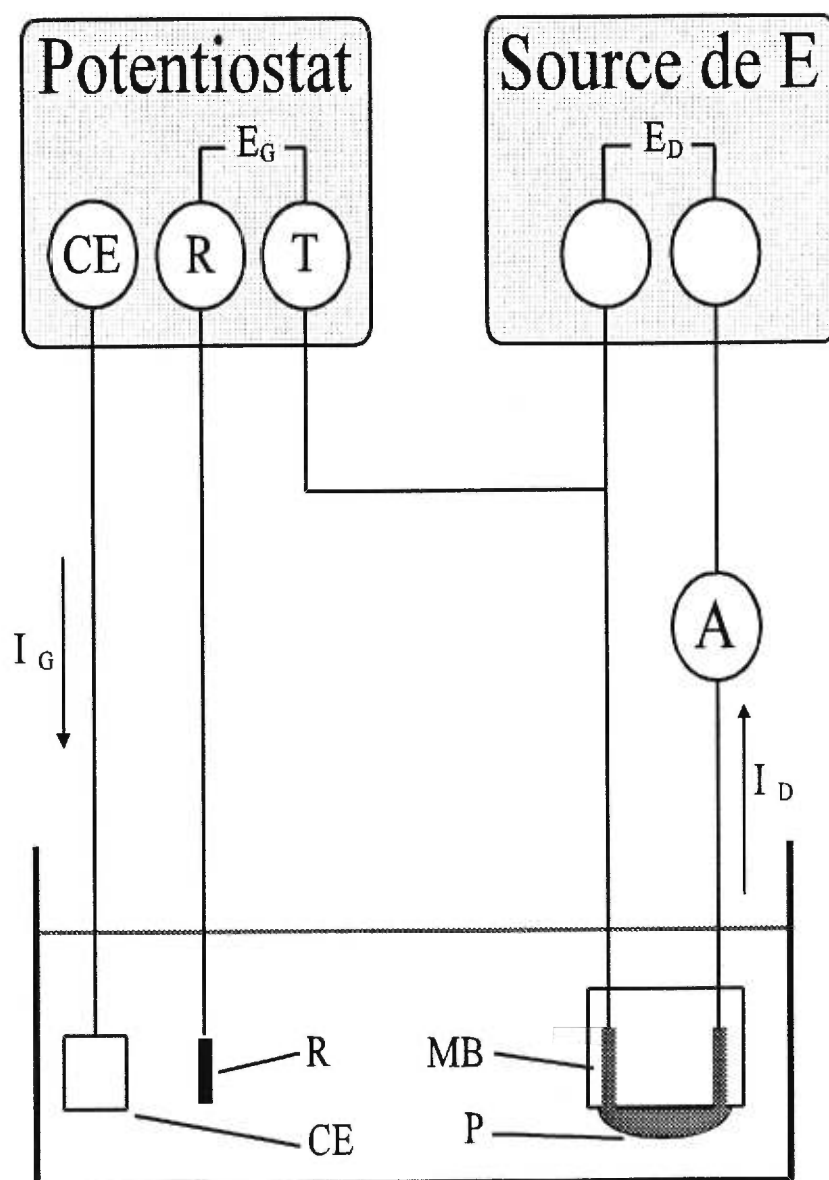


Figure 1.1 Instrumentation utilisée lors de mesures de conductivité *in situ*. CE désigne la contre-électrode, MB les micro-bandes de platine, P, le polymère, R, l'électrode de référence et T, l'électrode de travail. Noter que les microbandes de platine ont été agrandies pour faciliter leur visualisation!

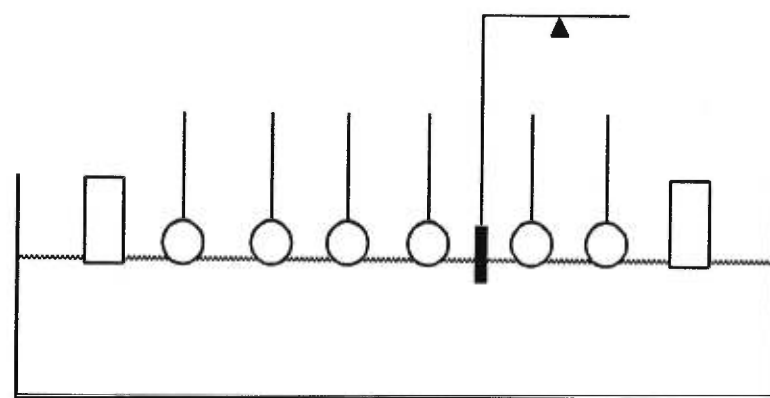
graphiques exprimant la conductivité en fonction du potentiel électrochimique ont été calibrés grâce à la valeur de conductivité obtenue avec les mesures de conductivité ex-situ³. Dans les conditions expérimentales utilisées, le FeCl₃ oxyde le polymère à 1.05 V vs SCE). Cette méthode d'étalonnage est basée sur la relative indépendance de la conductivité par rapport à la nature du contre-ion (BF₄⁻ ou PF₆⁻ vs FeCl₄⁻) et donne des valeurs de conductivité concordantes dans la limite d'un ordre de grandeur.

I.6. Films Langmuir-Blodgett

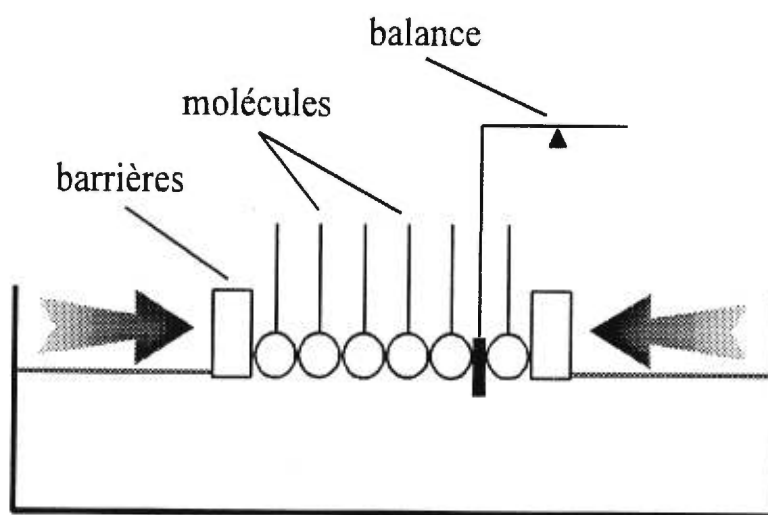
La technique Langmuir-Blodgett permet de fabriquer des monocouches de matériaux et de les transférer sur divers substrats. Cette technique permet aussi de déterminer aisément l'aire occupée par une molécule.

I.6.1 Principe de la technique du Langmuir-Blodgett

Lorsque des molécules amphiphiles sont déposées sur la surface de l'eau, elles peuvent s'organiser en monocouches. Dans le cas des cuves Langmuir (figure 1.2), les molécules sont déposées sur une surface d'eau ultra-pure. A ce moment-là, les molécules ne sont pas en contact les unes avec les autres. Des barrières mobiles compressent la surface, et petit à petit, les molécules se rapprochent les unes des autres jusqu'à se toucher et s'organiser dans un arrangement que l'on peut qualifier de quasi-liquide ou quasi-solide selon la pression. La différence de tension de surface entre l'eau et l'air est



Avant compression



Après compression

Figure 1.2 Dépôt et compression d'une monocouche

mesurée à l'aide d'une balance de Wilhelmy puis enregistrée. La courbe ainsi obtenue est appelée isotherme de Langmuir. Si la concentration de la solution déposée à la surface de l'eau est connue, on peut, à l'aide de l'isotherme de Langmuir déterminer l'aire occupée par une molécule.

La surface la plus couramment utilisée est l'eau ultra-pure. Cependant, on peut modifier les propriétés de stabilité de la monocouche en variant la composition de la surface: par exemple, son pH, sa force ionique ou sa température. On peut aussi déposer des monocouches sur du méthanol, et même sur du mercure.

Les substrats utilisés pour les transferts de monocouches sont très variés. Par exemple, cela peut être du verre, de l'or, du mica ou du silicium. Le choix du substrat est important pour la suite des expérimentations.

Le principe du transfert de la monocouche sur un substrat est schématisé sur la figure 1.3. Il existe différents types de transferts suivant la nature de substrat et de la substance à transférer. Les différents types de transfert sont schématisés sur la figure 1.4. Si une monocouche est transférée chaque fois que le substrat entre et sort de la cuve, il s'agit d'un transfert de type Y. Si la monocouche n'est transférée que lorsque le substrat entre (ou sort) de la cuve, il s'agit d'un transfert de type X ou Z.

Le coefficient de transfert caractérise la qualité du transfert. Il est donné par la

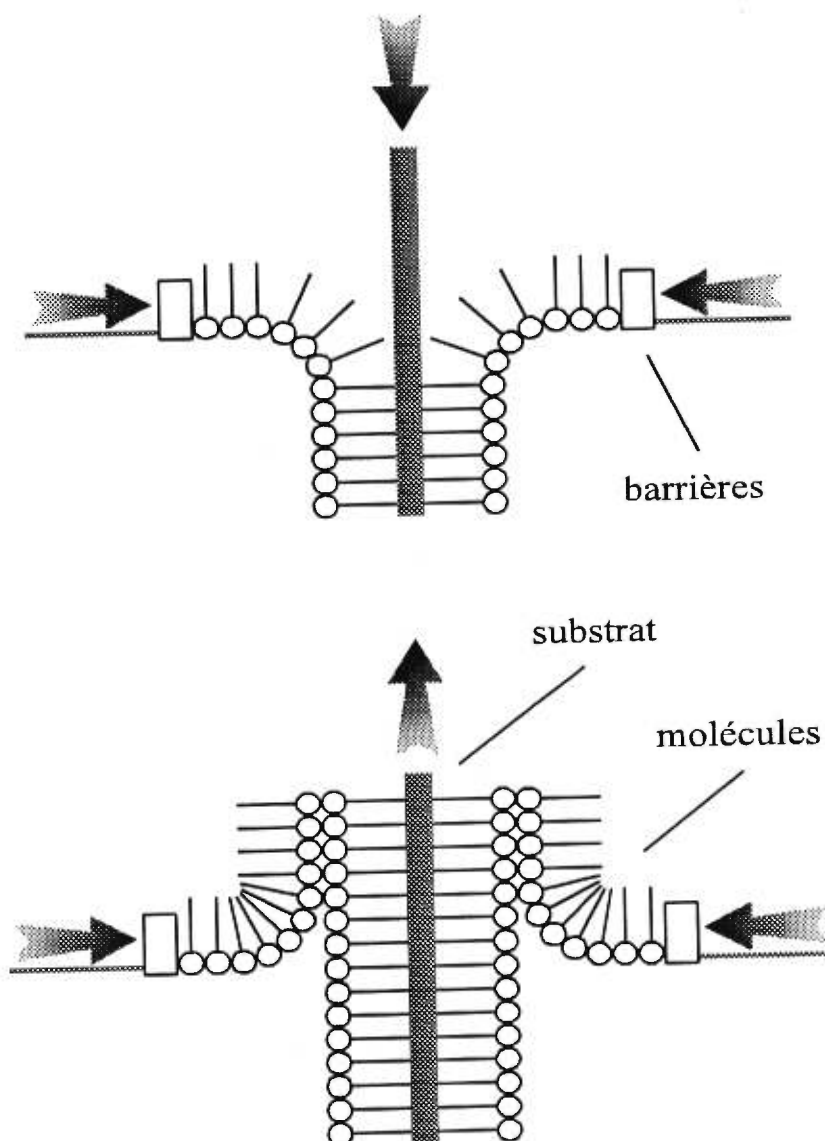


Figure 1.3 Transfert de la monocouche sur un substrat

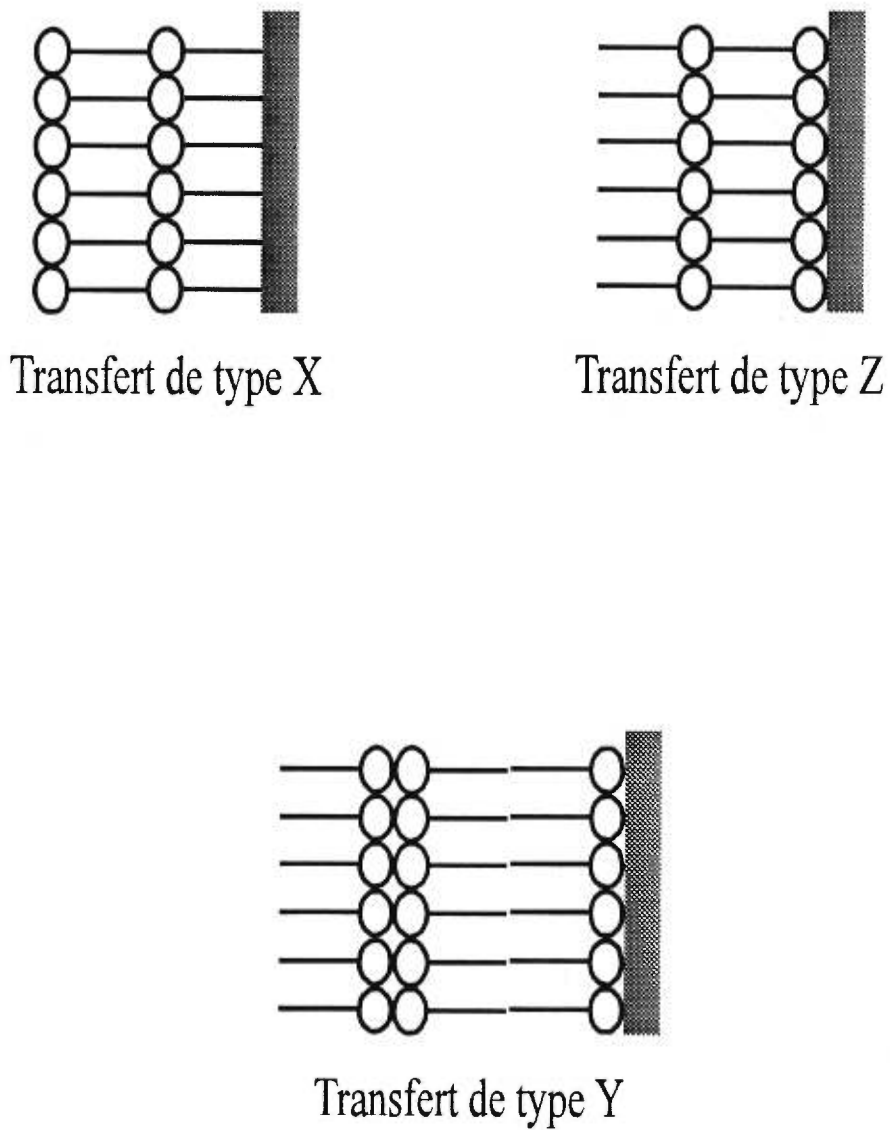


Figure 1.4 Différents types de transfert d'une monocouche sur un substrat

formule suivante

$$CT = \frac{\textit{variation de l'aire de la surface}}{\textit{aire du substrat}} \quad (1.2)$$

Si le coefficient de transfert CT est voisin de 1.0, on peut penser que l'on a transféré une monocouche complète, par contre, si il est inférieur à un, la monocouche transférée sera incomplète et la qualité du film obtenu sera affectée.

I.6.2 Expérimentation

Les expériences ont été réalisées dans une salle blanche classe 10000. Les polymères en solution dans le chloroforme (1g/L) ont été étalés à l'aide d'une micro-seringue sur la surface d'une cuve remplie d'eau ultrapure (obtenue par osmose inverse, déionisée et stérilisée par radiation ultra-violette). Afin de s'assurer de l'évaporation totale du chloroforme, une attente de 10 min après l'étalement du polymère est nécessaire. Chaque isotherme pression/surface a été compressé plusieurs fois avant d'être enregistré. Les pressions de surface en fonction de l'aire moléculaire ont été mesurées à $20 \pm 2^\circ\text{C}$, et la vitesse de compression est de $5 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 \text{ unité de répétition}^{-1}/\text{s}$. Les films Langmuir-Blodgett ont été déposés sur un substrat conducteur à savoir, l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO), par les techniques conventionnelles de trempage. Les films ont été déposés à une vitesse de 3 mm.min^{-1} . Le substrat est plongé dans la phase

aqueuse avant la compression et la première monocouche est déposée lors de la première émergence de la lame. Afin d'améliorer les propriétés hydrophiles de l'ITO (oxyde d'étain dopé à l'indium), les lames ont été traitées avec une solution saturée d'acide sulfochromique pendant 10 sec.

I.7. Mesures sur les Diodes Electroluminescentes

Les diodes électroluminescentes ont été réalisées avec certains des polyesters que nous avons synthétisés.

I.7.1 Fabrication de la diode

L'oxyde d'étain dopé à l'indium a été utilisé comme cathode et l'aluminium comme anode pour les diodes considérées. Un film de 20 monocouches de polymère a été déposé sur une lame d'ITO dont une partie avait été préalablement traitée à l'acide chlorhydrique concentré afin de ne laisser qu'une bande de 5 mm de large d'ITO. L'aluminium a été déposé par évaporation sur le film de polyester. Une vue schématique de la structure des diodes est représentée sur la figure 1.5

I.7.2 Mesures des propriétés des diodes

Les mesures ont toutes été réalisées au contact de l'air dans une chambre noire.

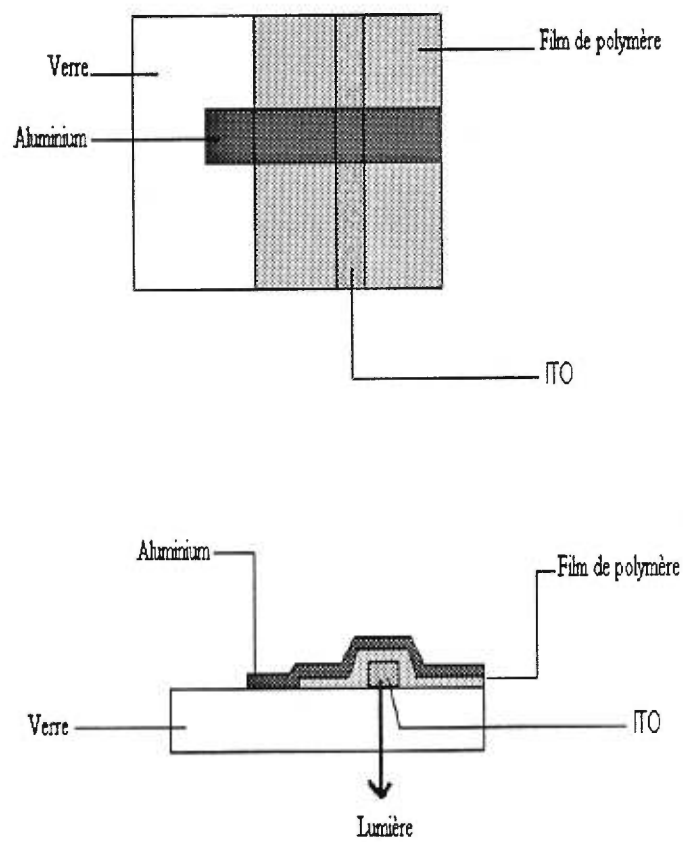


Figure 1.5 Représentation schématique de la structure d'une diode électroluminescente

Le potentiel a été imposé par une source Time Electronics 2003S DC. Les courants ont été mesurés par un picoampèremètre Keithley 414A.

La diode est montée sur une photodiode en silicium. La lumière résultante est transmise à travers l'électrode d'ITO sur la surface de la photodiode et le courant résultant a été enregistré à l'aide d'un picoampèremètre digital Keithley 485.

Comme il n'y a pas eu d'approximation sur les pertes dues à l'absorption, à la réflexion ou aux phénomènes de guides d'onde à travers le substrat de verre, tous les calculs d'efficacité quantiques sont des limites inférieures de leur valeur réelle.

I.8 Mesures en optique non-linéaire

Les mesures de coefficient non-linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ ont été réalisées en solution dans le chloroforme à une concentration de 10^{-3} M par unités de répétition. Les solutions ont été placées dans une cellule de quartz de parcours optique de 2mm. La technique utilisée est celle du z-scan ⁴ (figure 1.6). Les mesures ont été réalisées à 800 nm. Le laser employé est un laser au titane dopé au saphire pompé par un faisceau continu fourni par une diode néodymium yttrium vanadate (Nd:YVO₄). Le laser fournit des impulsions de 80 femtosecondes à une fréquence de 80 MHz. A 800 nm tous les oligomères présentent une absorbance de moins de 0.05. Le faisceau laser a été ajusté de telle façon que le diamètre de la surface au contact de l'échantillon soit d'environ 100 μ m.

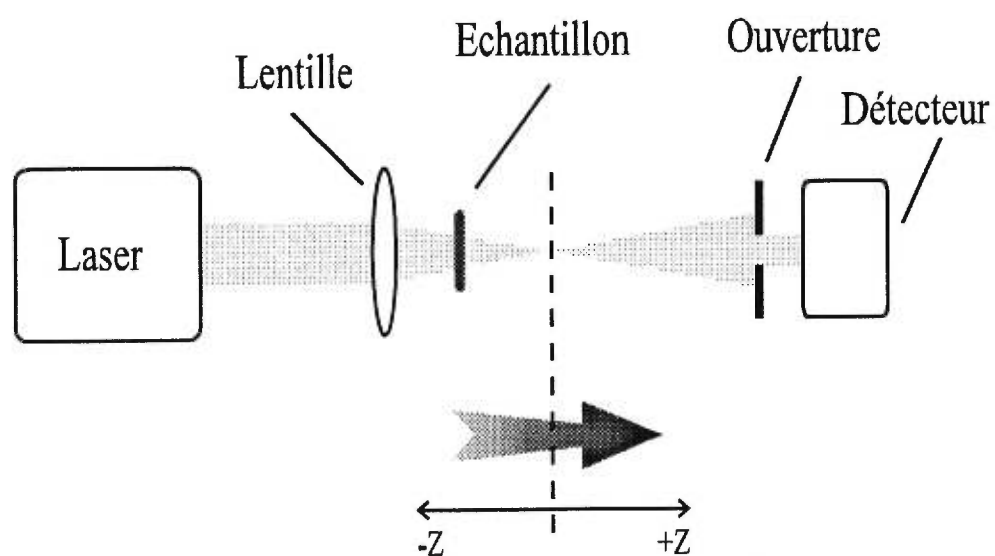


Figure 1.6 Schéma du montage utilisé pour la technique du z-scan

L'échantillon est placé au foyer de la lentille et est ensuite déplacé le long de l'axe longitudinal z (figure 1.6) par un moteur pas à pas Unidex. Le faisceau transmis passe au travers d'une ouverture et est ensuite détecté par un amplificateur de type Lockin. Les données sont traitées par un programme Labview. La variation d'intensité qui arrive au détecteur nous permet une mesure du signe et de la valeur du $\chi^{(3)}$. On mesure ainsi la variation de la transmittance lors du déplacement de l'échantillon. La courbe théorique obtenue a une configuration pic/vallée ou vallée/pic (figure 1.7). Le sens de cette configuration permet de déterminer le signe du $\chi^{(3)}$. La réponse non linéaire du solvant est elle aussi mesurée et le signal du solvant pur est soustrait du signal des solutions de polymères. On mesure aussi le signal obtenu avec une référence dont le $\chi^{(3)}$ est connu. La référence utilisée est du disulfure de carbone (CS_2). La valeur du $\chi^{(3)}$ des échantillons été obtenue par la formule suivante:

$$\chi^{(3)}_{éch} = \chi^{(3)}_{réf} \frac{(\Delta T_{p-v})_{éch} (L_{eff} E_{exci})_{réf}}{(\Delta T_{p-v})_{réf} (L_{eff} E_{exci})_{éch}} \quad (I.3)$$

Avec:

$\Delta T(p-v)$: différence de transmittance entre le maximum du pic et de la vallée

L_{off} : longueur de la cuve

E_{exci} : énergie du faisceau

n_0 : indice de réfraction

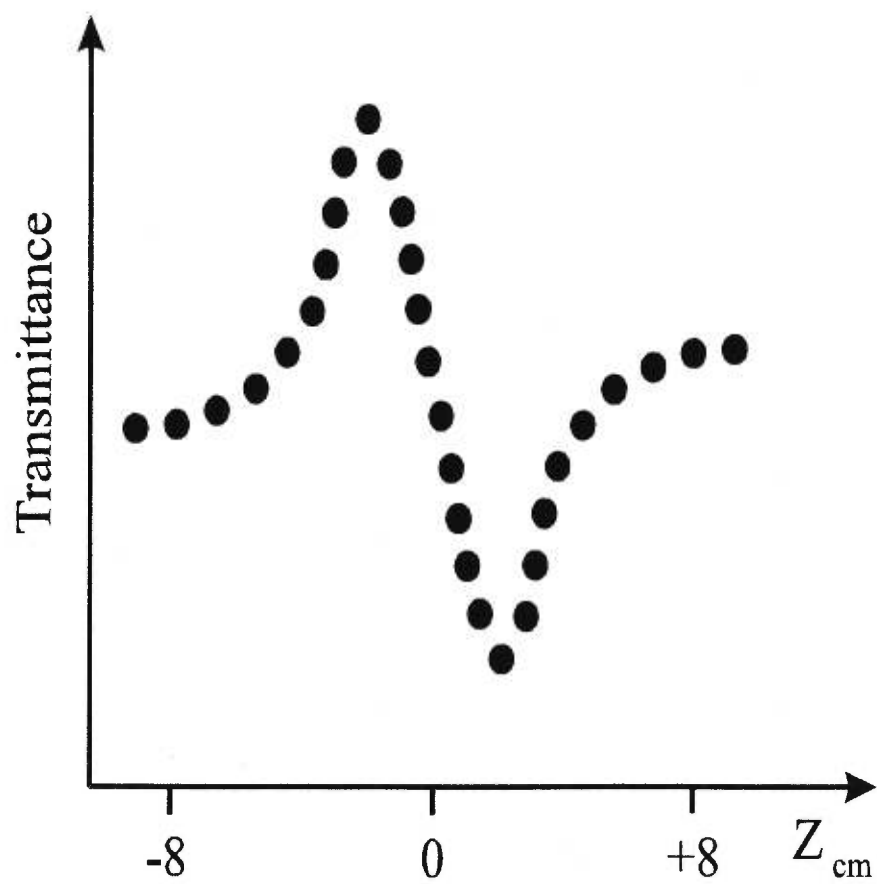


Figure 1.7 Courbe schématique de la réponse non-linéaire d'un composé ayant un $\chi^{(3)}$ positif

De plus, on peut approximer raisonnablement que L_{eff} et E_{exci} sont les mêmes pour CS_2 et pour les polyesters puisque ces derniers sont transparents à la longueur d'onde utilisée et que l'énergie du faisceau reste la même tout au long de la mesure.

La mesure en solution a été extrapolée pour un film de polymère, en admettant que la densité d'un film de polyester est de 1.4 g.cm^{-3} . Le calcul se fait alors de la façon suivante.

$$\chi^{(3)}_{\text{film}} = \frac{\text{densité}_{(\text{film})}}{\text{densité}_{(\text{sol})}} \chi^{(3)}_{\text{sol}} \quad (I.4)$$

Références

1. Schiavon G., Sitran S., Zotti G., *Synth. Met.*, **1989**, 32, 209.
2. Souto Maior M.R., Hinkelmann K., Eckert H., Wudl F., *Macromolecules*, **1990**, 23, 1268.
3. D'Aprano G., Leclerc M., Zotti G., *J. Electroanal. Chem.*, **1993**, 351, 145.
4. Sheik-Bahae M., Said A.A., van Stryland E.W., *Opt. Lett.*, **1989**, 14, 955.

Chapitre II: Synthèse des oligomères et des polyesters

Dans ce chapitre, la synthèse des oligomères et des polyesters est présentée: La première partie de ce chapitre décrit la synthèse des oligothiophènes et leur fonctionnalisation, tandis que la seconde partie portera sur la synthèse des polymères. (Pour les détails des synthèses, se référer à l'annexe 2.)

Les solvants tels que le THF et l'éther éthylique ont été séchés et distillés sur sodium avant usage afin d'éliminer toute trace d'eau. Les produits tels que le 3-bromothiophène, le 2-iodothiophène et le 2,2'-bithiophène ainsi que le 1,10-décanediol, le 1,6-hexanediol et l'hexaéthylèneglycol proviennent de chez Aldrich et ont été utilisés sans purification supplémentaire mis à part le 1,6-hexanediol et le 1,10-décanediol qui ont été recristallisés dans le méthanol. L'hexaéthylèneglycol a été préalablement séché sous vide.

II.1. Synthèse des oligothiophènes substitués

Cette partie décrit la synthèse des oligomères (de 2 à 6 unités thiophène).

II.1.1 4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène et 3',4'-dihexyl-2,2';5',2''-terthiophène

Le détail des synthèses du 4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène et du 3',4'-dihexyl-2,2';5',2''-terthiophène se retrouve dans les publications de Desrosiers *et al.*¹ et de Belletête *et al.*².

3-décylthiophène et 3,4-dihexylthiophène

Pour la synthèse des dérivés alkyles du thiophène, il s'agit de faire une réaction faisant intervenir un réactif de Grignard sur un bromoalcane (bromo-1-décane ou bromo-1-hexane) qui se couple au 3-bromothiophène dans le premier cas et au 3,4-dibromothiophène (dans le second cas) en présence d'un catalyseur au nickel³, le dichloro[1,3-bis(diphénylphosphino)propane]nickel (II) ou Ni(dppp)Cl₂, le tout étant en solution dans l'éther anhydre.

II.1.2 3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène (composé 3)

Le dérivé du quaterthiophène a été synthétisé en trois étapes: formation d'un

dimère alkyle tétrabromé, puis couplage sélectif avec le 2-iodothiophène et enfin débromation du composé obtenu. Le schéma réactionnel est présenté sur la figure 2.1.

4,4'-didécyl-3,5,3',5'-tétrabromo-2,2'-bithiophène (composé 1)

Le 4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène en solution dans le chloroforme a été bromé à l'aide du brome liquide en absence de lumière afin d'éviter les attaques radicalaires des atomes de brome sur la chaîne alkyle. La réaction a été stoppée à l'aide d'une solution de NaOH 0,1M. Le produit tétrabromé a ainsi été obtenu avec un rendement de 98% environ.

4',3''-dibromo-3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène (composé 2)

Cette réaction est effectuée dans l'éther anhydre. Le composé désiré a été obtenu grâce à la formation d'un réactif de Grignard sur le 2-iodothiophène et au couplage sélectif de celui-ci sur l'intermédiaire tétrabromé à l'aide d'un catalyseur au palladium^{4,5}, le dichloro[1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène]palladium (II) ou PdCl₂ (dppf), qui permet une attaque sélective des atomes de brome en positions 2 et 5'. Ceci permet d'avoir un couplage régulier malgré la présence des atomes de brome en positions 4 et 4'. Le produit obtenu est une poudre jaune-verte et le rendement est d'environ 45%.

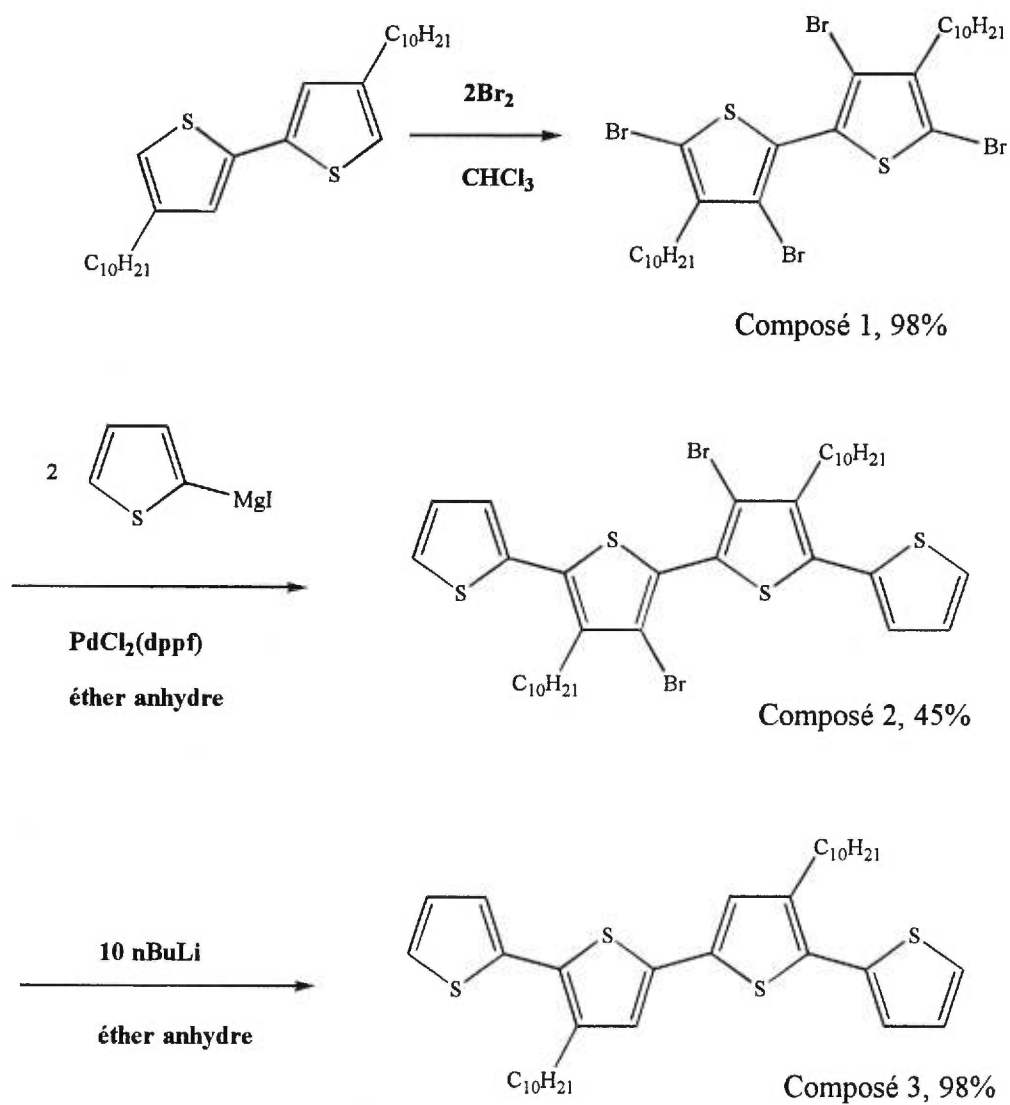


Figure 2.1 3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène (composé 3)

3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène (composé 3)

La réaction de débromation du composé 2 est réalisée avec du n-butyllithium (2.5M) en excès (environ 12 équivalents) additionné à -78°C et un arrêt de la réaction avec de l'eau distillée. Les ions lithium ont remplacé les atomes de brome et ont eux-mêmes été remplacés par des atomes d'hydrogène lors de l'ajout de l'eau. Cette réaction a un rendement de 98%, et le solide obtenu est une poudre jaune orange.

II.1.3 3'',4'''-Dihexyl-2,2';5',2'';5'',2'''-pentathiophène (composé 5)

L'obtention du composé 5 est réalisable en 2 étapes (Figure 2.2): la première consiste à dibromer le dihexyl-3,4-thiophène et la seconde à coupler à ce produit par réaction de Grignard, le 5-bromo-2,2'-bithiophène non substitué. Ce dernier est préparé à partir d'une réaction entre le NBS (N-bromosuccinimide) et le 2,2'-bithiophène en quantité stoechiométrique⁶.

2,5-Dibromo-3,4-dihexylthiophène (composé 4)

Le 3,4-dihexylthiophène est bromé au brome liquide dans l'obscurité et le rendement de cette réaction est de 98% environ. Le produit obtenu est une huile jaune pâle.

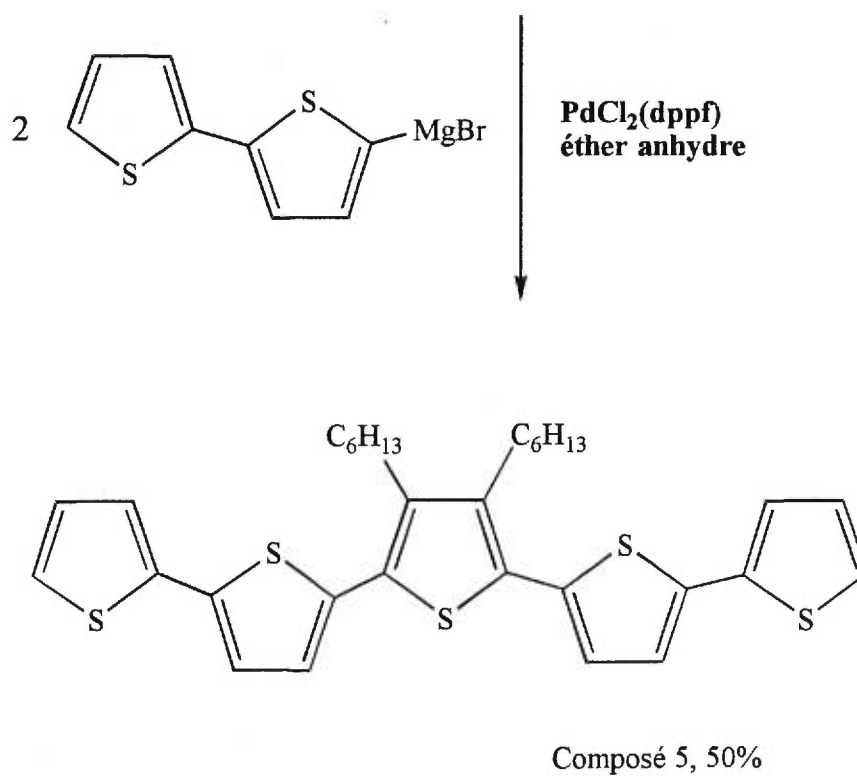
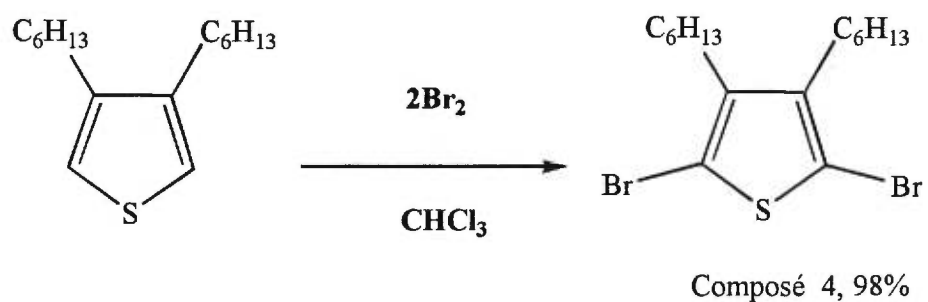


Figure 2.2 Synthèse du 3'',4''-Dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''-pentathiophène (composé 5)

3'',4''-Dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''-pentathiophène (composé 5)

Le composé 5 est obtenu à l'aide d'un couplage de Grignard avec le catalyseur au palladium PdCl₂(dppf) entre un équivalent de 2,5-dibromo-3,4-dihexylthiophène (4) et deux équivalents de 5-bromo-2,2'-bithiophène. Le produit est obtenu avec un rendement de 50% environ et est un solide orange purifié par chromatographie sur gel de silice dans l'hexane et qui est recristallisé dans le méthanol.

II.1.4 3'',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2''''''-sexithiophène (composé 7)

Le composé 5 (Figure 2.3) est obtenu sensiblement de la même façon que le composé 3 puisqu'il fait intervenir le composé 1 et le 5-bromo-2,2'-bithiophène. Le couplage entre ces deux espèces est réalisé à l'aide d'un réactif de Grignard et du catalyseur au palladium (PdCl₂dppf). On obtient alors un intermédiaire dibromé (composé 6) qu'il suffit alors de débromer avec du n-butyllithium (2.5M) en excès et un arrêt de la réaction avec de l'eau distillée. Le produit obtenu est un solide rouge-orange avec un rendement global d'environ 49%.

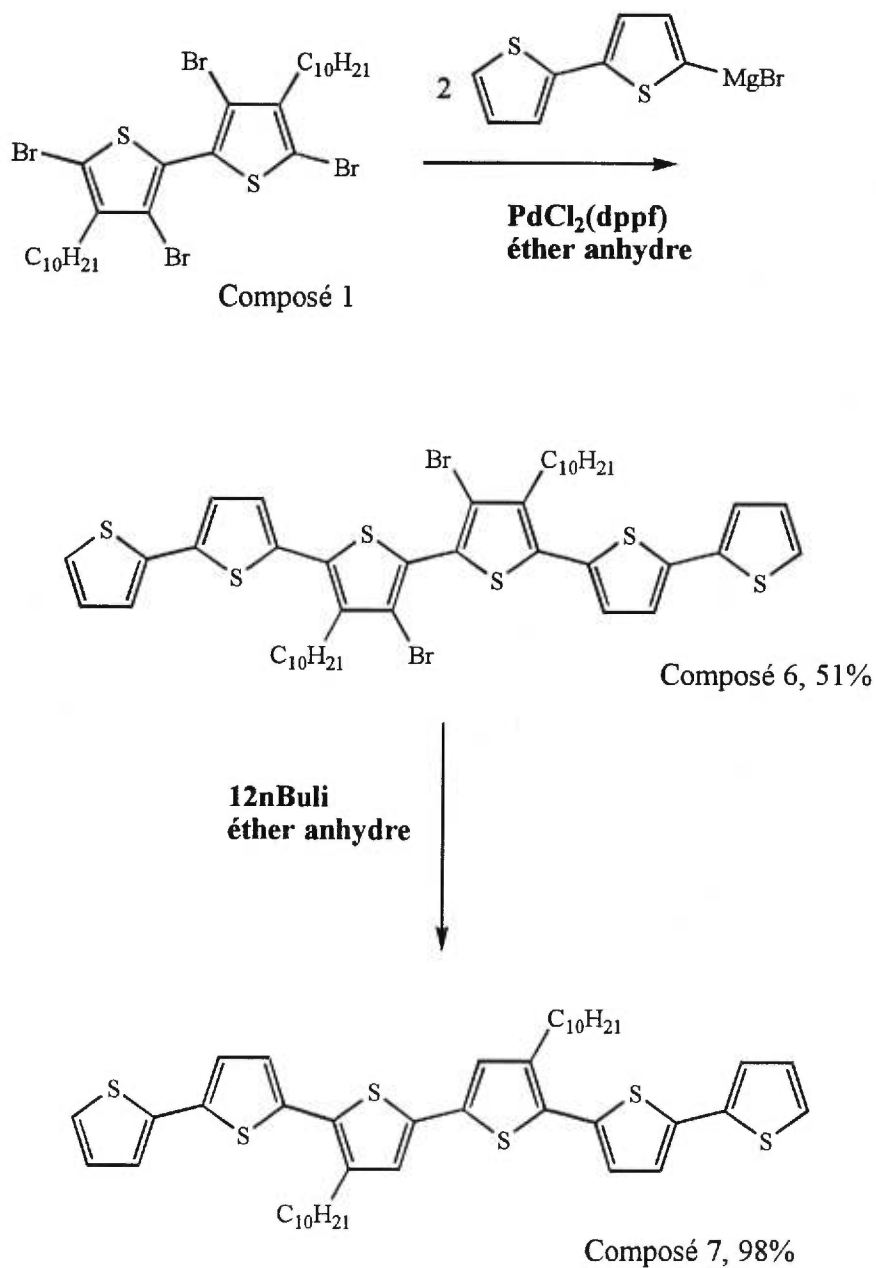


Figure 2.3 Synthèse du 3'',4'''-didécyl-2,2';5,2'';5'',2''';5''',2'''';5'''';2''''';5''''';2''''''-sexithiophène (composé 7)

II.2 Fonctionnalisation des oligomères

Une des techniques utilisées pour la synthèse des polyesters est la polycondensation à partir de deux monomères: cette polycondensation peut être effectuée à partir d'un diacide et d'un diol, ou bien, à partir d'un chlorure d'acide et d'un diol. Cette dernière méthode a été retenue, et dans cette partie, la synthèse des chlorures d'acide sera présentée. Elle comporte deux étapes: La première consiste à obtenir le dérivé diacide et la seconde, à transformer la fonction acide en chlorure d'acide. (Figure 2.4)

II.2.1 Synthèse des oligomères fonctionnalisés avec des α - ω -diacides

Tous les diacides ont été préparés de la même façon⁷: deux équivalents de n-butyllithium ont été additionnés à l'oligomère en solution dans le THF anhydre à -78°C. Par la suite, du gaz carbonique préalablement séché sur acide sulfurique concentré a été additionné au mélange réactionnel. Le fait de sécher le gaz carbonique a augmenté le rendement de cette réaction de 50% à plus de 90% pour certains oligomères. Tous les diacides obtenus sont des solides. Ils sont recristallisés dans l'acide acétique glacial.

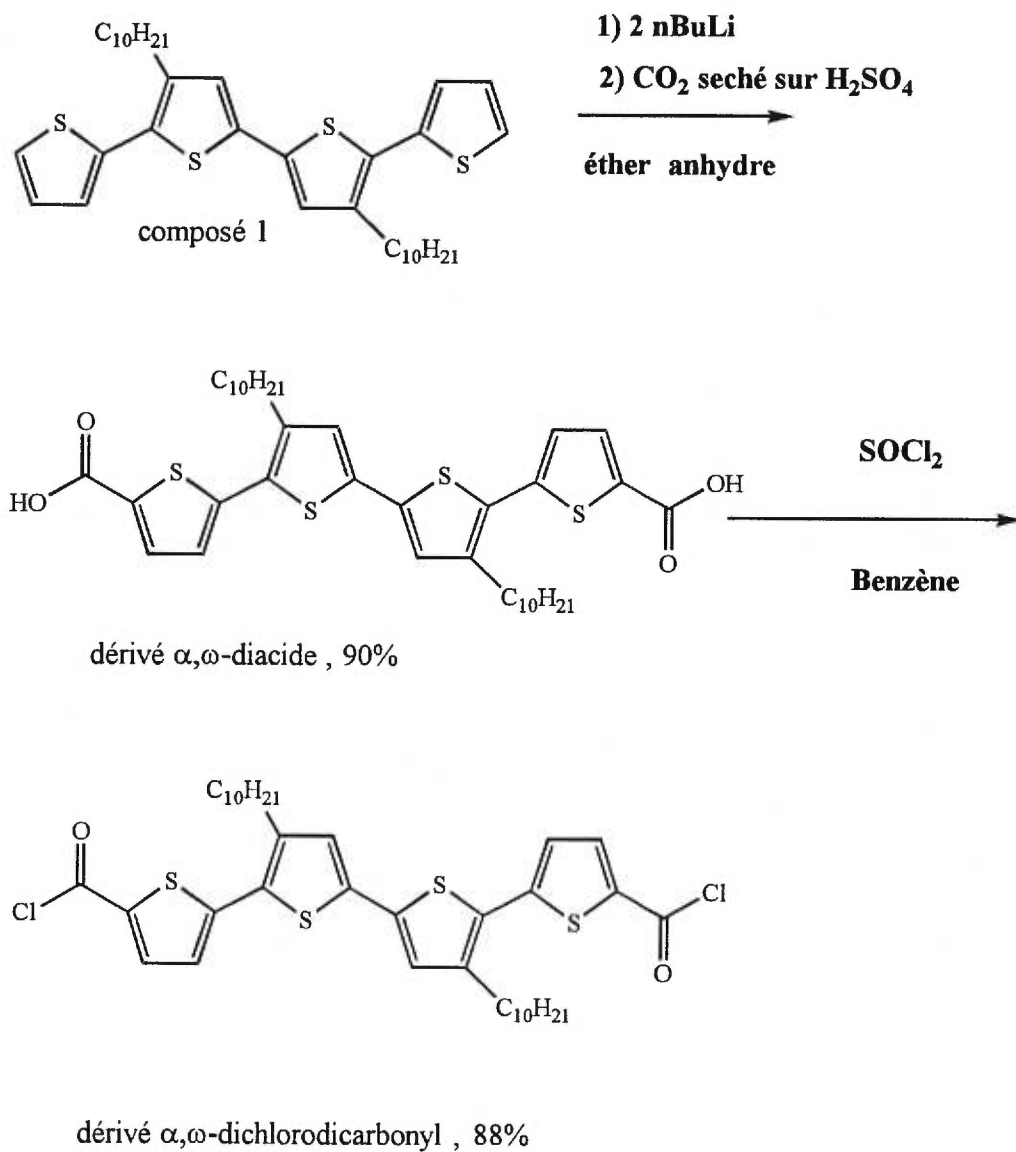


Figure 2.4 Fonctionnalisation des oligomères: exemple avec le composé 3

II.2.2 Synthèse des oligomères fonctionnalisés par des chlorures d'acide

Les chlorures d'acide sont préparés de la façon suivante⁸. Les diacides sont placés en suspension dans le benzène et le mélange est porté au reflux. Le chlorure de thionyle est alors ajouté en excès. La réaction est laissée au reflux pour la nuit, et le produit brut est alors récupéré, puis distillé puis chromatographié sur gel de silice dans le chloroforme. La réaction a un rendement élevé pouvant atteindre 95% pour le pentamère.

II.3. Synthèse des polyesters

Pour les réactions de polycondensation (Figure 2.5), la stoechiométrie des réactifs est extrêmement importante. Une impureté présente à 1% ou une différence de stoechiométrie entre les deux monomères de départ peut faire chuter le degré de polymérisation de 100 à 10.

Les polyesters ont été synthétisés par polycondensation en masse, sous vide afin d'éliminer l'acide chlorhydrique formé, de déplacer l'équilibre d'estérification et aussi d'éviter l'hydrolyse du polyester pendant sa formation. Les diols utilisés pour cette estérification sont de différentes natures. Il s'agit du 1,6-hexane-diol, du 1,10-décane-diol et de l'hexaéthylèneglycol, ce dernier agissant comme un groupement espaceur très hydrophile et très flexible. Tous les polyesters obtenus sont donc de structure parfaitement alternée avec un groupement aromatique constitué par l'oligothiophène et

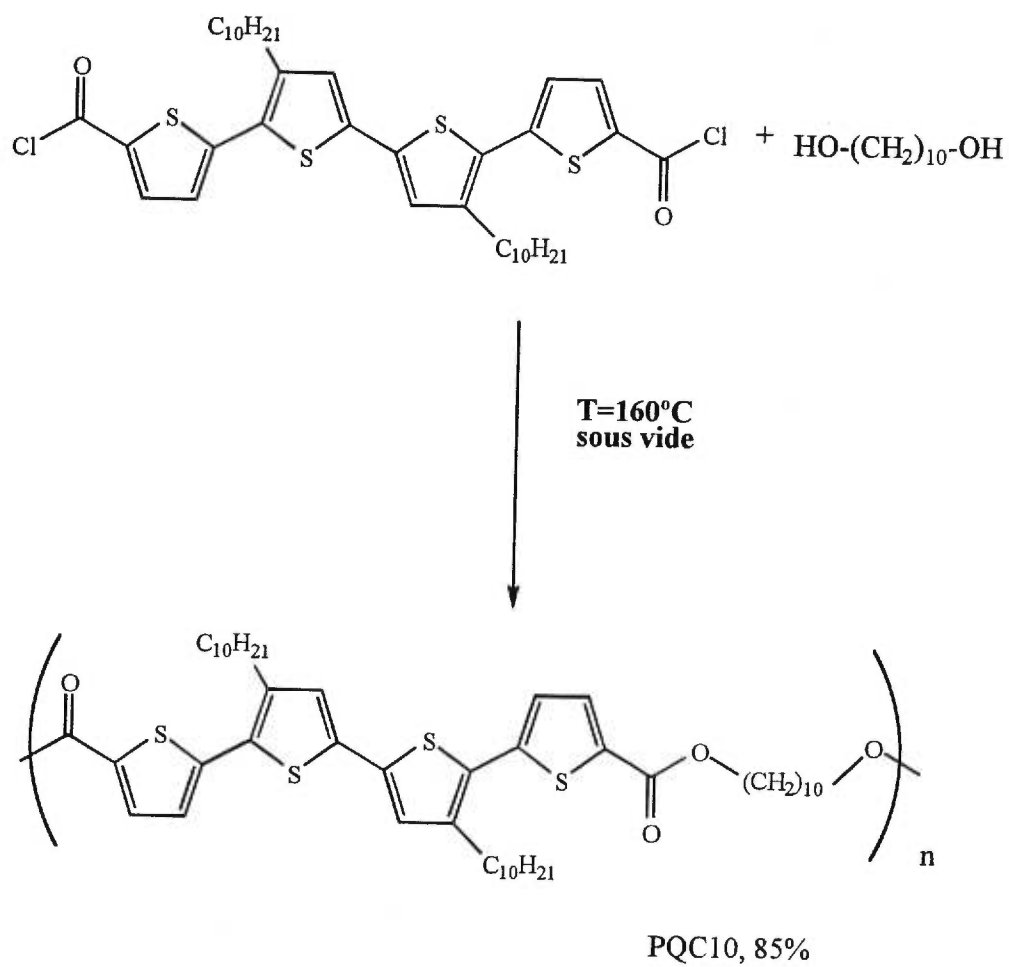


Figure 2.5 Polycondensation en masse: exemple avec le polyester dérivé du composé 3: PQC10

un groupement dit espaceur constitué par le diol.

Une autre voie de synthèse des polyesters⁹ a été tentée pour éliminer l'étape synthétique du chlorure d'acide. Il s'agit de mettre en présence le diol et le diacide ainsi qu'un réactif, le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) qui va capter l'eau formée durant la condensation. Malheureusement, les polymères obtenus avaient un faible degré de polymérisation. Cette voie a donc été abandonnée par la suite.

II.4. Conclusion

La structure et les acronymes des polyesters synthétisés sont présentés sur les figures 2.6a et 2.6b. Pour faciliter la compréhension des acronymes utilisés, une explication est nécessaire:

- la première lettre est toujours un P et signifie Polyester,
- la seconde lettre indique le nombre de motifs thiophènes par unité aromatique. Les lettres B, T, Q, P et S sont utilisées respectivement pour caractériser les dérivés du bithiophène, terthiophène, quaterthiophène, pentathiophène et enfin du sexithiophène.
- les dernières lettres définissent le diol utilisé lors de la polycondensation. Ainsi, C10, C6 et OE6 sont employés respectivement pour le 1,10-décanediol, le 1,6-hexanediol et l'hexaéthylèneglycol.

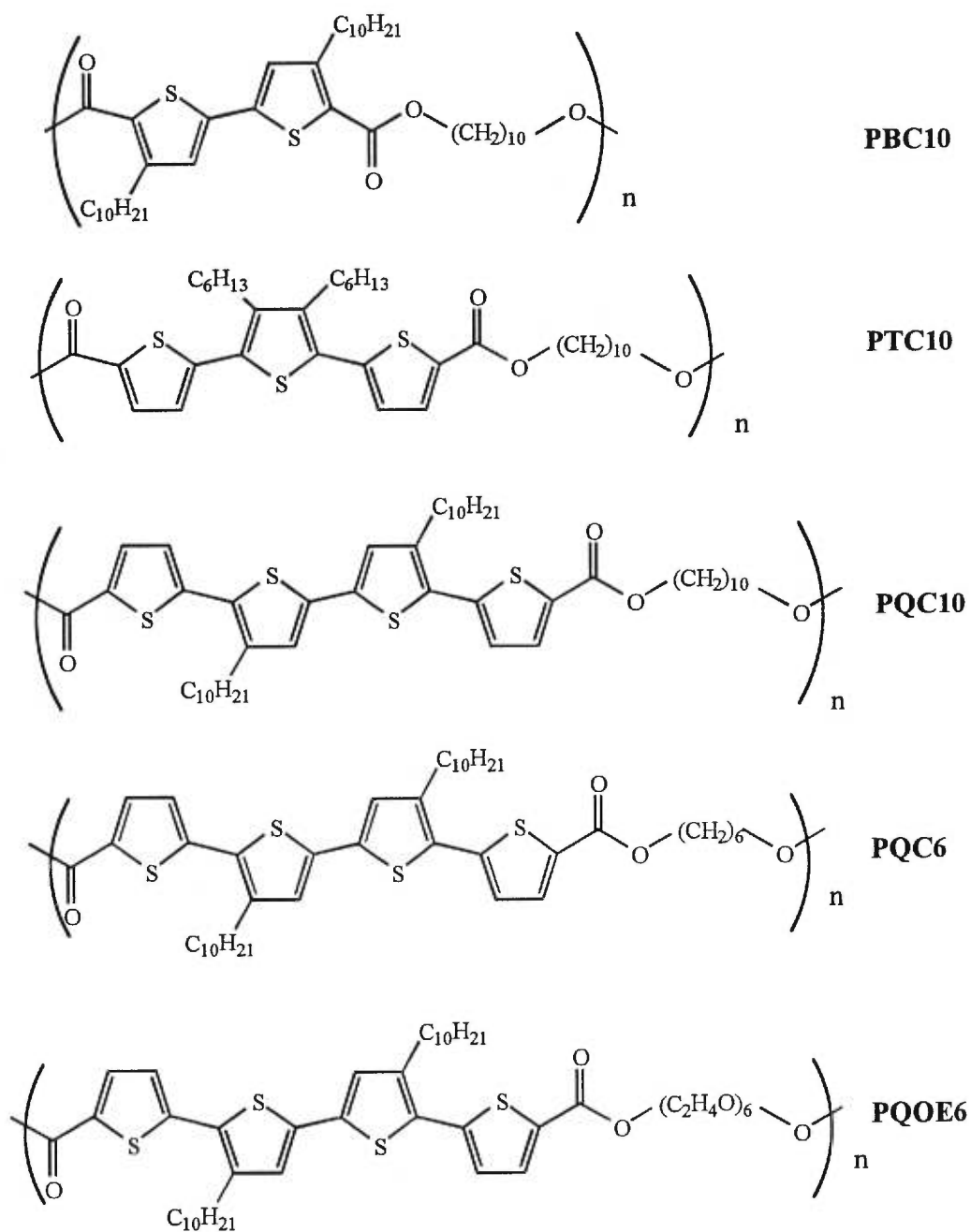


Figure 2.6a Structure et acronyme des différents polyesters synthésés (de 2 à 4 unités thiophène)

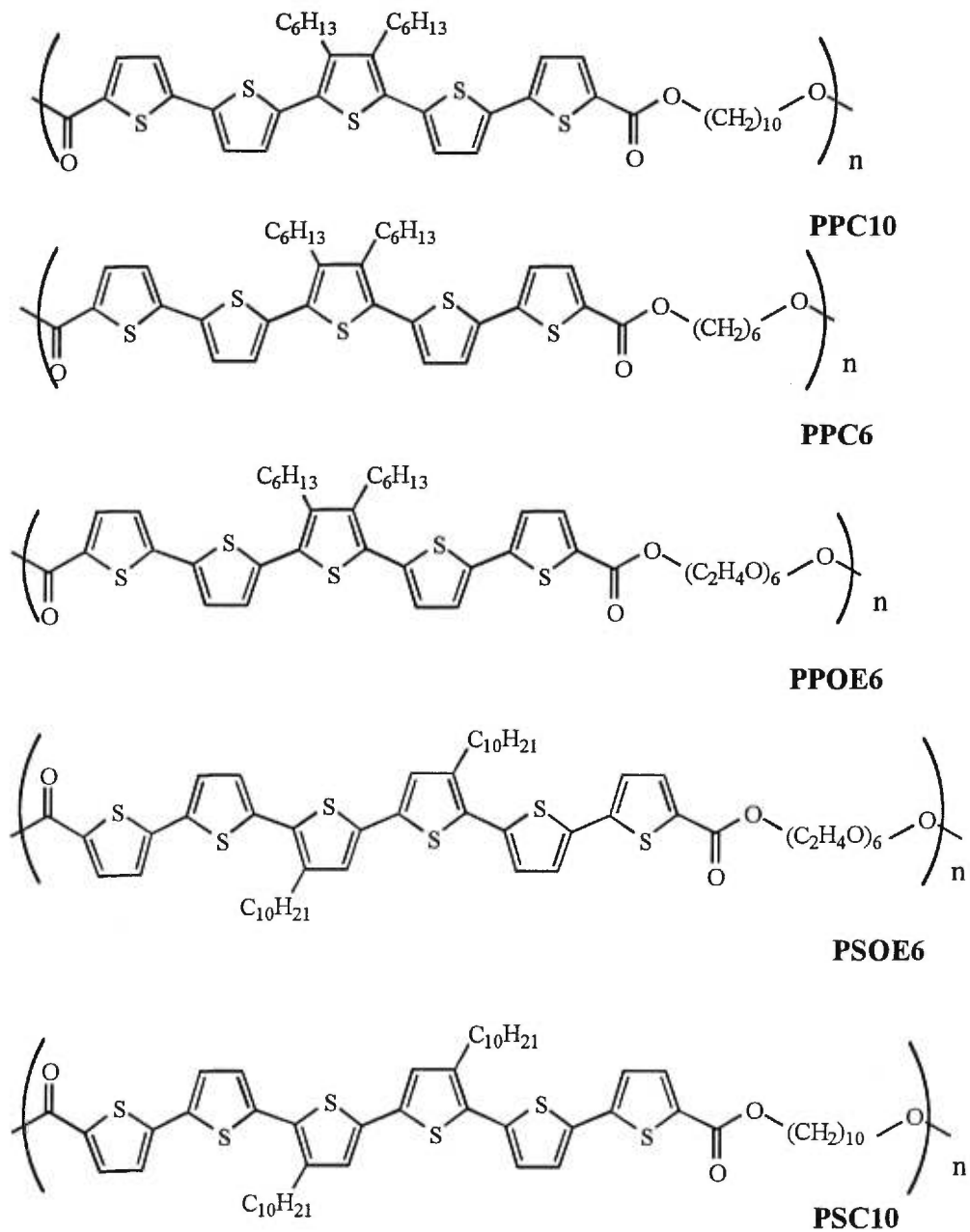


Figure 2.6b Structure et acronyme des différents polyesters synthétisés (de 5 à 6 unités thiophène)

Références

1. Desrosiers N., Bergeron J.Y., Belletête M., Durocher G., Leclerc M., *Polymer*, **1996**, 37, 675.
2. Belletête M., Mazerolle L., Desrosiers N., Durocher G., Leclerc M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8587.
3. Van Hecke G.R., Horrochs J. W.D., *Inorg Chem.*, **1966**, 5, 1968.
4. Hayashi T., Konishi M., Kobori Y., Makoto K., Higushi T., Hirotsu K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 158.
5. Carpita A., Rossi R., *Gazz. Chim. Ital.*, **1985**, 115, 575.
6. Barbarella G., Bongini A., Zambianchi M., *Macromolecules*, **1994**, 27, 3039.
7. Miller L.L., Yu Y., Gunic E., Duan R., *Adv. Mater.*, **1995**, 7, 547.
8. Barber P.G., Maxwell M.H., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1986**, 7, 27.
9. Leong K.W., Simonte V., Langer R., *Macromolecules*, **1987**, 20, 4, 705.

Chapitre III: Caractérisation des polyesters

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés physico-chimiques des polyesters. Ces propriétés vont nous permettre de discriminer les meilleurs candidats pour la fabrication de diodes électroluminescentes (DEL) et pour les propriétés en optique non-linéaire. Nous allons donc étudier la structure chimique et les propriétés électrochimiques et optiques des polyesters.

Les polyesters ont été polymérisés par polycondensation en masse et la procédure utilisée ainsi que les acronymes sont décrits en détail dans le chapitre II.

La synthèse des polyesters a permis d'obtenir des polymères totalement solubles dans les solvants organiques usuels. Seul, le PSC10 est un polymère partiellement soluble. Ceci peut être expliqué par la grande rigidité de six unités thiophènes dont deux

seulement sont substituées¹ par des chaînes alkyle.

Tous les polyesters ayant le 1,10-décane-diol comme groupe espaceur forment des films "plastiques" dont la couleur à l'état solide varie du jaune pâle pour le polyester le moins conjugué (PBC10) au rouge très foncé pour le polymère le plus conjugué (PSC10). Par contre, les polymères possédant l'hexaéthylèneglycol comme groupe espaceur forment des gommages visqueuses. Ceci est vraisemblablement dû à la nature très souple de l'hexaéthylène glycol et donc, possiblement à une température de transition vitreuse inférieure à la température de la pièce.

III.2. Structure chimique

La détermination de la structure chimique des polyesters est un outil nécessaire pour la compréhension de leurs propriétés. Il est en effet important de vérifier que la polycondensation a bien eu lieu et que nous n'avons pas obtenu d'oligomères. Pour ce faire, la spectroscopie RMN est un outil extrêmement puissant, puisqu'elle permet de déterminer la structure chimique et peut donner une idée de la masse molaire du polymère.

La spectroscopie RMN ¹H de ces polymères a donc été réalisée et conduit à des spectres bien définis comme on peut le constater pour le PQC10 et le PPC10 (figures 3.1

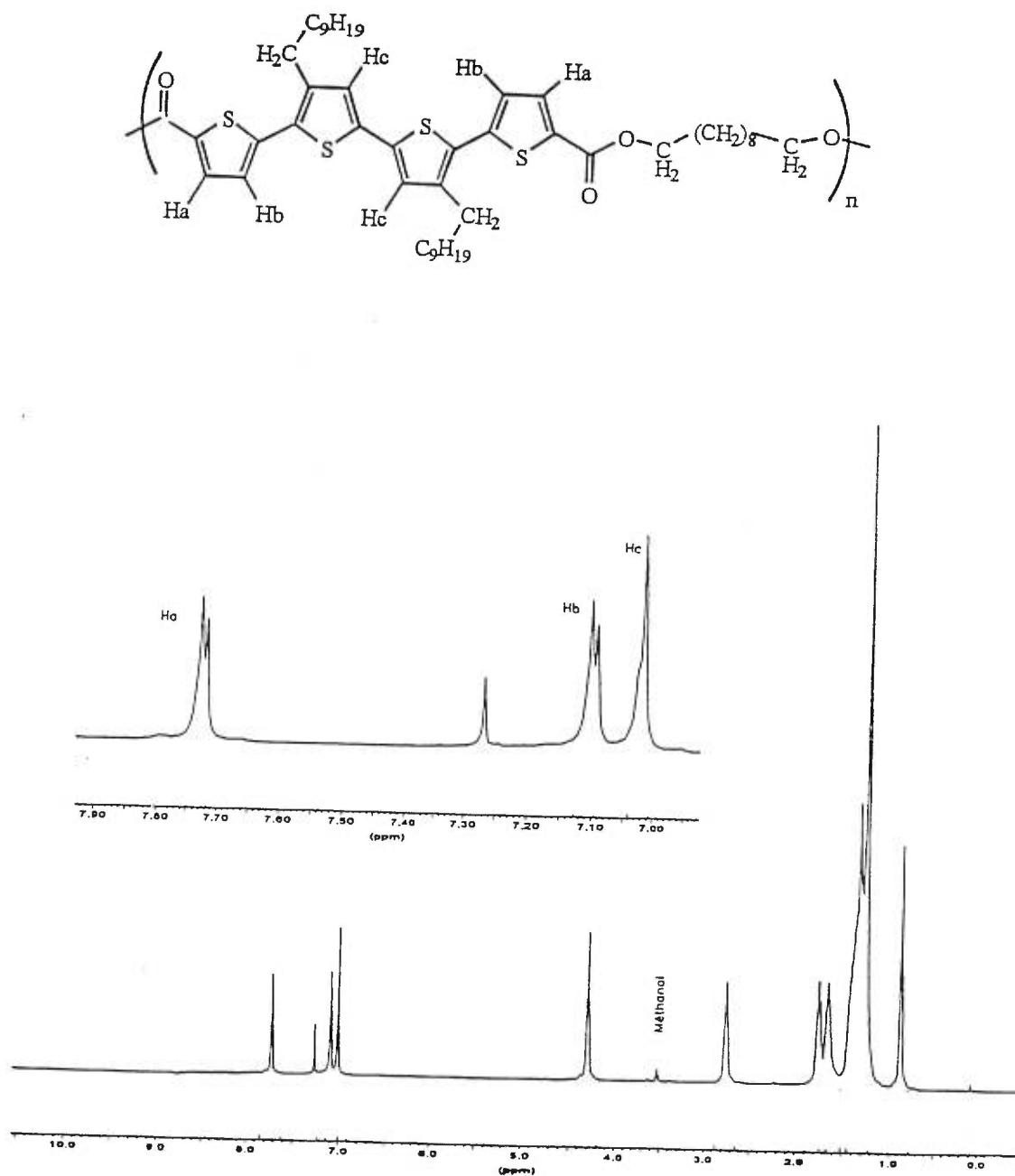


Figure 3.1 Spectre RMN ^1H du PQC10 dans le CDCl_3

et 3.2). On peut constater que le couplage a bien eu lieu grâce à la présence du pic à 4.30 ppm caractéristique du groupe méthylène issu du groupe espaceur le plus proche du groupement carbonyle. De plus, aucune présence de bouts de chaîne provenant de protons reliés à des groupes alcool ou acide n'est détectée, ce qui est le signe d'une masse molaire élevée.

Dans la région aromatique du spectre de PQC10, on constate la présence de deux doublets à 7.72 ppm et 7.12 ppm correspondant aux protons Ha et Hb respectivement. Les protons Ha sont très déblindés par la présence du groupement carbonyle. Les protons Hc sont caractérisés par la présence d'un singulet à 7.03 ppm. Il n'y a pas d'autres pics dans cette région du spectre ce qui implique que le couplage est très régulier. On retrouve les protons correspondants à la chaîne décyle latérale dans la région aliphatique du spectre (entre 0.5 et 3 ppm). Le pic à 0.90 ppm représente le groupe méthyle terminal tandis que le pic à 2.85 ppm représente les protons du CH₂ le plus proche du cycle thiophène.

Les pics compris entre 1.0 et 2.0 ppm sont assignés aux protons issus du reste de la chaîne décyle latérale et à ceux du groupe espaceur. Les informations tirées de ce spectre nous permettent d'affirmer que nous avons obtenu un polyester qui présente une alternance entre quatre unités thiophène et un groupe espaceur.

De la même façon, si on considère le spectre de PPC10 présenté sur la figure 3.2,

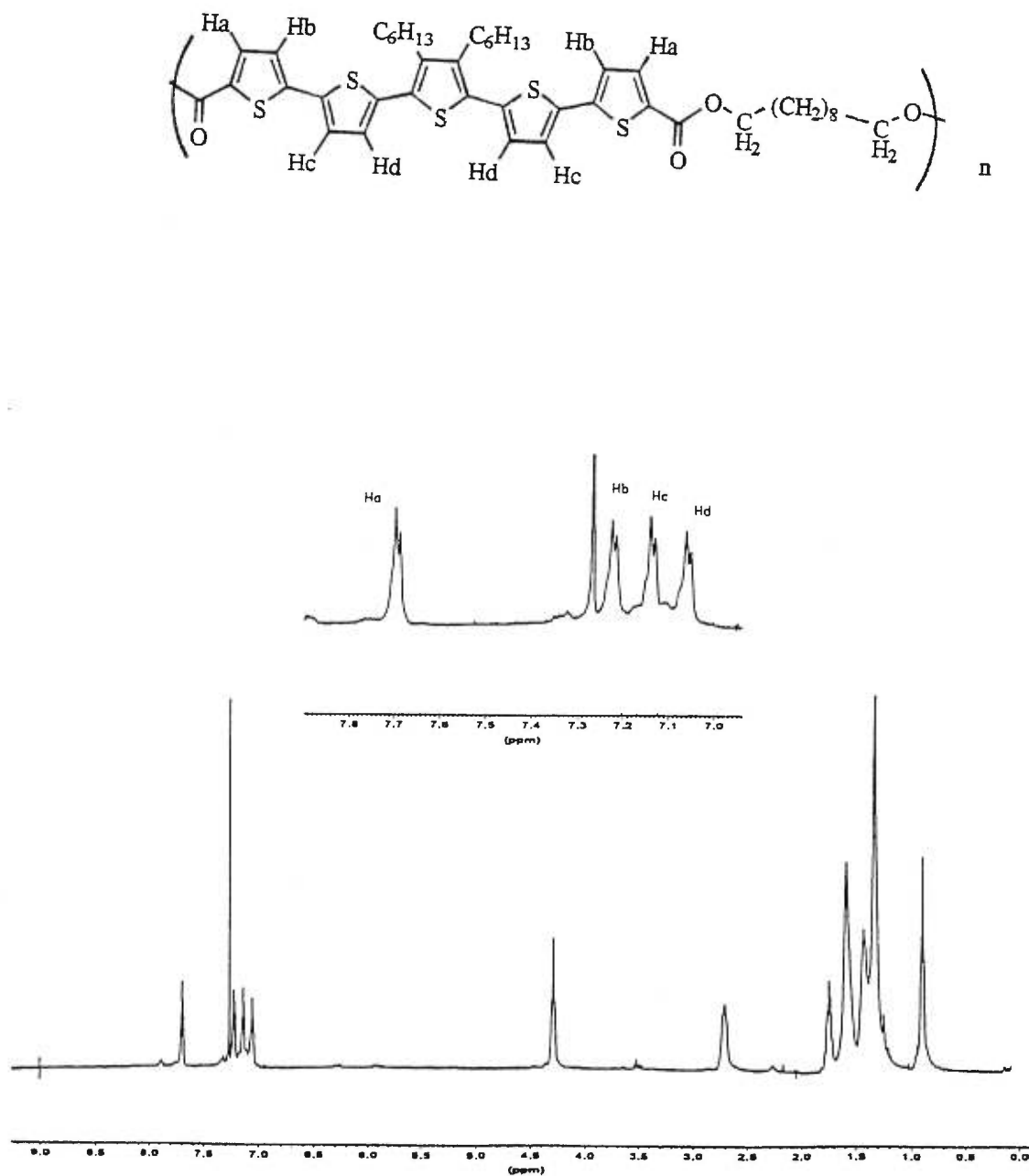


Figure 3.2 Spectre RMN ^1H du PPC10 dans le CDCl_3

on constate la présence du pic vers 4.30 ppm représentant le méthylène le plus proche de la fonction ester. Dans la région aromatique du spectre, seuls, les pics correspondant aux protons Ha, Hb, Hc et Hd sont présents. Une fois encore, le proton Ha est le plus déblindé car il est aussi le proton le plus proche du groupement carbonyle. Ce polyester est donc lui aussi bien défini et de masse molaire élevée.

III.3. Chromatographie d'exclusion stérique

Un autre outil utilisé dans la caractérisation physique des polymères est la chromatographie d'exclusion stérique. Cette technique permet de déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en poids des polymères par rapport à des étalons de polystyrène. Elle donne aussi une idée de la polydispersité du polymère, c'est-à-dire de la distribution de la longueur des chaînes au sein du polymère. Tous les polyesters ont été étudiés par chromatographie d'exclusion stérique et les résultats sont présentés dans le tableau III.1. On peut remarquer que tous les polymères ont des masses molaires relativement élevées. De plus, les indices de polydispersité (M_p/M_n) des polyesters sont de l'ordre de 2. Cette valeur est caractéristique des réactions de polycondensation² dont l'indice de polydispersité doit tendre vers 2 à la fin de la réaction. Ceci montre en outre que la stoechiométrie a été bien respectée car une erreur de 1% dans la stoechiométrie fait chuter de façon drastique les masses molaires.

III.4. Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle est une technique utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) des polymères. Cependant lorsque les températures de transition vitreuse et de fusion sont très proches, il est souvent difficile de les distinguer. La DSC-modulée permet de séparer les transitions réversibles et irréversibles. Les résultats obtenus par DSC et DSC-modulée pour les différents polyesters sont présentés dans le tableau III.2.

On peut tout d'abord remarquer que les différents polyesters ont des températures de transition vitreuse (T_g) relativement faibles. Néanmoins, si nécessaire, cette température pourrait être aisément augmentée si les polyesters étaient remplacés par des polyamides.

D'autre part, lorsque le nombre de groupes aromatiques augmente, la T_g augmente elle aussi. Par exemple, la T_g passe de -28°C pour le PBC10 à 31°C pour le PPC10. Ceci est expliqué par une plus grande rigidité de la chaîne. La nature du groupe espaceur joue aussi un rôle important dans la T_g . Dans le tableau III.2, on remarque, par exemple, que pour les polyesters à base de pentathiophène, la T_g est d'autant plus élevée que le groupe espaceur est plus rigide. Tous les polyesters à base d'hexaéthylèneglycol ont des T_g moins élevées que leurs analogues à base de 1,10-décanediol.

Tableau III.1 Masse molaire des polyesters et indice de polydispersité

| Polyester | Masse molaire moyenne | indice de polydispersité |
|-----------|-----------------------|--------------------------|
| | en poids M_p | (M_p/M_n) |
| PBC10 | 17500 | 1.6 |
| PTC10 | 38600 | 1.6 |
| PQC6 | 15000 | 3.5 |
| PQC10 | 49000 | 1.6 |
| PQOE6 | 38000 | 1.8 |
| PPC6 | 11000 | 2.2 |
| PPC10 | 16300 | 3.1 |
| PPOE6 | 6200 | 2.1 |
| PSOE6 | 7300 | 2.4 |

M_p masse molaire moyenne en poids

M_n masse molaire moyenne en nombre

Tableau III.2 Propriétés thermiques des polyesters

| Polyester | Température de transition vitreuse (°C) | Température de fusion (°C) |
|------------------|--|---------------------------------------|
| PBC10 | -28 | 34 |
| PTC10 | -5 | a |
| PQC6 | -8 | a |
| PQC10 | -8 | 65 |
| PQOE6 | -23 | -8 |
| PPC6 | 20 | 110 |
| PPC10 | 31 | 62 |
| PPOE6 | -5 | a |
| PSOE6 | 122 | 195 |

a Une température de fusion n'a pas été observée.

Le même phénomène peut être observé avec les températures de fusion (T_f). Plus clairement, la présence de l'hexaéthylèneglycol semble diminuer la température de fusion du polyester lorsque celui-ci présente une certaine cristallinité. La DSC modulée permet de différencier les transitions réversibles des irréversibles (à savoir T_g et T_f) dans le cas du PPC10. Les deux transitions ont été bien séparées comme il est montré sur la figure 3.3.

Aucun de ces polyesters ne présente de propriété cristalline liquide. Ceci peut être expliqué par le fait que les chaînes alkyles latérales sont trop longues par rapport à la longueur du segment mésogène, diminuant ainsi le rapport axial et empêchant ainsi une organisation liquide cristalline.

III.5. Propriétés optiques des polyesters

Les maxima d'absorption en UV-visible des polyesters en solution dans le chloroforme sont présentés dans le tableau III.3. On peut constater que la longueur d'onde du maximum augmente avec le nombre d'unités thiophène. Avec le PSC10, le maximum d'absorption est très proche de celui d'un poly(3-alkylthiophène) synthétisé chimiquement. Il a été montré qu'il existe un effet de saturation à partir de 6 à 7 unités thiophène^{3,4}. Il est aussi intéressant de noter que les spectres d'absorption des polyesters sont très fins par rapport à ceux obtenus avec des polythiophènes (figure 3.4).

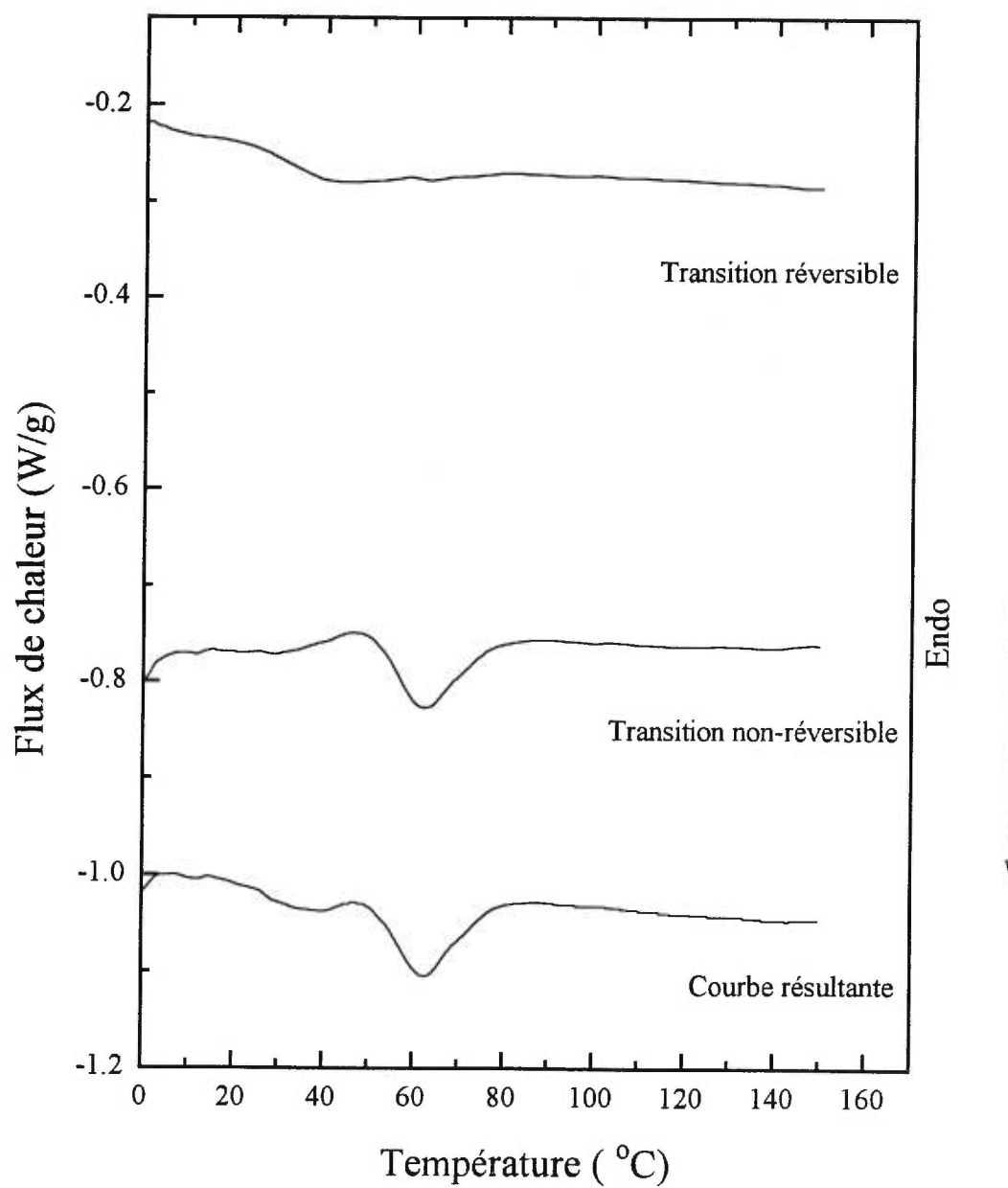


Figure 3.3 DSC modulée de PPC10

Tableau III.3 Propriétés optiques des polyesters en absorption, en solution dans le chloroforme

| Polyester | λ_{\max} (nm) | ν (cm⁻¹) |
|------------------|---|---|
| PBC10 | 342 | 29200 |
| PTC10 | 378 | 26400 |
| PQC6 | 414 | 24200 |
| PQC10 | 410 | 24400 |
| PQOE6 | 412 | 24300 |
| PPC6 | 426 | 23500 |
| PPC10 | 428 | 23400 |
| PPOE6 | 424 | 23600 |
| PSC10 | 436 | 22900 |
| PSOE6 | 434 | 23000 |

λ_{\max} Longueur d'onde du maximum d'absorption

ν Nombre d'onde au maximum d'absorption

Les couleurs de ces polyesters varient donc de l'UV pour le PBC10 au rouge violet pour le PSC10. On peut aussi remarquer que les spectres d'absorption sont peu définis et on n'observe aucune structure fine pour ces polyesters.

Sur le tableau III.4, on a reporté les propriétés photophysiques des polyesters. On observe aussi une augmentation des longueurs d'onde d'émission des polyesters ainsi que des rendements quantiques, même si ils restent assez faibles, avec l'allongement de la chaîne conjuguée. La valeur des rendements quantiques n'est pas influencée par la nature du groupement espaceur. Par contre, la nature du solvant influence le rendement quantique. En effet, le chloroforme est un solvant qui diminue le rendement quantique à cause de la présence des atomes de chlore.

Les spectres de fluorescence, présentent une structure plus fine et une bande plus étroite que les spectres d'absorption (figure 3.4). L'état excité semble donc plus plan que l'état fondamental. Ceci est confirmé par le grand déplacement de Stokes obtenu pour les polyesters (tableau III.4). Les faibles valeurs de rendement quantique et de temps de vie de fluorescence sont très certainement dues à une augmentation de leurs propriétés non-radiatives^{5, 6}. Ceci peut être interprété comme une augmentation du processus d'inter-combinaison pour ces molécules qui sont planes à l'état excité.

En outre, il a été montré^{5, 6} que les dérivés du terthiophène et du pentathiophène étudiés ici, sont moins plans que les dérivés du bithiophène et du quaterthiophène et que les propriétés photophysiques des polyesters sont assez semblables à celles des oligomères

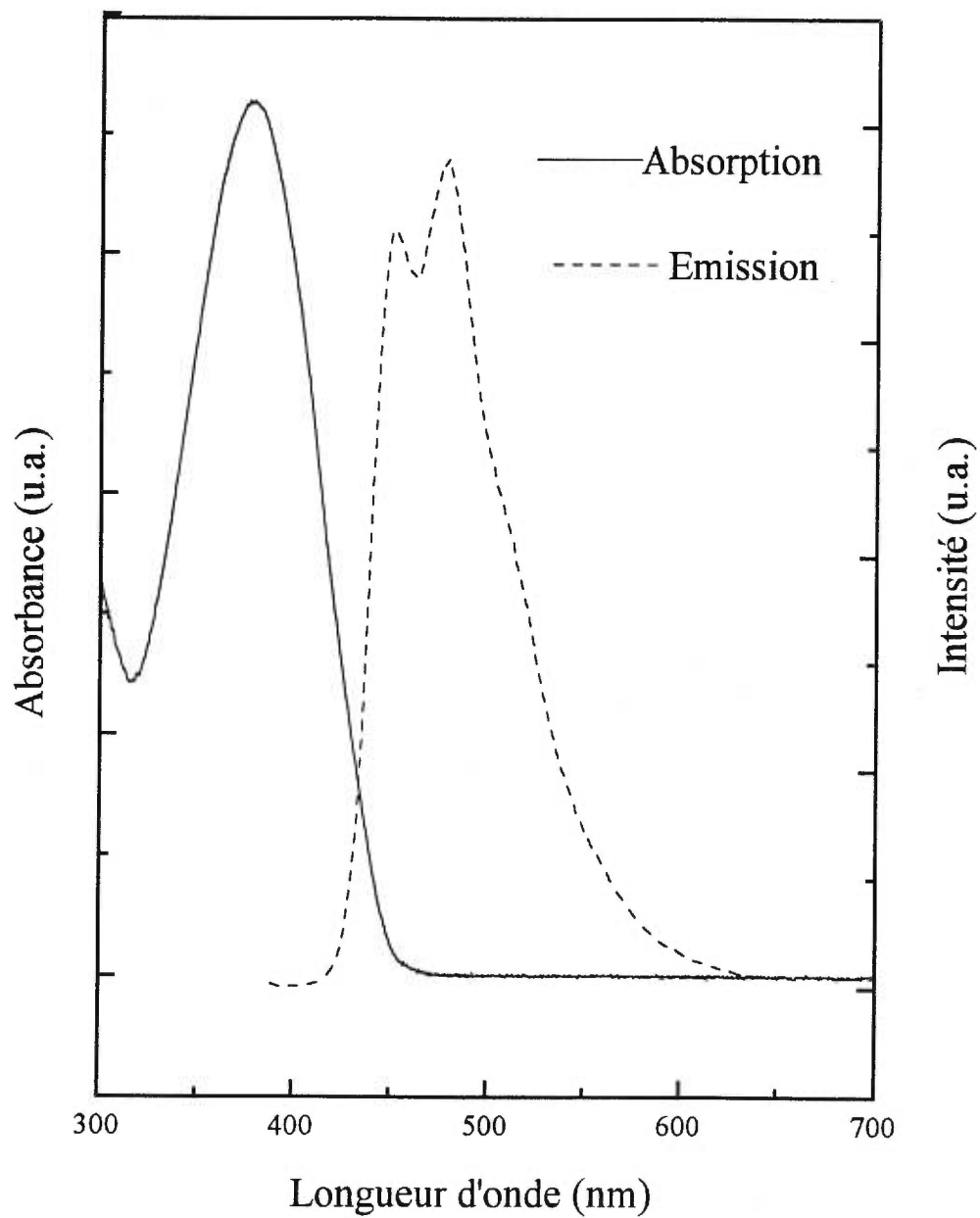


Figure 3.4 Spectres d'absorption UV-vis et d'émission du PTC10 en solution dans le chloroforme

Tableau III.4 Propriétés d'émission des polyesters en solution

| Polyester | λ_{\max} (nm) | ν (cm ⁻¹) | ϕ_F | Déplacement de stokes (cm ⁻¹) |
|--------------------|-----------------------|---------------------------|----------|---|
| PBC10 | 411 | 24300 | 0.07 | 4900 |
| PTC10 ^a | 478 | 20900 | 0.07 | 5500 |
| PTC10 ^b | 467 | 21400 | 0.05 | 5400 |
| PQC6 | 527 | 19000 | 0.11 | 5200 |
| PQC10 ^a | 522 | 19200 | 0.11 | 5200 |
| PQC10 ^b | 507 | 19700 | 0.14 | 4900 |
| PQOE6 | 527 | 19000 | 0.11 | 5300 |
| PPC6 | 558 | 17900 | 0.12 | 5600 |
| PPC10 ^a | 557 | 18000 | 0.10 | 5400 |
| PPC10 ^b | 558 | 17900 | 0.19 | 5500 |
| PPOE6 | 556 | 18000 | 0.10 | 5600 |
| PSC10 ^a | 575 | 17400 | 0.14 | 5500 |
| PSC10 ^b | 554 | 18000 | 0.17 | 5600 |
| PSOE6 | 595 | 16800 | 0.13 | 6200 |

λ_{\max} Longueur d'onde du maximum d'émission

ν Nombre d'onde au maximum d'émission

ϕ_F Rendement quantique par rapport au DPA

a, b Chloroforme, hexane respectivement

fonctionnalisés correspondants. Il a été montré par DiCésare *et al.*^{5, 6} que l'ajout des groupes carbonyles provoque un déplacement vers le rouge des longueurs d'onde d'absorption et d'émission par rapport aux oligomères non fonctionnalisés. En outre, il y a très peu de différence entre le spectre de l'oligomère avec les groupements carbonyles en bout de chaîne et celui du polyester. Ceci confirme que les unités oligothiophène sont parfaitement isolées dans la chaîne polymère.

Ces polymères possèdent donc des propriétés optiques modulables dans l'UV-visible, ce qui va donc permettre de réaliser avec une même famille de polymère, des diodes électroluminescentes qui couvriront tout le spectre du visible. En outre, ils ne présentent pas de queue d'absorption dans le proche infra rouge, ce qui est une propriété intéressante pour des applications en optique non-linéaire. Les propriétés optiques à l'état solide de certains de ces polyesters seront présentées en détails dans le chapitre IV qui traite des diodes électroluminescentes.

III.6. Propriétés électrochimiques et électriques

Il a semblé approprié de caractériser les propriétés électrochimiques de ces polyesters. En effet, ces propriétés vont être déterminantes dans le cas des applications pour diodes électroluminescentes où le polymère devra transporter des trous et des électrons. De plus, alors que les oligothiophènes^{7, 8} ont été très bien caractérisés d'un point de vue électrochimique, les polymères possédant des unités oligothiophènes dans

la chaîne principale^{9, 10, 11} avaient été négligés de ce point de vue.

III.6.1 Voltampérométrie cyclique

Les résultats des mesures de voltampérométrie cyclique sur les polyesters sont présentés dans le tableau III.5. Les potentiels d'oxydation (E_{ox}) et de réduction (E_{red}) sont présentés en V vs SCE. Toutes les mesures ont été réalisées sur des couches minces de polymère.

Pour les polyesters PBC10 et PTC10, on obtient des potentiels d'oxydation relativement élevés et irréversibles: la branche cathodique du cyclovoltamogramme ne présente en effet, aucun pic de réduction. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les porteurs de charges sont très réactifs et donc instables. Par contre, à partir des dérivés à base de quaterthiophène, le processus d'oxydation est réversible. On peut constater sur la figure 3.5 qui représente le cyclovoltamogramme de PQC10, que le pic cathodique est parfaitement réversible et relativement étroit, ce qui correspond au fait que l'on oxyde des structures conjuguées de même longueur¹². Ces polyesters sont stables à l'air en oxydation et peuvent supporter un quarantaine de cycles.

Pour le PSC10, on constate la présence d'un second pic réversible en oxydation (figure 3.6). Il correspond vraisemblablement à la formation de nouvelles espèces.

Tableau III.5 Propriétés électrochimiques des polyesters à l'état solide

| Polyester | E_{ox} (V vs SCE) | E_{red} (V vs SCE) |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| PBC10 | 1.60* | — |
| PTC10 | 1.47* | — |
| PQC10 | 1.26 | — |
| PQOE6 | 1.07 | — |
| PPC10 | 1.06 | -1.80 |
| PPOE6 | 0.96 | -1.72 |
| PSC10 | 0.91, 1.24 | -1.67 |

* signifie que le processus mesuré est irréversible.

Les mesures sont effectuées dans l'acétonitrile et le Net_4BF_4 0,1M est utilisé comme électrolyte support.

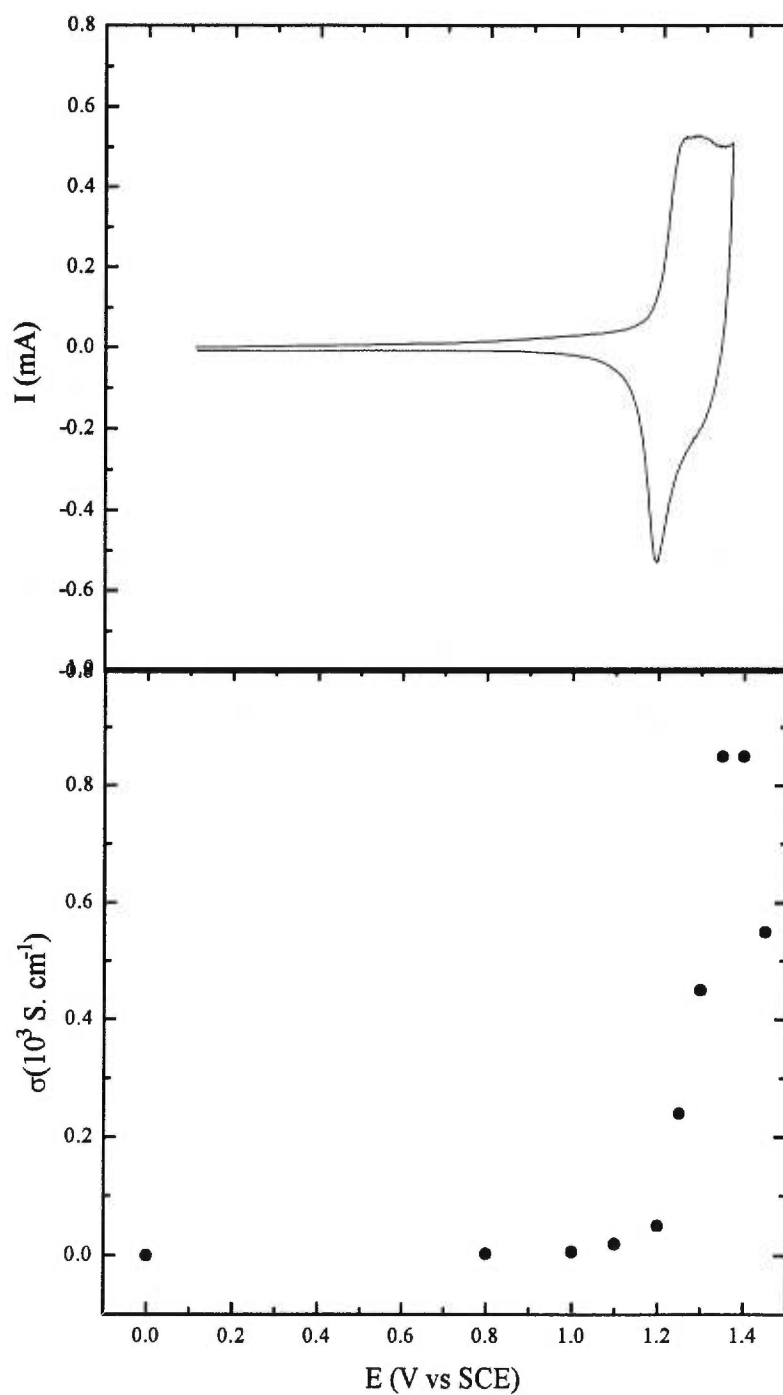


Figure 3.5 Cyclovoltamogramme de PQC10 à l'état solide et conductivité *in-situ* en V vs SCE. La vitesse de scan est de 100mV/s.

La nature du groupe espaceur joue aussi un rôle important pour la facilité d'oxydation du polyester comme on peut le constater sur le tableau III.5. En effet, lorsque le groupe espaceur est l'hexaéthylèneglycol, le potentiel d'oxydation diminue. Ceci est dû au fait que les groupes oxyéthylène sont plus perméables au contre-ion puisqu'ils sont plus flexibles et que donc, les porteurs de charge sont formés plus facilement.

Le PPC10 ainsi que le PSC10 présentent la propriété très intéressante, de pouvoir être réduits. Or, habituellement les polythiophènes sont difficiles à réduire^{13, 14, 15}. Cependant, il semble que la présence des groupes accepteurs carboxylate stabilise la forme réduite des polyesters. Cette propriété en réduction a bien entendu été observée dans des conditions d'atmosphère inerte et anhydre.

De plus, nous avons constaté que ces polyesters présentent un électrochromisme très important lors de l'oxydation et de la réduction. Ils passent en effet du rouge-orange au bleu. Comme il a été mentionné dans l'introduction, ce changement de couleur est attribué à la formation de nouvelles espèces. Afin de caractériser les porteurs de charge, nous avons réalisé des mesures en spectroélectrochimie.

III.6.2 Caractérisation des porteurs de charges

Les mesures de spectroélectrochimie ont été réalisées à l'état solide, un film mince

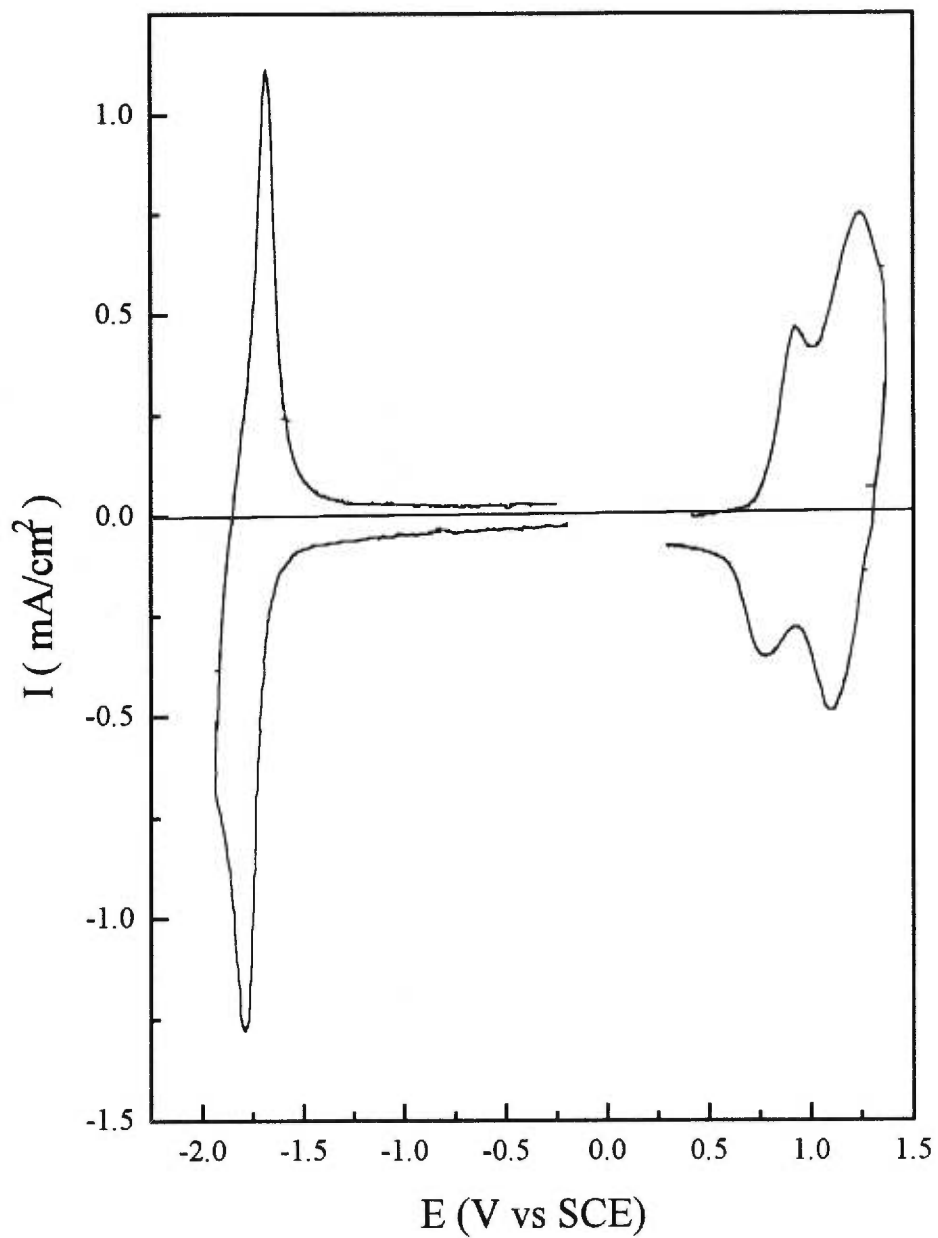


Figure 3.6 Cyclovoltampérogramme de PSC10 à l'état solide V vs SCE. Vitesse de scan 100mV/s. Electrolyte support: tBu_4NPF_6 0.1M.

de polyester étant déposé sur une lamelle d'ITO. Sur la figure 3.7, le spectre UV-Vis-NIR du polymère PQC10 est présenté. A 0.0 V, on observe le spectre UV-Vis-NiR caractéristique du polyester à l'état neutre. C'est-à-dire que seule la transition π - π^* est visible avec un maximum d'absorption à 424 nm. Par contre, à 1.0 V vs SCE, le spectre UV-Vis-NIR présente deux nouvelles bandes d'absorption autour de 680 nm (1.83eV) et 1090 nm (1.14 eV). Dans le même temps, l'intensité de la principale bande d'absorption diminue. Lorsque l'oxydation est poursuivie à 1.17V, le spectre d'absorption de PQC10 présente deux nouvelles bandes supplémentaires vers 580 nm (2.14 eV) et 1080 nm (1.15 eV). L'apparition de ces nouvelles bandes peut être expliquée par la formation de radicaux cations dans un premier temps, et la formation de radicaux cations dimérisés dans un deuxième temps. De plus, dans le cas de PQC10, l'oxydation n'est pas totale puisque le pic d'absorption principal est toujours présent à 1.35V. Cependant, le polymère est retrouvé inchangé de l'état neutre lorsqu'on ramène le polymère à 0.0V avec une seule transition à 424 nm. On peut donc conclure que le polymère n'est pas dégradé lors du processus redox.

De plus, des mesures de conductivité *in-situ* et *ex-situ* ont été réalisées sur le PQC10 (voir figure 3.5). La conductivité de ce polyester à l'état oxydé se situe autour de 10^{-3} S/cm. Cette conductivité est maximale lorsque le potentiel d'oxydation du

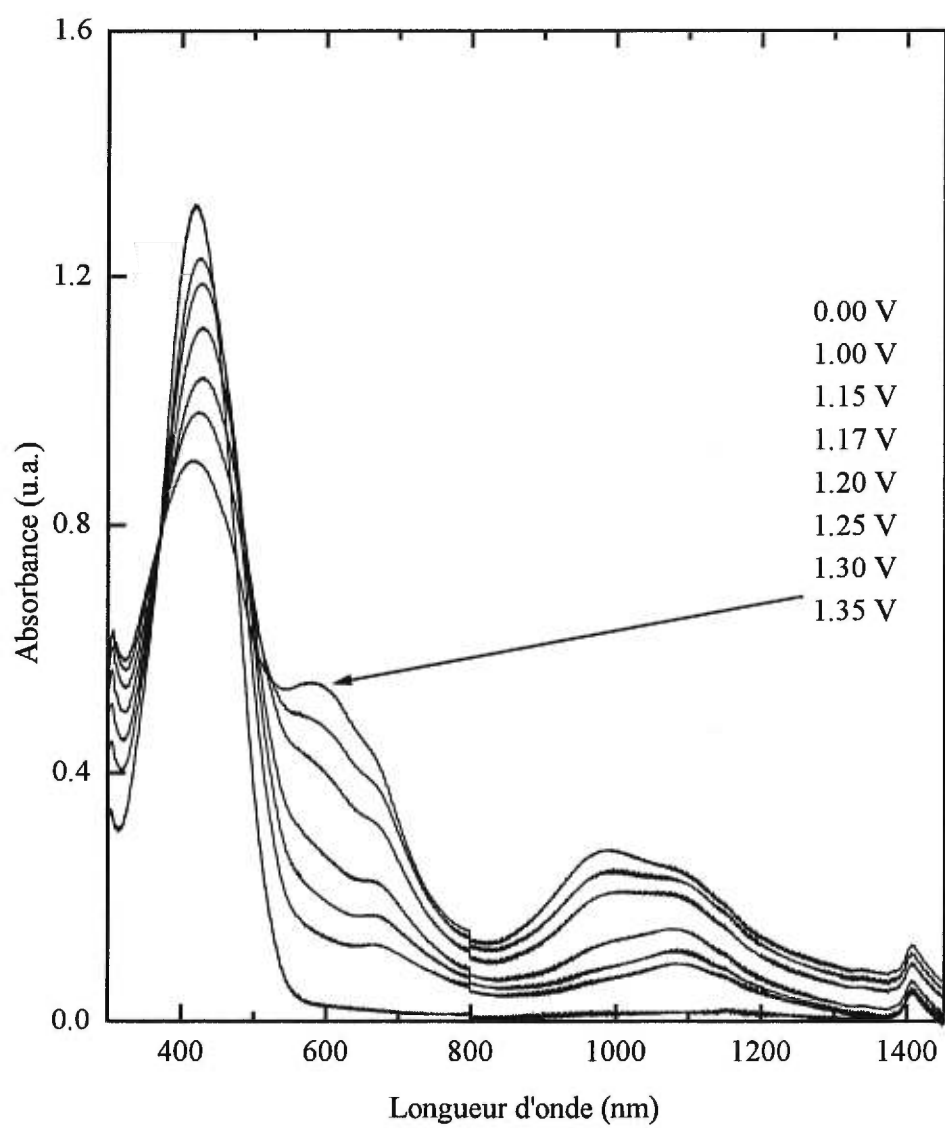


Figure 3.7 Spectroélectrochimie UV-vis-NIR de PQC10 durant l'oxydation. Les valeurs des potentiels sont données en V vs SCE. Solvant: acétonitrile, électrolyte de support : tétraéthylammoniumhexafluorophosphate 0.1M.

polyester est atteint. La conductivité ne peut pas être due à la migration des porteurs de charge le long de la chaîne mais seulement à des porteurs de charge qui se déplacent sur des chaînes différentes, donc de façon interchaîne. On pourrait donc supposer que les porteurs de charge se déplacent par l'intermédiaire de π -stacks.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Hong *et al.*¹⁶, fait sur polymère assez similaire, mais en solution. En effet, ces chercheurs ont introduit la notion de π -stacks. Il s'agit d'un empilement de molécules dont les orbitales π interagissent. Cette assertion a été prouvée par l'étude cristallographique du dibutyldiphénylterthiophène réalisée par Graph *et al.*¹⁷. La conductivité mesurée dans le sens des empilements (stacks) est de 10^{-2} S/cm pour ce dernier composé. Enfin, pour tester l'hypothèse de l'importance des π -stacks dans la conductivité des polyesters, Hong *et al.*¹⁶ ont synthétisé des polyesters qui possèdent des unités quaterthiophènes isolées dans la chaîne principale. Puisque ce type de polyester n'a pas de chaîne conjuguée continue, il ne peut pas conduire de façon classique, c'est-à-dire, via les radicaux cations et dications qui se déplacent le long d'une même chaîne. L'oxydation de ce polymère a été réalisée avec de l'iode ou du chlorure ferrique dans du chlorure de méthylène. Les études réalisées en spectroscopie ainsi que les études en RPE ont démontré que des radicaux cation sont formés et ont suggéré que des stacks sont formés en solution. Les π -stacks sont en fait des empilements de π -dimères. Des films minces de ce polyester ont été déposés sur du verre et oxydés à l'iode. Au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit, la conductivité augmente jusqu'à atteindre une valeur de 0.8 S.cm^{-1} . Le signal RPE de ce film oxydé est

très faible. La stabilité du film a été établie en réduisant le film oxydé et le polymère original a été retrouvé inchangé. On peut donc supposer que la conduction dans ce type de polymère se fait exclusivement à l'aide de radicaux cations, π -dimères et π -stacks. De plus, il est connu que ce type de structure se forme en solution à des concentrations millimolaires. On peut donc supposer que dans les solides où la concentration est bien plus élevée, on devrait aussi retrouver le même type de structures.

Comme il a été mentionné précédemment, les polyesters comportant cinq et six unités thiophène présentent eux aussi un électrochromisme très fort. Les mesures de spectroélectrochimie sur le PPC10 ont montré que non seulement l'oxydation du polymère était totale, mais aussi réversible comme on peut le constater sur les figures 3.8a et 3.8b. Sur la figure 3.8a, qui représente l'évolution du spectre d'absorption UV-Vis-NIR du PPC10 durant l'oxydation, on peut constater l'apparition à 0.9V vs SCE de deux bandes à 740 nm (1.68 eV) et 1150 nm (1.08 eV). Si l'oxydation est poursuivie, deux nouvelles bandes apparaissent vers 590 nm (2.10 eV) et 1040 nm (1.19 eV). On observe la disparition presque complète de la bande à 430 nm et le retour à la situation de polymère neutre sur la figure 3.8b, ce qui signifie que le polymère peut être complètement oxydé, mais qu'il n'est pas dégradé. Une fois encore, ces nouvelles bandes peuvent être attribuées à la formation de radicaux cations et de radicaux cations dimérisés.

De façon symétrique, une étude de spectroélectrochimie en réduction de PPC10 a montré que des porteurs de charge sont formés durant la réduction. Ces porteurs de

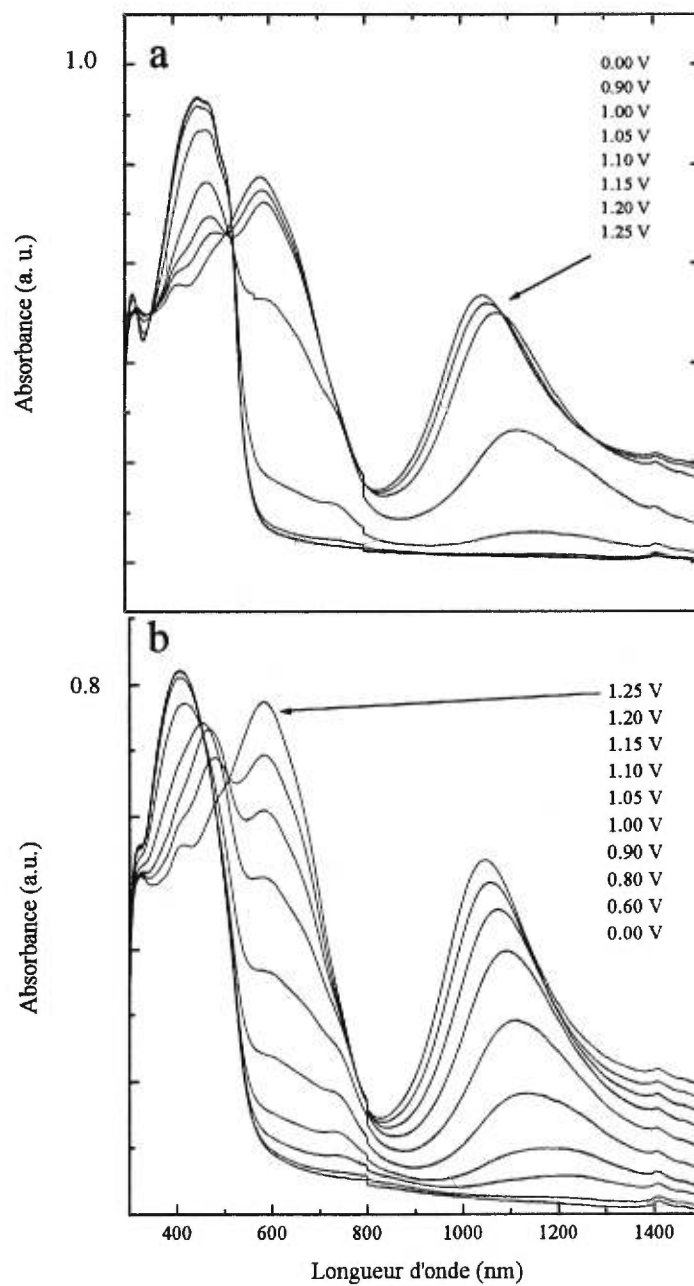


Figure 3.8 a) Spectroélectrochimie de PPC10 (V vs SCE), oxydation
 b) Spectroélectrochimie de PPC10 (V vs SCE), retour
 électrolyte de support: NBu_4PF_6 0.1M.

charges présentent les mêmes bandes d'absorption que leurs analogues positifs (figure 3.9). On peut donc supposer que les espèces impliquées dans la réduction sont des radicaux anions et des radicaux anions dimérisés.

Le PPC10 présente de plus une conductivité relativement importante dans ses deux états réduits et oxydés (figure 3.10). Le même phénomène peut être observé avec le PQC10 sur la figure 3.5. Cette conductivité atteint des valeurs proches de 0.4 S/cm. Les conductivités en oxydation sont comparables à celles déterminées par Hong et Miller¹⁶ pour un polymère similaire et par Imae *et al.*¹⁸ pour un polymère possédant des oligothiophènes comme chaînes latérales.

Sur la figure 3.10, on peut voir la corrélation entre le cyclovoltampérogramme du PPC10 et la conductivité in situ. Ces données montrent clairement que le transport des charges peut se faire avec la même efficacité dans l'état oxydé et dans l'état réduit. Ce point est important car pour des applications en électroluminescence, il est primordial d'obtenir un transport des charges positives et négatives comparable.

Pour le PSC10, on observe l'apparition de deux bandes à 720 nm (1.72 eV) et à 1250 nm (0.99 eV) lorsque l'on oxyde le polymère à 0.83V vs SCE. Si l'on poursuit l'oxydation, on observe l'apparition de deux nouvelles bandes à 640nm (1.93 eV) et 1200nm (1.03 eV). Cependant, par spectroélectrochimie, il nous est impossible d'atteindre le second pic d'oxydation observé en cyclovoltammétrie parcequ'il y a

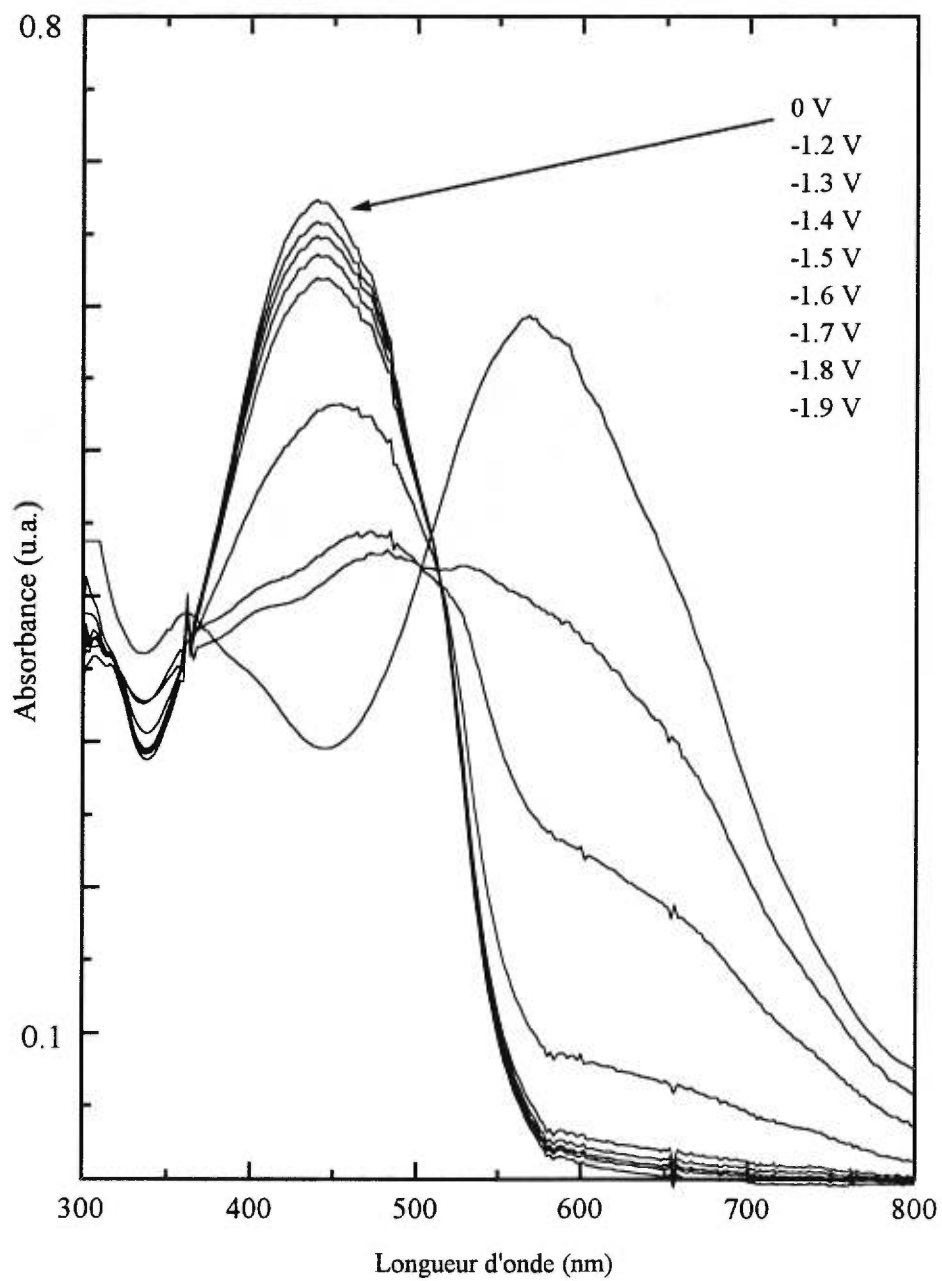


Figure 3.9 Spectroélectrochimie de PPC10 en réduction (V vs SCE).
Electrolyte de support Et_4NBF_4 0.1M.

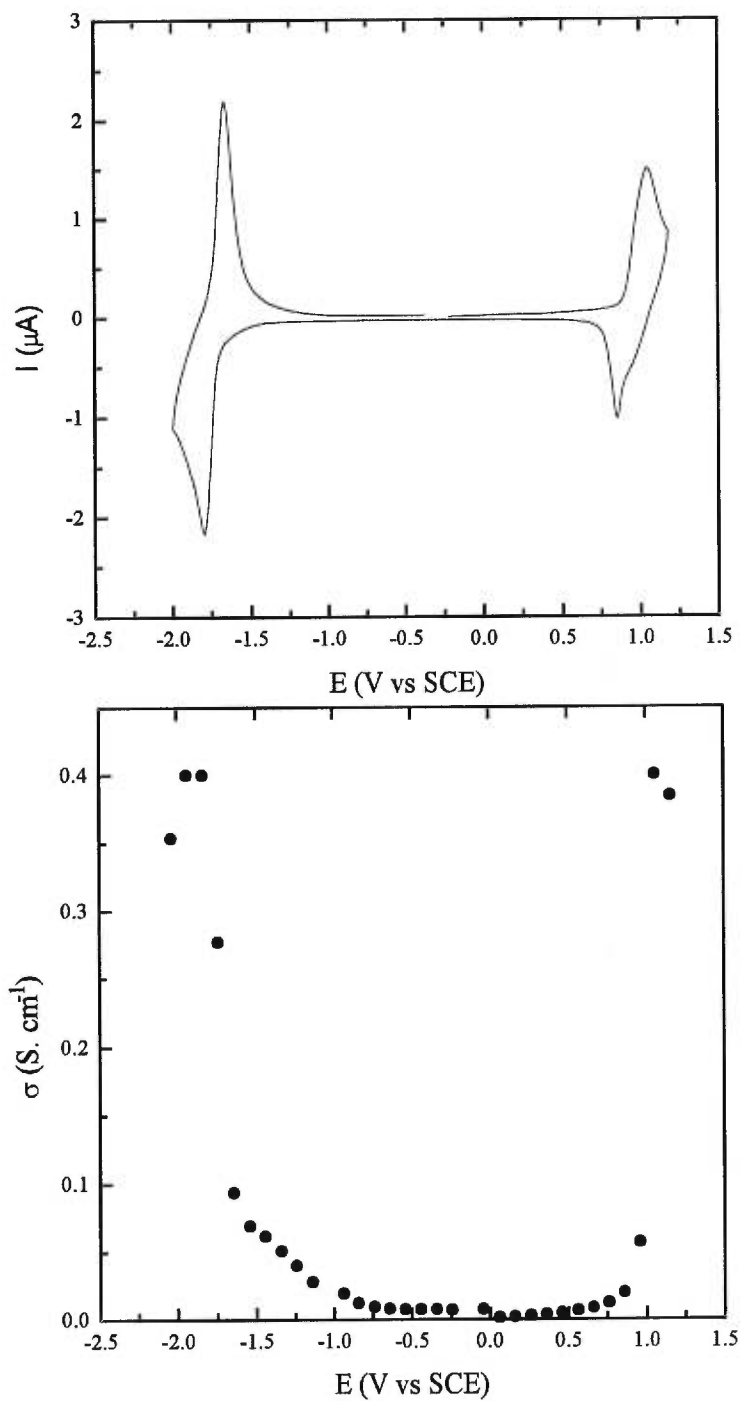


Figure 3.10 Cyclovoltampérogramme de PPC10 et conductivité *in situ* de PPC10

Vitesse de scan: 100 mV/s. Solvant: acétonitrile. Electrolyte: NEt_4BF_4

0.1M.

dissolution du film. Cependant, il nous est possible d'attribuer ces bandes à la formation de radicaux cations et de radicaux cations dimérisés. L'espèce formée lors du second processus d'oxydation semble être un dication si l'on procède par analogie avec les travaux de Bäuerle *et al.*¹⁹ sur un dérivé du sexithiophène. Quant à la réduction, à -1.97 V vs SCE, on observe une bande à 640 nm d'intensité très faible tandis qu'une très large bande centrée à 1300 nm apparaît. Ces bandes pourraient être attribuées à la formation de radicaux anions et de dianions, mais l'étude en RPE de ce polyester sera déterminante.

Afin de confirmer les résultats obtenus par spectroélectrochimie et par voltampérométrie cyclique, Zotti²⁰ a réalisé l'étude en RPE de ces polyesters. Les résultats semblent démontrer qu'il s'agit bien de radicaux cations dimérisés pour PPC10, car le signal en RPE est assez faible. Un comportement similaire est obtenu avec PQC10. Cependant l'espèce formée en réduction n'a pas pu être caractérisée pour cause d'instabilité.

Par contre, dans le cas de PSC10, une espèce dénuée de spin est créée lors du second processus d'oxydation. Ceci semble confirmer la création de bipolarons. Pour ce qui est de la réduction, il semble que là encore, des radicaux anions soient formés, mais pas de dianions car on observe un signal en RPE. Les radicaux anions sont cependant moins stables que leurs analogues positifs car ils ne peuvent être stabilisés par dimérisation magnétique. D'autre part, la charge impliquée dans la réduction est la même que celle impliquée en oxydation. Ceci pourrait expliquer la présence de deux pics en

oxydation contre un seul en réduction (figure 3.6) mais la nature du porteur de charge reste indéterminée.

L'ensemble des propriétés électriques étudiées dans les paragraphes précédents, montrent donc que les polyesters sont de bons candidats pour le transport des charges, tant dans le dopage de type n que dans celui de type p. Ceci peut bien entendu impliquer de bonnes propriétés en tant que diode électroluminescente. Finalement, comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les propriétés optiques de ces polyesters sont très importantes, non seulement pour les diodes électroluminescentes, mais aussi pour l'optique non-linéaire.

III.7 Conclusion

Nous avons obtenu des polyesters qui possèdent une bonne tenue mécanique puisqu'ils forment des films auto-supportés. En outre, l'incorporation d'unités oligothiophènes au sein d'un polymère a permis l'obtention de matériaux ayant des propriétés électriques et optiques modulables. Les polyesters contenant des unités bithiophène et terthiophènes présentent des propriétés d'émission intéressantes dans le bleu (même si on peut s'attendre à un déplacement bathochrome à l'état solide), tandis que les polyesters possédant plus de quatre unités thiophènes ont des propriétés électriques extrêmement intéressantes. En effet, ces polyesters peuvent être oxydés et réduits et pour la première fois dans la littérature, nous avons montré que des polyesters conduisent les électrons et les trous d'électrons avec la même facilité.

Références

1. Sato M.A., Tanaka S., Kaeriyama K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1986**, 873.
2. Champetier G., Monnerie L., *Introduction à la chimie macromoléculaire*, **1969**, Masson, Paris.
3. Wynberg W., Ten Hoeve, Wynberg H., Havinga E.E., Meijer E.W., *J Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5887.
4. Sato M., Hiroi M., *Polymer*, **1996**, 1685.
5. Di Césare N., Belletête M., Donat-Bouillud A., Leclerc M., Durocher G., soumis à *Macromolecules*.
6. Di Césare N., Belletête M., Donat-Bouillud A., Leclerc M., Durocher G., soumis à *J. Luminescence*.
7. Guay J., Kasai P., Diaz A., Wu R., Tour J.M., Dao L.H., *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1097.
8. Bauerle P., Götz G., Hiller M., Scheib S., Fischer T., Segelbacher U., Bennati M., Grupp A., Mehring M., Stoldt M., Seidel C., Geiger F., Schweizer H., Umbach E., Schmelzer M., Roth S., Egelhaaf H.J., Oelkrug D., Emele P., Port H., *Synth. Met.*, **1993**, 61, 71.
9. Herrema J.K., van Hutten P.F., Gill R.E., Wildeman J., Wieringa R.H., Hadziioannou G., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8102.
10. Belletête M., Mazerolle L., Desrosiers N., Leclerc M., Durocher G., *Macromolecules*, **1995**, 28, 8587
11. Novikova T.S., Barashkov N.N., Yassar A., Hmyene M., Ferraris J.P., *Synth. Met.*,

1996, 83, 47.

12. Roncali J., Garnier F., *New J. Chem.*, **1986**, 4-5, 237.

13. Guerrero D.J., Ren X., Ferraris J.P., *Chem. Mater.*, **1994**, 6, 1437.

14. Zotti G., Schiavon G., *Synth. Met.*, **1994**, 63, 53.

15. De Leeuw D.M., Simenon M.M.J., Brown A.R., Einerhand R.E.F., *Synth. Met.*, **1997**, 87, 53.

16. Hong Y., Miller L.L., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1999.

17. Graf D.D., Duan R.G., Campbell J.P., Miller L.L., Mann K.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 5888.

18. Imae I., Nawa K., Ohseido Y., Noma N., Shirota Y., *Macromolecules*, **1997**, 30, 380.

19. Bäuerle P., Segelbacher U., Gaudl K.U., Hunttenlocher D., Mehring M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 76.

20. Zotti G., résultats non publiés.

Chapitre IV : Fabrication et caractérisation de diodes électroluminescentes

IV.1. Introduction

Comme il a été mentionné dans l'introduction, l'étude de l'électroluminescence des polymères conjugués et de leurs oligomères associés est en pleine expansion depuis la première publication¹ en 1990. Par la suite, la corrélation de ce phénomène avec la fluorescence a été démontrée^{2, 3}.

Les matériaux que nous avons caractérisés au chapitre précédent nous ont semblé extrêmement prometteurs pour la fabrication de diodes électroluminescentes (DEL). En effet, ils émettent sur tout le spectre du visible et certains sont de bons conducteurs n et p. Nous avons donc envisagé la fabrication de DEL avec trois de ces matériaux. Nous avons donc testé plus particulièrement les polyesters à base de quaterthiophène, pentathiophène et sexithiophène.

Dans un premier temps nous allons décrire la fabrication des diodes, puis, nous ferons une étude des propriétés optiques des films polymères à l'état solide et enfin nous discuterons des résultats obtenus avec les différentes diodes.

IV.2. Fabrication des diodes électroluminescentes

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, il est intéressant de fabriquer des diodes à base de polymères, car il est possible d'obtenir des films minces assez facilement. Par exemple, on peut former des films minces et homogènes de polymères conjugués à partir de solutions et les déposer sur un substrat par *spin-coating* ou par *dip-coating*. Quant aux oligomères, ils sont souvent traités par déposition en phase vapeur. Un choix approprié des paramètres de déposition tels que la nature du substrat ou sa température permet de contrôler l'arrangement cristallin du film⁴ et ses propriétés optiques.

Il existe une technique plus sophistiquée qui permet d'organiser les polymères en couches minces : les films obtenus par Langmuir-Blodgett sont en effet très homogènes. Cette technique consiste à déposer une solution de polymère sur une surface (l'eau par exemple). Il s'agit ensuite de compresser les molécules jusqu'à ce qu'elles forment une monocouche continue. Ensuite, on peut transférer cette monocouche sur un substrat. Pal et al.^{5, 6} ont utilisé cette technique avec succès pour fabriquer des diodes

électroluminescentes à base de poly(3-alkylthiophène) et d'un dérivé du pentathiophène. Cependant, il est extrêmement difficile d'obtenir des films Langmuir-Blodgett à partir des polyalkylthiophènes ou des oligoalkylthiophènes purs⁷. Il faut souvent les mélanger à des acides gras comme l'acide stéarique ou l'acide arachidique. Evidemment, les propriétés des polymères ne sont plus celles d'un corps pur, mais celles d'un mélange. La grande organisation des molécules obtenue permet parfois l'anisotropie des propriétés optiques et peut ainsi conduire à l'émission de lumière polarisée^{8,9}.

L'intérêt des polyesters que nous avons synthétisés est qu'ils peuvent former des films grâce à la technique de Langmuir-Blodgett. En effet, les polyesters avec un groupe espaceur très hydrophile comme l'hexaéthylène glycol ont de bonnes propriétés amphiphiles. Les molécules amphiphiles sont reconnues pour former facilement des monocouches à l'interface air eau. Ces polyesters présentent donc l'avantage de former des films Langmuir -Blodgett seuls, et les propriétés que nous avons mesurées sont donc dûes uniquement au polymère considéré.

Cette technique va donc nous permettre d'obtenir des films organisés, dont nous pourrions contrôler l'architecture et l'épaisseur. De plus, c'est une technique extrêmement économique car elle ne demande que très peu de matériau.

Films Langmuir-Blodgett

Tous les polyesters forment des monocouches à l'interface air-eau, mais seuls les polyesters possédant un groupe espaceur à base d'hexaéthylène glycol peuvent être transférés sur un substrat verre/ITO. Le substrat a préalablement été rendu hydrophile par trempage dans un mélange sulfochromique.

Sur la figure 4.1, les isothermes de pression de surface du PPOE6 (trait plein) et du PPC10 (pointillés) sont représentées. La première partie de l'isotherme (entre 100 et 120 Å²) représente un état dit "gazeux". Cet état correspond à des molécules isolées les unes des autres. Donc, le déplacement des barrières ne provoque pas de changements importants dans la pression de surface. La deuxième région de l'isotherme (entre 70 et 90 Å²) où l'on note une brusque augmentation de la pression de surface représente l'état quasi-liquide. Cet état correspond à une situation où les molécules sont en contact les unes avec les autres. Le transfert de la monocouche a été réalisé dans cette partie de la courbe. De plus, pour avoir un bon transfert, il faut que la pression de surface lors du transfert soit supérieure à 10 mN/m. Il est clair que les faibles pressions de surfaces ne permettraient pas un bon transfert du PPC10 (figure 4.1). En outre, il faut que la pression de surface soit stable pendant une période minimale de 10 minutes. Les monocouches des trois polyesters considérés sont très stables à la pression de transfert utilisée. Sur la figure 4.2, qui représente le mouvement des barrières en fonction du temps pour une monocouche de PPOE6 à 23 mN/m, on constate que la pression reste

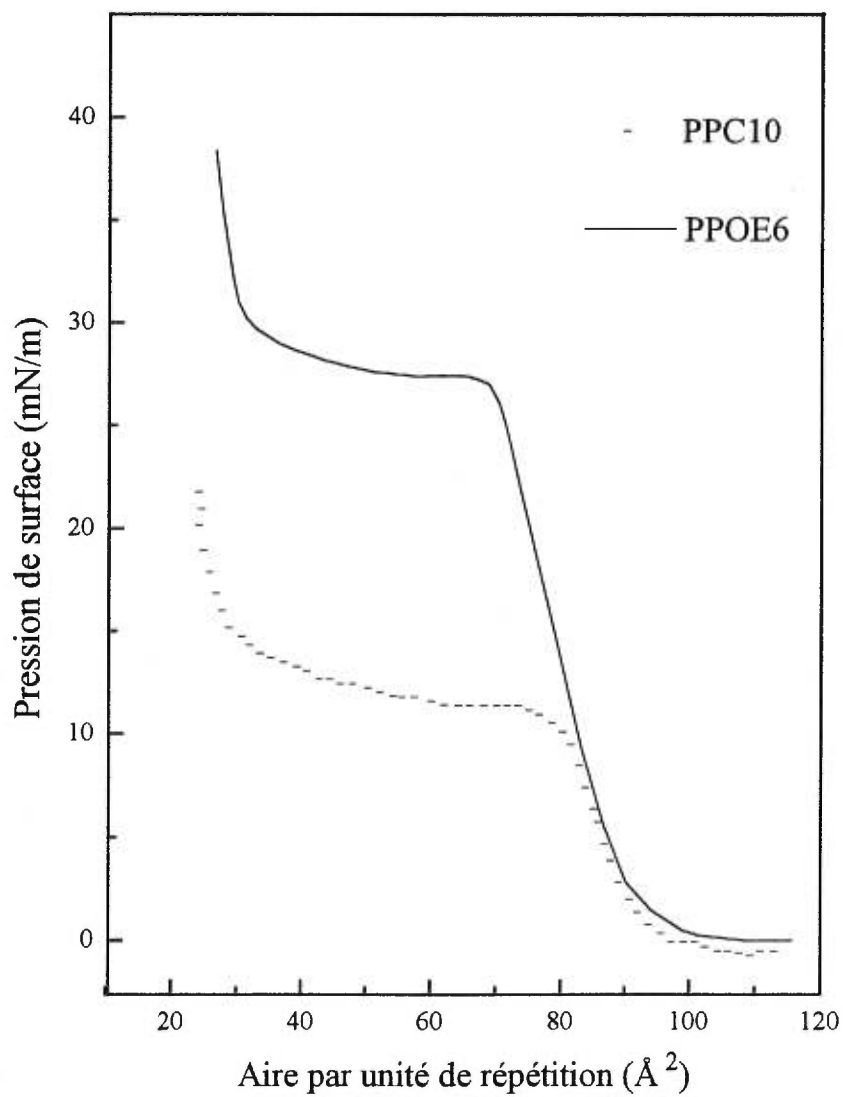


Figure 4.1 Isothermes de pression de surface de PPOE6 (trait plein) et PPC10 (pointillés)

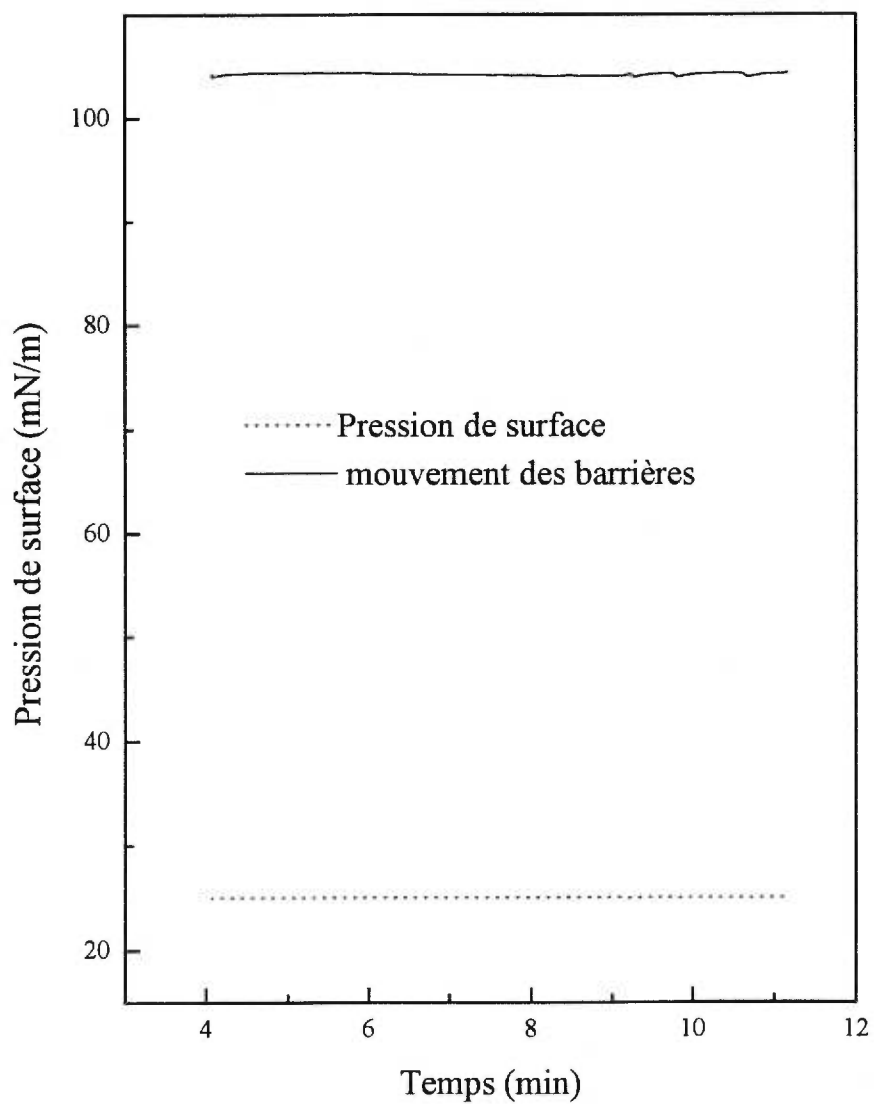


Figure 4.2 Stabilité d'une monocouche de PQOE6 à l'interface air/eau

très stable au cours du temps. Cette stabilité des monocouches à l'interface est une propriété commune à ces polyesters. Finalement, la troisième portion de l'isotherme (figure 4.1 entre 35 et 65 Å²) peut être attribuée à un chevauchement des molécules les unes par dessus les autres. Il faut bien entendu éviter cette région de la courbe si on veut obtenir des monocouches de bonne qualité.

La technique Langmuir-Blodgett permet de calculer l'aire moléculaire des molécules. Cette aire peut-être déterminée en extrapolant la courbe de l'isotherme de pression de surface. Ainsi, on peut voir sur le tableau IV.1, les aires moléculaires des différents polyesters par unité de répétition déterminées par la technique Langmuir-Blodgett et par calcul. Ce calcul a été réalisé de deux façons: Il a été montré¹⁰ qu'un thiophène "couché" à la surface de l'eau occupe une aire de 28 Å², tandis qu'un thiophène perpendiculaire à la surface occupe une aire de 14.7 Å². Nous avons supposé que les chaînes alkyles latérales sont toujours perpendiculaires à la surface de l'eau. De plus, l'aire occupée par le groupe espaceur a été approximée à 10 Å², en tenant compte de la longueur des liaisons carbone-carbone. Les résultats obtenus semblent montrer que les cycles thiophènes sont perpendiculaires à la surface de l'eau comme c'est le cas pour des oligothiophènes mélangés à des acides gras¹¹.

On constate une augmentation de l'aire par unité de répétition lorsque le nombre d'unités thiophène augmente ce qui est logique car quatre unités thiophènes prennent moins de

Tableau IV.1 Aire moléculaire des polyesters par unité de répétition.

| polyester | aire moléculaire ^a (Å ²) | aire moléculaire ^b (Å ²) | aire moléculaire ^c (Å ²) |
|-----------|--|--|--|
| PQOE6 | 85 | 122 | 68.8 |
| PPOE6 | 90 | 150 | 83.5 |
| PSOE6 | 94 | 178 | 98.2 |

a: aire obtenue par la technique Langmuir-Blodgett

b: aire obtenue par calcul en considérant que les cycles sont parallèles à la surface de l'eau

c: aire obtenue par calcul en considérant que les cycles sont perpendiculaires à la surface de l'eau.

place que six. Pour ce qui est de la conformation possible des polyesters à l'interface, le modèle des cycles perpendiculaires concorde relativement bien avec notre expérimentation. Cependant, pour avoir une certitude, il serait intéressant de faire des mesures de microscopie à force atomique sur des monocouches de nos polymères, ou de réaliser des mesures de spectroscopie infra-rouge en lumière polarisée à la surface de l'eau.

Les polymères ont été transférés à une pression de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Les coefficients de transfert varient de 1.0 pour le PPOE6 à 0.8 PQOE6 à 0.6 pour le PSOE6. Ces différences pourraient s'expliquer par la différence de longueur et de position des chaînes latérales sur les polyesters considérés. Le type de transfert observé pour tous ces polyesters est de type Z (figure 1.4), c'est-à-dire que les monocouches sont transférées uniquement lors de l'émergence de la lame d'ITO.

Pour le PPOE6, il a été possible de mesurer l'épaisseur d'une monocouche à l'aide d'un profileur de surface: elle est de 3 nm. Il a aussi été possible de calculer le coefficient d'extinction molaire à l'état solide d'une monocouche. Ce coefficient a une valeur de 30000 cm^{-1} à 425 nm.

Les diodes électroluminescentes ont été préparées à partir de films composés d'au moins 20 monocouches. Bien que l'épaisseur du film polymère puisse être réduite à cinq monocouches (Pal *et al.* ⁶), l'épaisseur optimale pour obtenir un film de bonne qualité semble être d'une vingtaine de monocouches.

IV.3. Propriétés optiques et électriques des polyesters à l'état solide

Dans le but de caractériser les propriétés optiques des diodes électroluminescentes, nous avons effectué des mesures d'absorption en UV-vis et en émission à l'état solide.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la photoluminescence et l'électroluminescence font appel à un processus physique similaire. Comme nous ne disposons pas de l'appareillage permettant de mesurer le spectre d'électroluminescence, il nous a paru raisonnable de ne mesurer que le spectre de photoluminescence. En effet, les travaux de Geiger *et al.*¹² sur des oligothiophènes ECnT ont montré que les spectres d'électroluminescence et de photoluminescence se situaient aux mêmes énergies et avaient la même enveloppe.

Sur le tableau IV.2, les longueurs d'onde des maxima d'absorption et d'émission sont présentés pour les polyesters considérés. Il est important de noter que les maxima des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission sont déplacés vers le rouge par rapport aux mesures en solution (environ 1500 cm^{-1} pour les spectres d'émission et 1000 cm^{-1} pour les spectres d'absorption). Il semble qu'il existe des interactions intermoléculaires à l'état solide qui augmentent la conjugaison intermoléculaire.

Sur la figure 4.3, sont présentés les spectres d'absorption et d'émission d'un

Tableau IV.2 Longueurs d'onde des maxima d'absorption et d'émission des polyesters à l'état solide.

| Polyester | λ_{\max} absorption (nm) | λ_{\max} absorption (cm ⁻¹) | λ_{\max} émission (nm) | λ_{\max} émission (cm ⁻¹) | déplacement de Stokes (cm ⁻¹) |
|------------------|--|---|--------------------------------------|---|---|
| PQOE6 | 422 | 23700 | 590 | 16950 | 6750 |
| PPOE6 | 438 | 22800 | 610 | 16400 | 6400 |
| PSOE6 | 448 | 22300 | 624 | 16000 | 6300 |

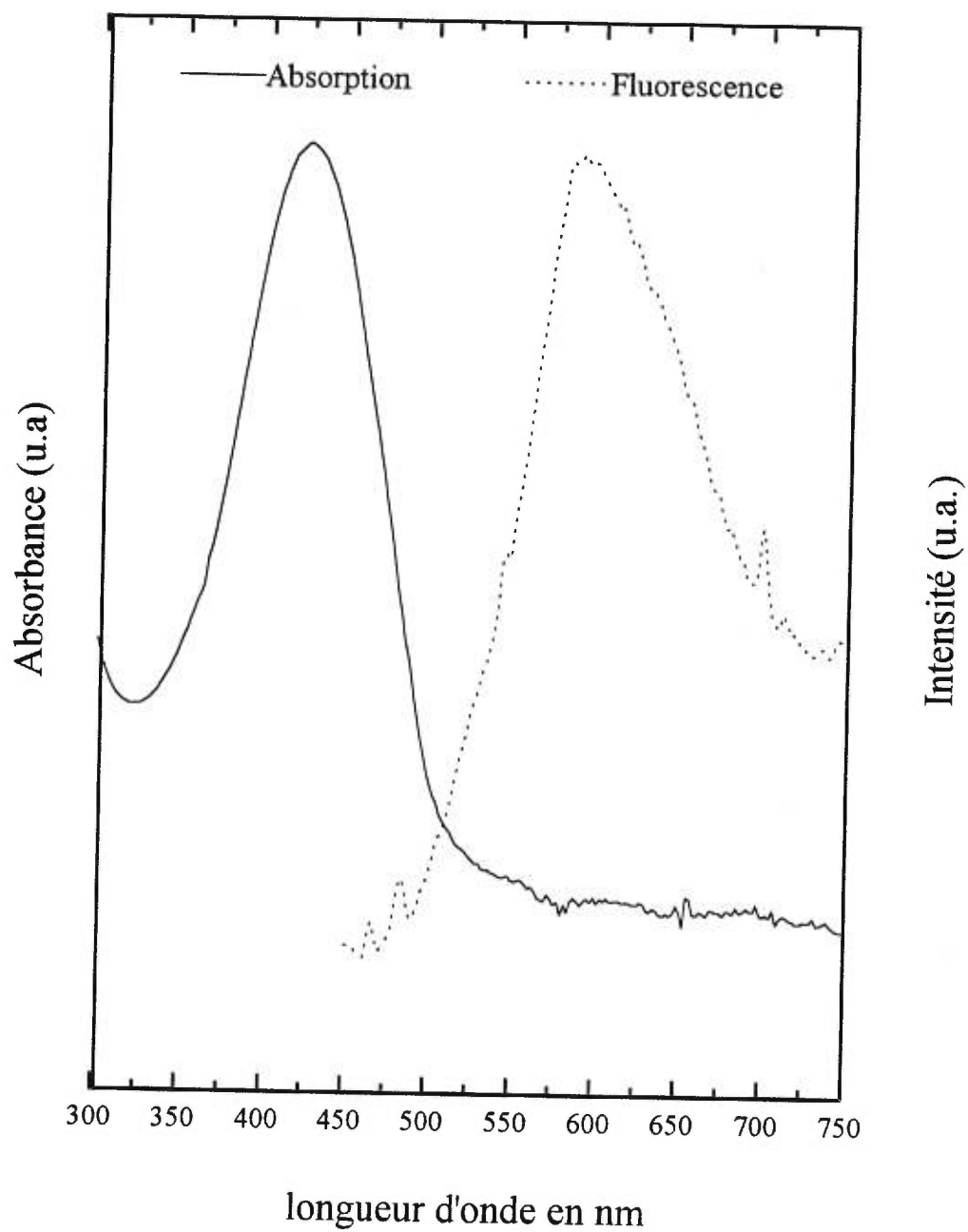


Figure 4.3 Spectres d'absorption et d'émission de PQC10 à l'état solide

polyester à l'état solide. On constate qu'ils ne sont pas très bien résolus, ce qui est assez courant pour les polymères. Comme attendu, on observe un déplacement des spectres vers des énergies plus basses à mesure que la longueur de conjugaison augmente. Le déplacement de Stokes est calculé comme la différence entre la longueur d'onde du maximum d'absorption et celle du maximum d'émission. Un déplacement de Stokes important est généralement attribué à un changement conformationnel important pendant la relaxation de l'état excité. Des mesures de rendements quantiques de fluorescence ont été effectués à l'état solide sur des oligothiophènes non substitués¹³. Ces travaux ont montré que les rendements quantiques des oligothiophènes à l'état solide étaient égaux à 7×10^{-3} , 5×10^{-5} et 1×10^{-4} pour le quaterthiophène, le pentathiophène et le sexithiophène respectivement. On peut donc supposer que les rendements quantiques des polyesters soient de cet ordre de grandeur.

Les propriétés électrochimiques de polyesters sont décrites dans le chapitre précédent. Cependant, pour bien comprendre les propriétés du matériau électroluminescent, il est intéressant de connaître la valeur de la largeur de la bande interdite. Or, il est possible, lorsqu'un polymère est n et p dopable, de déterminer la largeur de la bande interdite en faisant la différence entre le début du pic d'oxydation anodique et le début du pic de réduction cathodique (la détermination du "début" des pics se fait en traçant la tangente au pic d'oxydation par exemple). La largeur de la bande interdite peut aussi être déterminée par spectroscopie UV-vis en calculant la valeur de la transition énergétique π - π^* au début de la bande d'absorption (c'est à dire en traçant la

tangente du côté des énergies les plus faibles). Ainsi, sur le tableau IV.3, nous avons reporté les valeurs calculées par voltampérométrie cyclique et par UV-vis. Ce tableau montre que les résultats obtenus par spectroscopie UV-vis sont légèrement plus faibles que ceux obtenus par voltampérométrie cyclique. Cependant, on remarque que la valeur de la bande interdite diminue avec le nombre d'unités thiophène, ce qui est un résultat attendu puisque la longueur de conjugaison augmente. Il faut cependant noter que l'introduction des groupements carbonyles en α et ω permet une plus grande délocalisation des électrons et donc une diminution de la largeur de la bande interdite. Si en effet on compare nos résultats avec ceux obtenus par Bäuerle *et al.*¹⁴ sur un dérivé alkyle du sexithiophène, on constate que le maximum d'absorption se situe à une longueur d'onde plus élevée que celui du PSC10 et que la valeur de la largeur de la bande interdite est elle aussi plus élevée. En effet, elle est d'environ 2.3 eV pour le composé synthétisé par ces chercheurs pour 2.08 eV pour le PSC10. Il semble donc que l'ajout de groupes tels qu'un groupement carbonyle diminue la largeur de la bande interdite. Ceci a été confirmé par des études réalisées par Lambert et Ferraris¹⁵. Il ne faut cependant pas perdre de vue que la planéité de la molécule joue aussi un rôle dans la diminution de la largeur de la bande interdite.

Comme la largeur de la bande interdite de ces polyesters est relativement faible, les propriétés des diodes électroluminescentes conçues à partir de ces matériaux devraient être améliorées¹⁶ par rapport à celles conçues avec des oligoalkylthiophènes.

Tableau IV.3 Valeur de la largeur de la bande interdite des polyesters à l'état solide

| Polyester | UV-vis (eV) | Voltampérométrie (eV) |
|------------------|--------------------|------------------------------|
| PQOE6 | 2.27 | — |
| PPOE6 | 2.12 | 2.22 |
| PSOE6 | 2.08 | 2.18 |

De plus, il est important de noter que les propriétés optiques et électriques des films Langmuir-Blodgett sont les mêmes que celles des films obtenus par évaporation de solvant¹⁷ et aucune polarisation dans les spectres d'absorption n'a été observée. Nous avons ainsi obtenu des films LB qui sont électroactifs, photoémissifs et n et p dopables.

IV.4. Caractérisation des diodes électroluminescentes

Toutes les diodes électroluminescentes ont été fabriquées avec de l'ITO et de l'aluminium comme électrodes injectant des trous et des électrons respectivement. La structure des diodes réalisées est présentée dans le chapitre I. La caractérisation et l'étude des diodes a toujours été réalisée au contact de l'air ambiant.

IV.4.1 Diode à base de PPOE6

Cette diode est composée de 20 monocouches de polymère. L'aire de la diode est de 5 mm². Elle émet de la lumière jaune/vert durant plusieurs heures. De plus, cette lumière est très clairement visible dans une pièce sombre.

Sur la figure 4.4, nous avons reporté le courant en fonction de la tension appliquée. Cette courbe est caractéristique de celles habituellement obtenues avec des diodes électroluminescentes¹⁸. Les courants obtenus en tension inverse (c'est-à-dire négative) sont négligeables. L'émission de lumière est observée au delà d'une tension

seuil. Cette tension seuil est de 4V. Il est clair que plus cette tension seuil est faible, plus la durée de vie de la diode en sera prolongée. En effet, la chaleur produite au sein des diodes par effet Joule, est en partie responsable de leur faible durée de vie. Il y a dégradation de la diode à partir d'une tension de 13V.

La puissance optique obtenue est de l'ordre du microwatt. L'efficacité quantique calculée (si on suppose que la longueur d'onde d'émission est de 590nm) est de l'ordre de $2.10^{-3}\%$. Cette valeur est comparable ⁶ à celle d'un poly(3-hexylthiophène), mais est nettement supérieure à celle trouvée par Geiger *et al.*¹² pour la diode à base de dérivés d'oligothiophènes présentant les meilleures performances ($4.10^{-5}\%$).

Des études menées par Geiger *et al.*¹² sur des oligothiophènes ECnT ont montré que le voltage seuil était relativement semblable à celui que nous avons obtenu. Par contre, il est important de remarquer que les performances en terme de puissance sont nettement plus élevés pour notre matériau et ce, même au contact de l'air et de l'humidité. La durée de vie de la diode fabriquée à partir du PPOE6 est elle aussi beaucoup plus importante. Après 15s, la puissance d'émission de la diode réalisée par Geiger décroît d'un facteur 5 et la durée de vie n'excède pas quelques minutes alors que notre diode brille durant plusieurs heures.

Sur la figure 4.5, nous avons tracé le logarithme du courant en fonction du logarithme de la tension appliquée. Ceci montre qu'il existe une relation de puissance

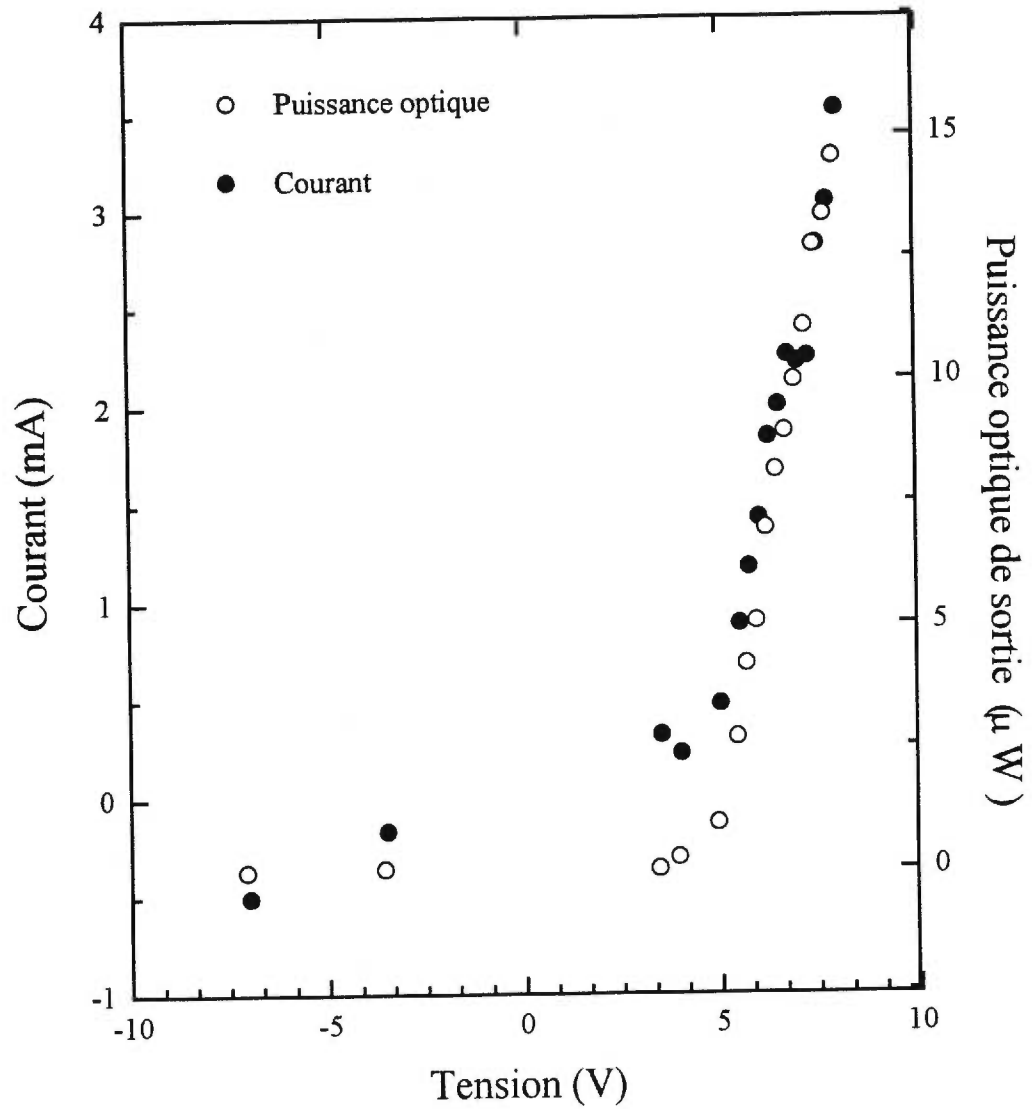


Figure 4.4 Courant et puissance optique pour une diode à base de PPOE6 en fonction de la tension appliquée

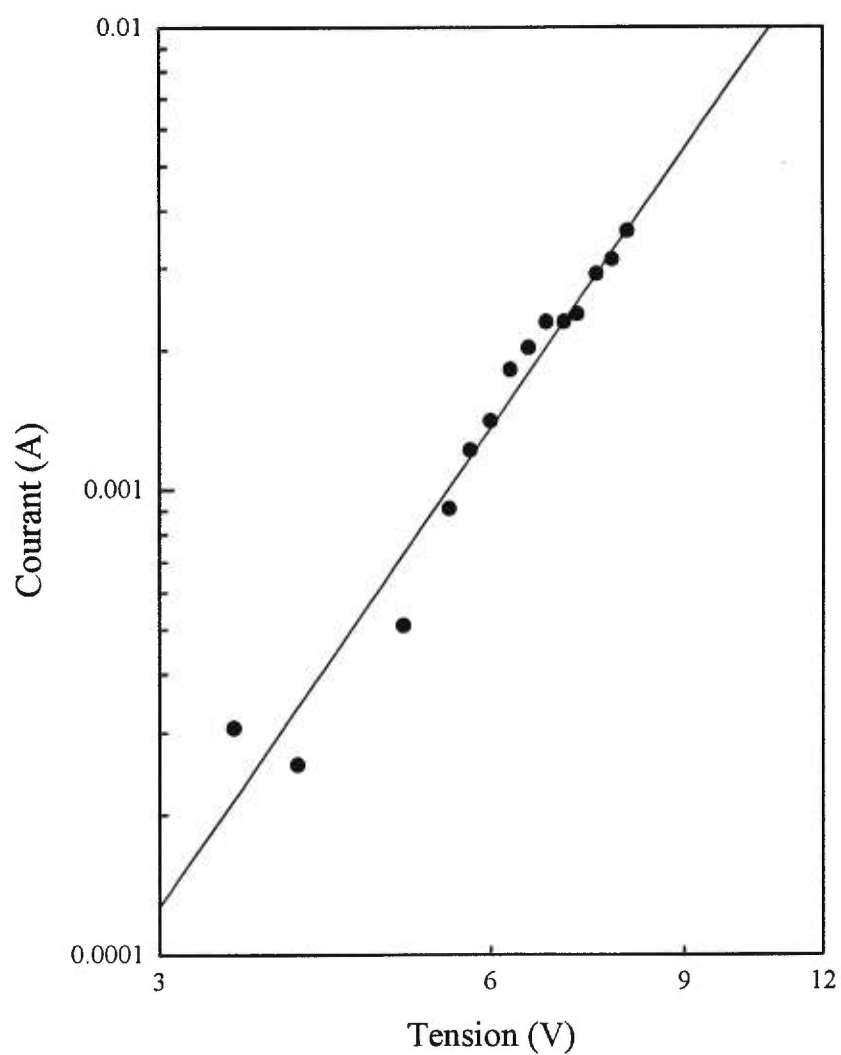


Figure 4.5 Courbe logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée pour une diode à base de PPOE6

entre le courant et la tension. Ce comportement est en accord avec la théorie de la conductivité des charges limitée dans l'espace: (SCLC) ¹⁹. Cette théorie est décrite par l'équation générale suivante:

$$J \propto L \left(\frac{V}{L^2} \right)^n \quad (4.1)$$

où J est la densité de courant, L, l'épaisseur de l'échantillon et n une constante. Si il y a un seul type d'injection de charges (trous ou électrons) n est égal à 2, mais si il y a injection de trous et d'électrons, n est égal à 3 ²⁰. D'après la pente obtenue (figure 4.5), on trouve que:

$$I \propto (V)^{3.4 \pm 0.5} \quad (4.2)$$

Nous pouvons supposer que le phénomène observé est causé par une double injection. C'est-à-dire des électrons à l'interface avec l'aluminium et des trous à l'interface avec l'ITO. C'est la recombinaison de ces trous et de ces électrons qui provoque l'émission de lumière.

Finalement, la diode à base de PPOE6 a montré de très bonnes performances si nous tenons compte des conditions drastiques dans lesquelles elle a fonctionné et a été caractérisée. Il est certain que si nous avons eu la possibilité de faire ces mesures sous atmosphère inerte et si nous avons pu changer la nature du métal (du calcium ou du

magnésium à la place de l'aluminium), les performances auraient pu être grandement améliorées.

IV.4.2 Diode à base de PSOE6

Devant les résultats très prometteurs obtenus avec le PPOE6 comme matériau électroluminescent, nous avons testé le PSOE6 qui contient des unités sexithiophène. En effet, les études de Neureiter *et al.*²¹, Delannoy *et al.*²² et Cacialli *et al.*³ ainsi que les propriétés électriques et optiques de ce polymère, semblent en faire le candidat idéal en raison de sa meilleure stabilité électrochimique. En effet, la durée de vie et la luminescence des diodes à base de sexithiophène est supérieure à celle des diodes fabriquées avec des oligomères plus courts.

Nous avons observé pendant environ une heure, une lumière jaune émise par la diode. Cette lumière est visible dans une pièce noire. Les caractéristiques de la diode sont représentées sur la figure 4.6. La tension seuil reste relativement basse (5V), la puissance optique et l'efficacité quantique sont beaucoup plus faibles que pour la diode à base de PPOE6. En effet, la puissance optique est de l'ordre du nW (alors qu'elle est de l'ordre du μ W pour le PPOE6. Ceci implique évidemment une chute drastique de l'efficacité quantique qui est de $6 \cdot 10^{-6}\%$. Par contre, ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Geiger *et al.*¹² qui ont mesuré les propriétés des diodes à base de sexithiophène dans les mêmes conditions que les nôtres. Les caractéristiques de cette

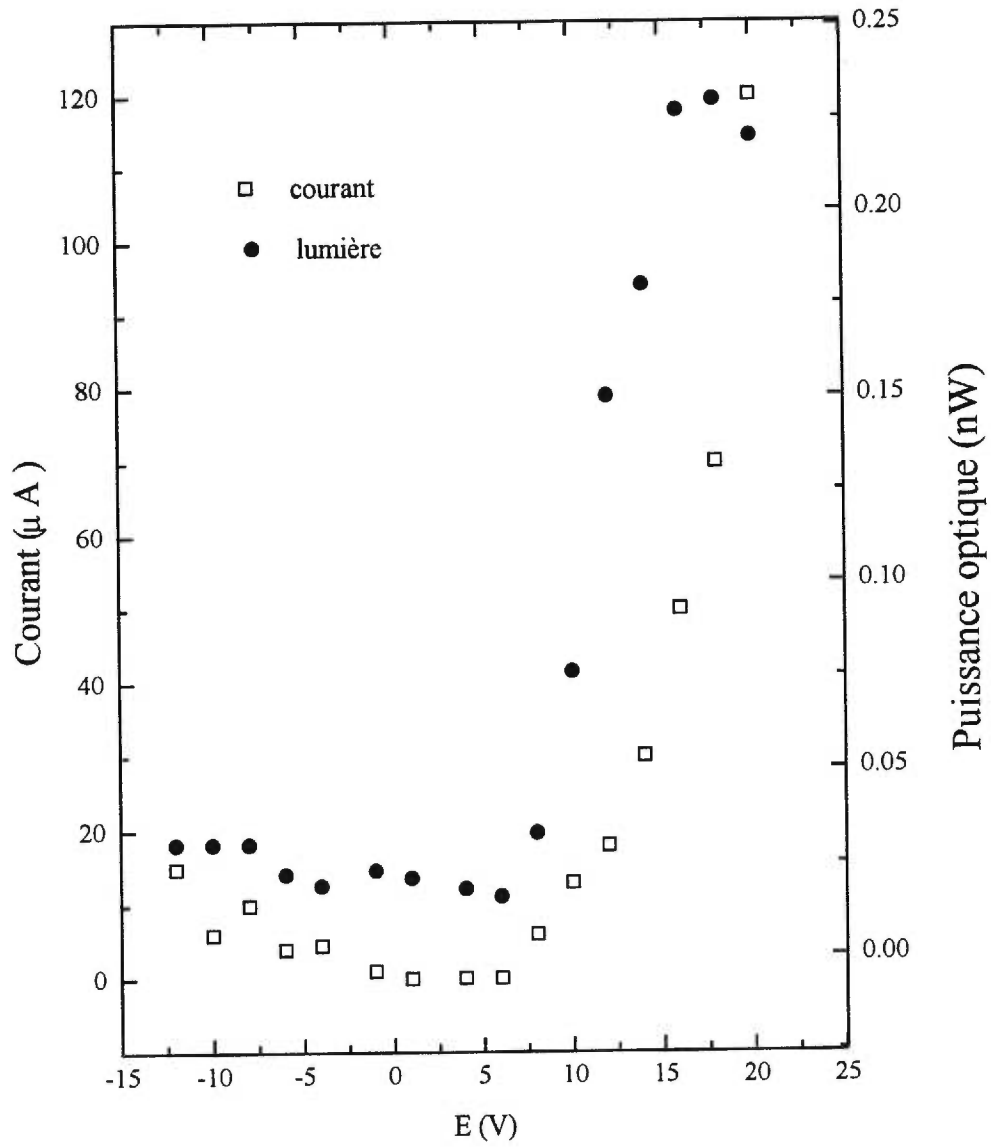


Figure 4.6 Courant et puissance optique pour une diode à base de PSOE6 en fonction de la tension appliquée

diode peuvent être attribuées à plusieurs facteurs.

1) La dégradation de la diode causée par l'oxygène et l'humidité de l'air ²¹. Cette dégradation n'est pas la même suivant le composé considéré. En effet, la perméabilité du film de polymère peut varier d'un polymère à l'autre.

2) La qualité du film de PSOE6 par la technique de Langmuir-Blodgett est inférieure à celle du film de PPOE6. Le coefficient de transfert est en effet de 0.6 pour PSOE6 tandis qu'il est de 1.0 pour le PPOE6.

Nous avons déterminé de la même façon que pour PPOE6, la relation de puissance qui existe entre la tension et le courant. Nous avons tracé la courbe représentée sur la figure 4.7 et la pente de la droite obtenue nous permet de déterminer que:

$$I \propto (V)^{3.1+0.2} \quad (4.3)$$

Cette fois encore, on peut conclure que le fonctionnement de la diode est causé par un phénomène de double injection car n est égal à 3.

La faible efficacité quantique de cette diode pourrait être augmentée en utilisant un film polymère de meilleure qualité (déposé par exemple par *spin-coating*) et en remplaçant l'aluminium par du calcium ou du magnésium.

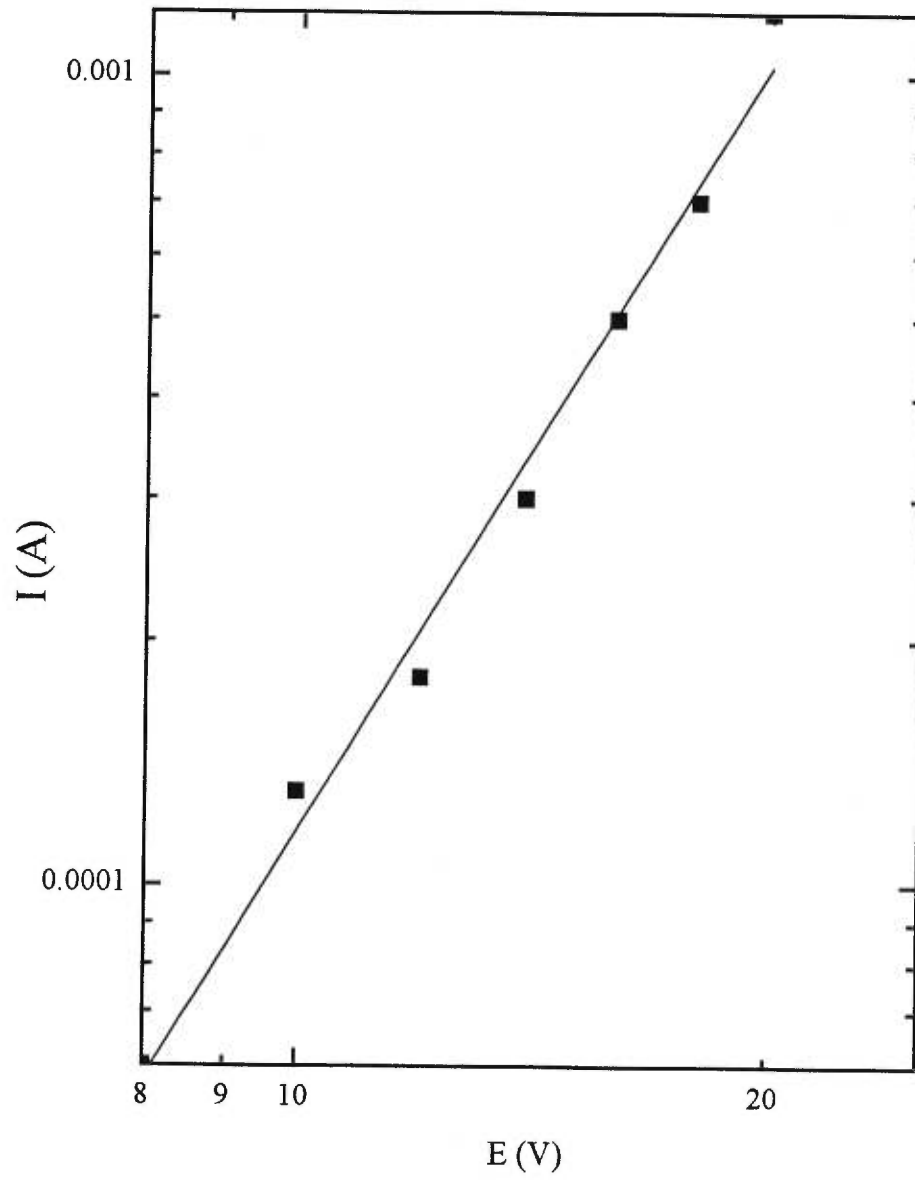


Figure 4.7 Courbe logarithmique du courant en fonction de la tension appliquée pour une diode à base de PSOE6

IV.4.3 Diode à base de PQOE6

Seules les diodes fabriquées à partir des polyesters PPOE6 et PQOE6 ont été caractérisées. En effet, la diode à base de PQOE6 n'a jamais présenté de luminescence. Ceci est certainement dû au fait que l'unité quaterthiophène impliquée dans ce polymère présente des propriétés électrochimiques moins stables que les polyesters avec une longueur de conjugaison plus importante. Ces résultats sont confirmés par les études menées par Geiger *et al.*¹² sur le quaterthiophène. Selon eux, l'impossibilité d'observer de l'électroluminescence avec cet oligomère pourrait être due à la présence d'air et d'eau qui provoque la dégradation rapide du polymère. L'atmosphère oxydante serait la cause de différentes réactions au sein des oligomères, ce qui provoque l'instabilité de la diode. Mais la dégradation des propriétés de la diode est aussi due à l'oxydation de l'électrode d'aluminium. En effet, lorsqu'ils ont effectué des mesures sous atmosphère inerte, une certaine luminescence a été observée et la durée de vie des diodes composées d'oligomères plus longs a été très nettement augmentée.

Hong *et al.*¹⁸ ont fabriqué une diode à base de polyester dérivé du quaterthiophène. Ils ont pu observer une émission de lumière pendant une dizaine de minutes. Cependant, la tension seuil est extrêmement élevée (autour de 15V). Les performances de cette diode ont été augmentées en ajoutant un matériau qui transporte les électrons. Il est probable que l'insertion de ce type de matériau dans la diode à base de PQOE6 nous aurait permis d'observer une certaine luminescence.

IV.5. Conclusion

Nous avons fabriqué et caractérisé trois types de diodes électroluminescentes à partir du PQOE6, PPOE6 et PSOE6. Deux de ces diodes ont présenté des performances intéressantes, d'autant que toutes nos mesures ont été réalisées à l'air. Une étude plus approfondie des phénomènes entrant en jeu aux interfaces métal/polymère, nous permettrait d'augmenter et de concevoir des solutions pour obtenir un meilleur rendement. Enfin, il a été montré que l'organisation des chromophores avait une influence sur l'efficacité de la diode ^{13, 21, 24}. Des mesures d'AFM nous permettraient d'avoir une idée de leur organisation et ainsi d'optimiser leur efficacité.

Références

1. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Mackay K., Friend R.H., Burn P.L., Holmes A.B., *Nature*, **1990**, 347, 539.
2. Ohmori Y., Uchida M., Muro K., Yoshino K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1991**, 30, L1938.
3. Grem. G., Leditzky G., Ullrich B., Leising G., *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 36.
4. Niko A., Meghdadi F., Ambrosch-Draxl C., Vogl P., Leising G., *Synth. Met.*, **1996**, 76, 177.
5. Pal A.J., Paloheimo J., Stubb H., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 3909.
6. Pal A.J., Ostergard T., Paloheimo J., Stubb H., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69, 1137.
7. Wanatabe, I., Hong K., Rubner M.F., Loh I.H., *Synth. Met.*, **1989**, 28, C473.
8. Cimrova V., Renners M., Neher D., Renners M., Wegner G., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 146.
9. Bolognesi A., Bajo G., Paloheimo J., Ostergard T., Stubb H., *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 121.
10. Tasaka S., Katz H.E., Hutton R.S., Orenstein J., Fredrickson G.H., Wang T.T., *Synth. Met.*, **1986**, 16, 17.
11. Nakahara H., Nakayama J., Hoshino M., Fukuda K., *Thin Solid Films*, **1988**, 160, 87.
12. Geiger F., Stoldt M., Schweizer H., Bäuerle P., Umbach E., *Adv. Mater.*, **1993**, 12, 922.
13. Oelkrug D., Egelhaaf H.J., Worrall D.R., Wilkinson F., *J. Luminescence*, **1995**, 5, 165.

14. Bäuerle P., Segelbacher U., Gaudl K., Huttenlocher D., Mehring M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 76.
15. Lambert T.L., Ferraris J.P., *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, **1991**, 752.
16. Onoda M., Nakayama H., Yamaue T., Tada K., Yoshino K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, 5322.
17. Goldenberg L., Donat-Bouillud A., Leclerc M., Petty M., *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 443, 266.
18. Hong Y., Miller L.L., Graf D.D., Mann K.R., Zinger B., *Synth. Met.*, **1996**, 82, 189.
19. Roberts G.G., Apsley N., Munn R.W., *Physics reports*, **1980**, 60, 61.
20. Lampert M.A., *Phys. Rev.*, **1962**, 125, 126.
21. Neureiter H., Gebauer W., Sokolowski M., Bäuerle P., Umbach E., *Synth. Met.*, **1994**, 67, 173.
22. Delannoy P., Horowitz G., Bouchriha H., Deloffre F., Fave J.L., Garnier F., Hajlaoui R., Heyman M., Kouki F., Monge J.L., Valat P., Wintgens V., Yassar A., *Synth. Met.*, **1994**, 67, 197.
23. Cacialli F., Marks R.N., Friend R.H., Zamboni R., Taliani C., Moratti S.C., Holmes A.B., *Synth. Met.*, **1996**, 76, 145.
24. Soukopp A., Glöckler K., Bäuerle P., Sokolowski M., Umbach E., *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 902.

Chapitre V : Mesures des propriétés optiques non-linéaires.

V.1. Introduction

Comme il a été mentionné dans l'introduction, la conception de nouveaux matériaux possédant des propriétés optiques non-linéaires fait l'objet de recherches intensives par les laboratoires académiques et industriels. La découverte de ces matériaux pourrait avoir un impact important sur les télécommunications.

Nous avons mesuré les propriétés non-linéaires de quatre polyesters qui diffèrent par la longueur de leurs unités thiophène. Il s'agit de PBC10, PTC10, PQC10 et PPC10. Nous avons choisi de ne caractériser que les polyesters ayant des groupes espaceurs identiques. En effet, ceci devrait faciliter l'interprétation des résultats. Il est cependant important de rappeler que les groupes espaceurs ne présentent pas de structure conjuguée et qu'ils ne devraient pas interférer avec les propriétés non-linéaires des chromophores.

Dans ce chapitre, nous ferons un bref rappel des propriétés optiques linéaires des polyesters, puis nous expliquerons le principe des mesures de $\chi^{(3)}$ par la technique de z-scan, et enfin nous présenterons les résultats obtenus pour les différents polyesters. Ces résultats seront finalement comparés à ceux obtenus par la technique du mélange à quatre ondes dégénérées.

V.2. Propriétés optiques linéaires des polyesters

Des solutions de concentration connue de ces polyesters ont été effectuées dans le chloroforme. Toutes les solutions considérées présentent une absorption inférieure à 0.05 à partir de 700 nm comme on peut le voir sur la figure 5.1. De plus, comme nous l'avons mentionné au chapitre III, ces polyesters présentent une bande d'absorption relativement étroite. Les largeurs de bande à mi-hauteur pour ces polyesters sont présentées sur le tableau V.1. Cette étroitesse est due à plusieurs facteurs:

- les longueurs des segments conjugués sont toujours les mêmes pour un polyester donné. (La polydispersité du polymère ne crée pas des oligomères de tailles différentes comme dans le cas d'un poly(3-alkylthiophène) synthétisé chimiquement par exemple.)
- il y a moins de chaînes latérales susceptibles de créer une queue d'absorption que dans un polythiophène classique

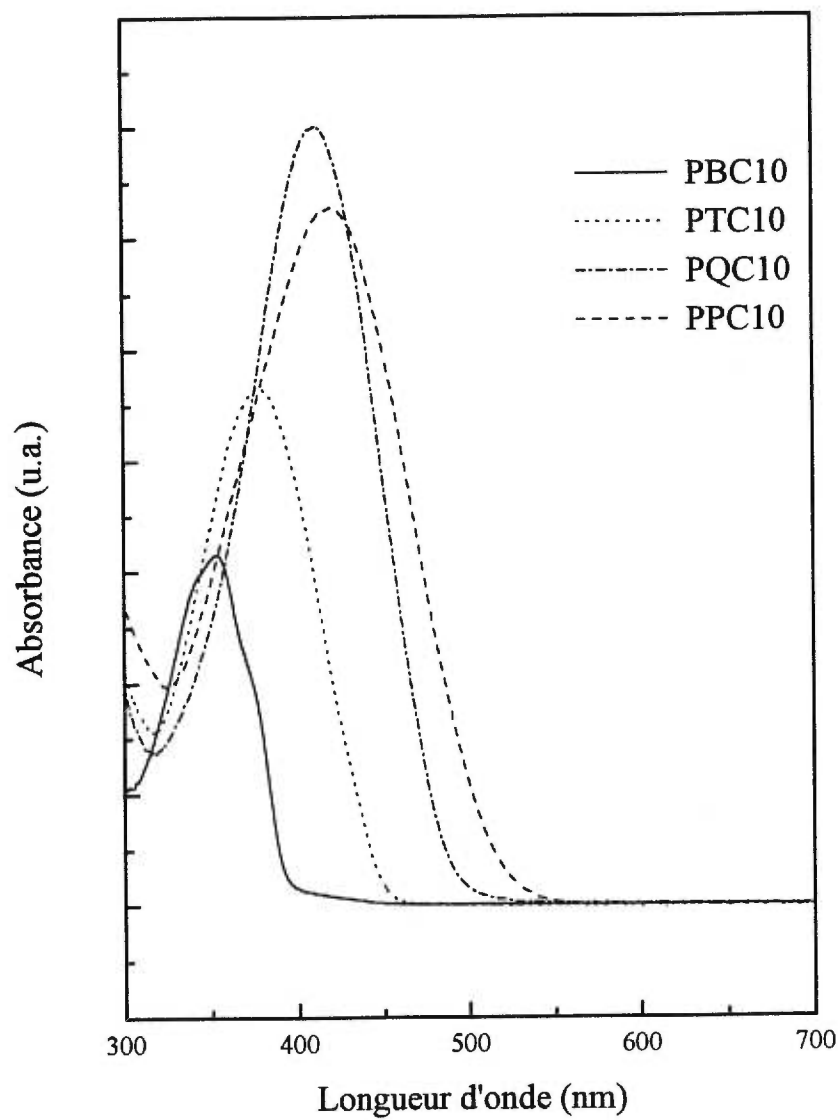


Figure 5.1 Spectres UV-visible des différents polyesters PBC10, PTC10, PQC10 et PPC10 en solution dans le chloroforme

-la régiorégularité du polymère est constante, ce qui permet une bande d'absorption plus étroite¹.

Il est à noter que le PSC10 n'a pas été caractérisé car sa solubilité n'est que partielle. Or, il faut connaître avec précision la concentration des solutions étudiées. Les coefficients d'absorptivité molaire ont été calculés de sorte que la masse utilisée dans le calcul est celle des unités de répétition. Ces coefficients d'absorptivité molaire au maximum d'absorption augmentent avec la longueur de conjugaison. Cependant, on observe une inversion pour les polyesters à base de quatre et cinq unités thiophène (PQC10 et PPC10 respectivement). Celle-ci est vraisemblablement due à la position différente qu'occupent les substituants alkyles sur les deux dérivés. Les études conformationnelles menées par Di Cesare *et al.*^{2, 3} sur les oligomères correspondants semblent le confirmer. Le dérivé du pentathiophène est en effet moins plan que celui du quaterthiophène. L'augmentation du coefficient d'absorption molaire due à l'augmentation de la longueur de conjugaison est contrebalancée par la torsion de la molécule.

Les polyesters répondent donc aux critères décrits par Spangler *et al.*⁴ pour obtenir de bonnes propriétés non-linéaires. Bonne solubilité, bande d'absorption relativement étroite et présence d'oligothiophènes qui sont de bons candidats pour l'optique non-linéaire. En outre, il est bon de rappeler que la largeur de la bande interdite de ces polyesters est relativement faible (voir chapitre précédent) et que ceci peut être un avantage en optique non-linéaire⁵.

Tableau V.1 Présentation de certaines propriétés optiques des polyesters

| Polymère | λ_{\max} (nm) | LBMH (cm^{-1}) | ϵ_{\max} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) |
|----------|-----------------------|---------------------------|---|
| PBC10 | 342 | 4770 | 15800 |
| PTC10 | 378 | 5800 | 23300 |
| PQC10 | 410 | 5600 | 35100 |
| PPC10 | 428 | 6900 | 31400 |

LBMH: largeur de la bande à mi-hauteur

V.3. Mesures de z-scan

La mesure du $\chi^{(3)}$ par la technique du z-scan a été choisie car elle présente l'avantage de pouvoir s'effectuer en solution. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Sheik-Bahae *et al.*⁶⁷ et est souvent utilisée pour sa simplicité, sa grande sensibilité et la possibilité d'effectuer des mesures sur une grande diversité de longueur d'onde. Cette méthode permet en plus de mesurer le signe et la valeur de $\chi^{(3)}$. C'est une méthode qui est basée sur le principe d'auto-action. La théorie associée à cette méthode est décrite dans l'introduction à la section 6.1.

V.3.1 Rappel

Le phénomène d'auto-action vient du fait que l'indice de réfraction non-linéaire n_2 est dépendant de l'intensité du faisceau. La polarisation non-linéaire est créée dans le milieu à la même fréquence que celle du faisceau incident. Cette polarisation affecte les propriétés de propagation du faisceau qui est lui-même responsable de la polarisation non-linéaire (équation 5.1).

$$n_2(\omega) = \frac{12\pi\chi^{(3)}}{cn_0^2} \quad (5.1)$$

n_0 est l'indice de réfraction linéaire et c , la vitesse de la lumière.

V.3.2 Principe de la mesure

L'auto-focalisation est le phénomène résultant d'un indice de réfraction positif n_2 et d'une variation de l'intensité du laser dans l'espace. Le faisceau est plus intense au centre que sur les côtés. Ceci a pour conséquence que l'indice de réfraction du milieu non-linéaire est plus grand au centre du faisceau qu'au bord. Le milieu non-linéaire agit alors comme une lentille positive qui focalise le faisceau.

L'auto-défocalisation découle d'un indice de réfraction n_2 négatif. Dans ce cas-ci, la variation de l'intensité du faisceau incident dans l'espace crée une lentille négative qui défocalise le faisceau.

Les mesures ont été effectuées à 800 nm pour les quatre polyesters en solution dans le chloroforme dans des cellules en quartz de 2mm. L'échantillon est alors déplacé le long de l'axe z d'un faisceau laser focalisé par une lentille. La puissance transmise par l'échantillon au détecteur est enregistrée en fonction de sa position par rapport à la focale. La courbe résultante est une courbe de configuration pic-vallée ou vallée-pic suivant le signe du $\chi^{(3)}$. Si le $\chi^{(3)}$ est positif, on aura un phénomène d'autofocalisation et notre courbe présentera une conformation pic-vallée, et si le $\chi^{(3)}$ est négatif, la courbe aura une configuration vallée-pic. De plus, nous avons considéré que les valeurs de $\chi^{(3)}$ du solvant et du soluté s'additionnaient puisqu'on peut considérer que l'indice de réfraction du solvant et de la solution sont les mêmes⁸.

V.4. Résultats

V.4.1 Mesures en solution

Les courbes obtenues pour le solvant et la référence (ici CS_2) sont présentées sur la figure 5.2. On constate que les deux courbes ont une configuration pic-vallée lorsque l'échantillon est déplacé de $-z$ à $+z$. Le chloroforme a une réponse non-linéaire faible et positive à la longueur d'onde utilisée dans cette expérience. De la même façon, le CS_2 a lui aussi une réponse non-linéaire positive à la longueur d'onde utilisée.

La transmittance normalisée du PBC10 à 800 nm est représentée sur la figure 5.3. Ici encore, on observe une configuration pic-vallée lorsque l'échantillon est déplacé de $-z$ à $+z$. Les résultats obtenus avec les différents polyesters sont présentés sur le tableau V.2. Tous les polyesters ont une non-linéarité positive qui augmente avec le nombre d'unités thiophène.

Afin d'étudier la possibilité d'un phénomène d'absorption à deux photons nous avons aussi mesuré la transmittance en utilisant une ouverture totale. Ce phénomène se produit lorsque le matériau a un niveau électronique excité situé au même endroit que le double de la fréquence du faisceau incident. Il implique un échange d'énergie entre le faisceau incident et le matériau. La courbe résultante de ces mesures est totalement plate ce qui signifie qu'il n'y a pas d'absorption non-linéaire à deux photons et il n'y a pas non

Tableau V.2 Valeurs du $\chi^{(3)}$ obtenues pour les différents polyesters

| Polyester | Concentration (M) | $\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu) |
|------------------|--------------------------|--|
| PBC10 | 1.01×10^{-3} | 0.17 |
| PTC10 | 0.965×10^{-3} | 0.6 |
| PQC10 | 0.95×10^{-3} | 5.0 |
| PPC10 | 0.96×10^{-3} | 6.2 |

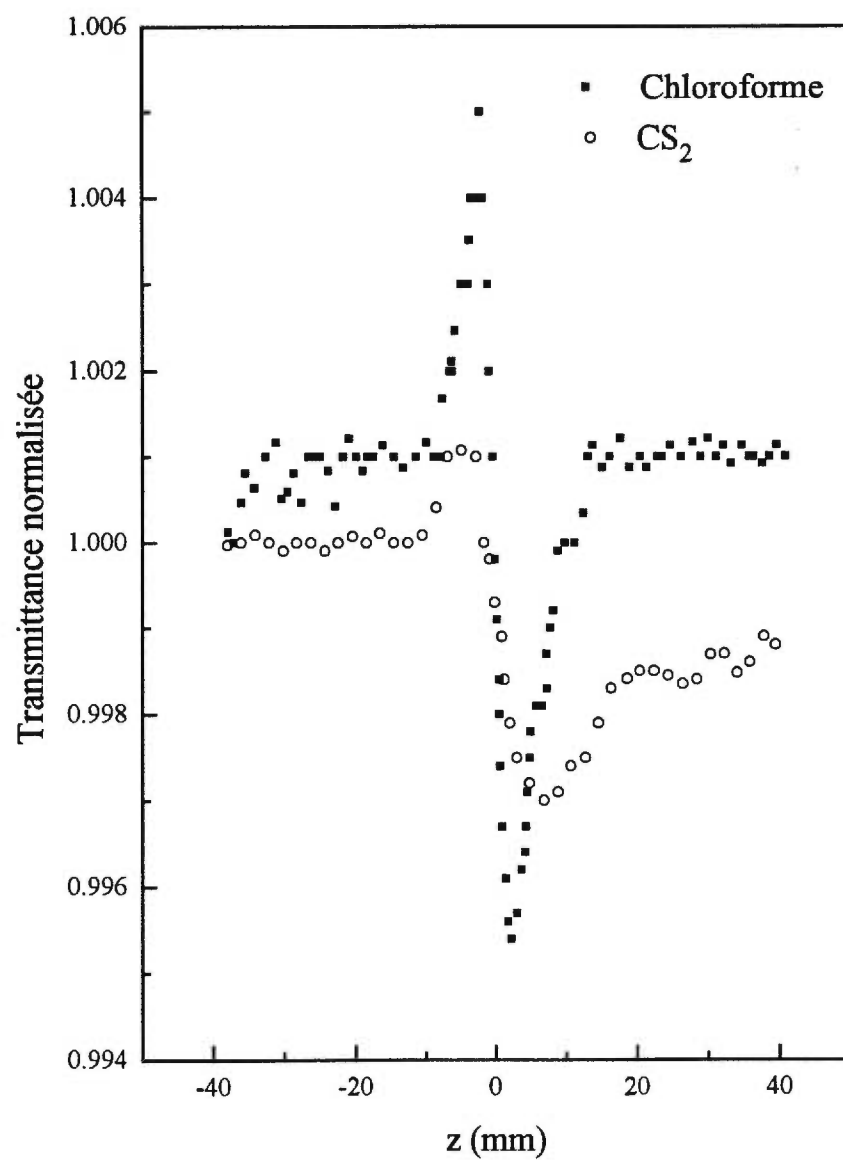


Figure 5.2 Courbes z-scan obtenues pour le chloroforme et le CS_2

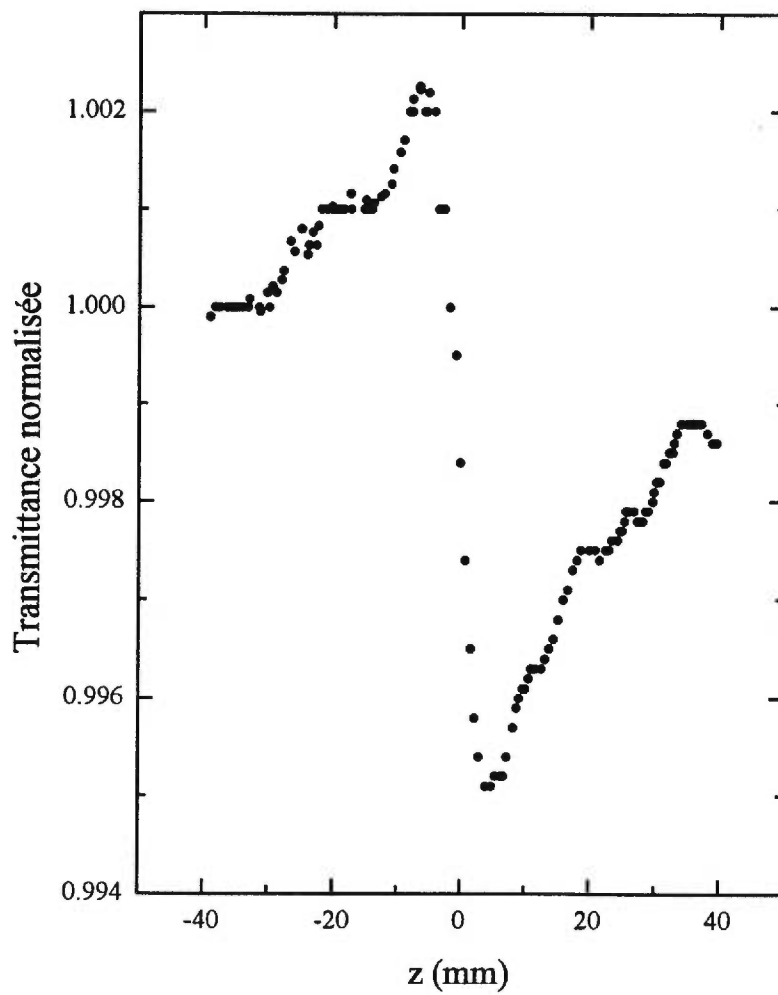


Figure 5.3 Courbe z-scan obtenue pour le PBC10

plus de phénomène de saturation.

Les résultats du tableau V.2 montrent que le $\chi^{(3)}$ augmente avec le nombre d'unités thiophène. En outre, cette augmentation est de plus d'un ordre de grandeur lorsque l'on passe d'un polyester avec deux unités thiophène comme le PBC10 à des polyesters avec quatre et cinq unités thiophène comme le PQC10 et le PPC10.

Ces résultats montrent l'importance de la longueur de conjugaison pour les propriétés non-linéaires du troisième ordre. Ces résultats sont aussi en accord avec des études sur les oligothiophènes qui ont montré que six à sept unités de répétitions sont nécessaires pour obtenir des propriétés optiques (linéaires et non-linéaires) similaires et même supérieures à celles de leurs analogues de haute masse⁹. Si les oligothiophènes deviennent plus longs, l'augmentation du $\chi^{(3)}$ semble négligeable. En effet, des mesures effectuées par Cheng *et al.*¹⁰ sur des oligomères substitués en position 3 par des groupes méthyle ont montré que ces substituants provoquent la torsion de l'oligomère à partir de 7 unités thiophène. Ceci diminue la longueur de conjugaison et donc, la valeur du $\chi^{(3)}$.

La figure 5.4, représente la variation de $\chi^{(3)}$ (pour les polyesters en solution) en fonction du nombre d'unités thiophène dans chaque polyester. Sur cette figure, on voit clairement qu'il y a d'abord une forte augmentation du $\chi^{(3)}$ entre le polyester PTC10 et PQC10. Ensuite, la valeur du $\chi^{(3)}$ se rapproche de la saturation pour le polyester à base de pentathiophène. La courbe atteint en effet un plateau qui débute à partir de PQC10.

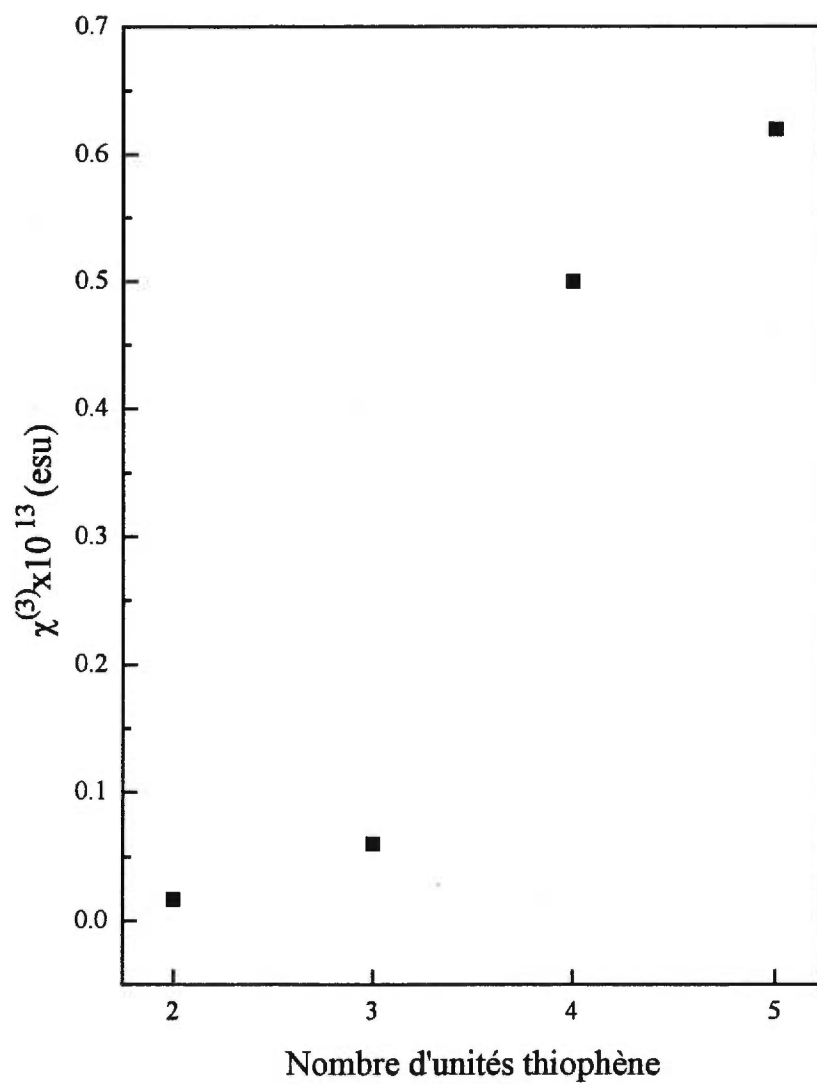


Figure 5.4 Variation de $\chi^{(3)}$ en fonction du nombre d'unités thiophène

Sur la figure 5.5, on a tracé la courbe représentant $\ln(\chi^{(3)})$ vs $\ln(N)$. N est le nombre d'unités thiophène par polyester considéré. On constate que la réponse non-linéaire est proportionnelle au nombre d'unités thiophène élevées à la puissance quatre. Prasad et al.¹¹ ont en effet montré par des calculs *ab initio* qu'il existe une loi de puissance entre γ et la longueur de conjugaison (équation 5.2).

$$\gamma = A + B (N-\delta)^c \quad (52)$$

δ est un terme qui corrige la longueur de conjugaison

B et c sont des constantes

A est un terme qui prend en compte les bouts de chaîne

N est la longueur de conjugaison.

La pente de la droite obtenue par Prasad et al.¹¹ (soit c) est d'environ 4.05, pour la variation de γ en fonction de N . γ est rappelons le, l'équivalent microscopique du $\chi^{(3)}$.

Ces résultats sont du même ordre de grandeur que les résultats obtenus par Dorsinville et al.¹² et Okawa et al.¹³ sur différents dérivés de polymères conjugués.

Il est cependant clair que les valeurs de $\chi^{(3)}$ que nous avons obtenues dépendent de la concentration en solution du polymère. Afin de s'affranchir du facteur de la concentration, nous avons extrapolé ces mesures pour un film mince.

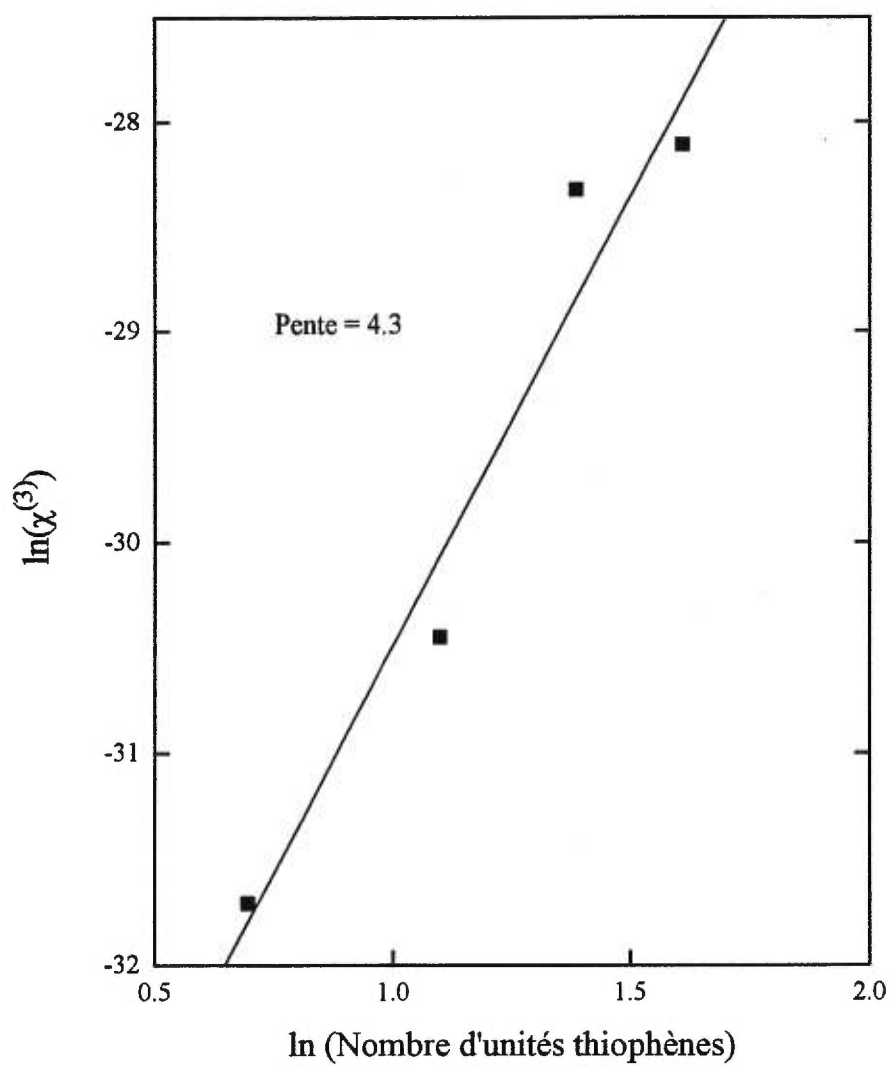


Figure 5.5 Variation du logarithme de $\chi^{(3)}$ en fonction du logarithme du nombre d'unités thiophène

V.4.2 Extrapolation des mesures pour un film mince

Il est intéressant de mesurer le $\chi^{(3)}$ des polymères à l'état solide. En effet, pour des éventuelles applications industrielles, le polymère sera utilisé en tant que film. Comme nous ne disposons pas, au moment des mesures, d'appareil Langmuir-Blodgett, nous n'avons pas effectué de mesures à l'état solide. Il est cependant possible d'extrapoler nos mesures en solution à un film. Pour ce faire, nous avons calculé la densité de chromophore dans la solution et posé que la densité d'un film de polythiophène est d'environ 1.4g/cm^3 . Des mesures effectuées préalablement sur des films de polymères conjugués¹⁴ ont montré que la densité des films de polymères se situe entre 1.2 et 1.5 g/cm^3 . Les valeurs obtenues sont présentées sur le tableau V.3.

Les valeurs de $\chi^{(3)}$ que nous avons obtenues sont nettement supérieures (10^{-9} vs 10^{-12} esu) à celles obtenues avec des poly(3-alkylthiophènes). Ceci peut être expliqué par différents facteurs:

-Des études menées par Lee *et al.*¹⁵ ont montré que la proportion de chaînes latérales alkyles avait un effet de dilution sur le $\chi^{(3)}$. Or dans nos polyesters, le taux de chaînes alkyle par unité thiophène est assez faible. Par exemple, pour le PQC10, il y a deux chaînes alkyle pour 4 unités thiophènes. Alors que dans un

Tableau V.3 Valeurs du $\chi^{(3)}$ extrapolées pour un film mince

| Polyester | densité en chromophore (g/cm³) | $\chi^{(3)}$ film (esu) |
|------------------|--|---|
| PBC10 | 5.05×10^{-4} | 4.7×10^{-11} |
| PTC10 | 4.53×10^{-4} | 1.85×10^{-10} |
| PQC10 | 6.31×10^{-4} | 1.1×10^{-9} |
| PPC10 | 6.09×10^{-4} | 1.4×10^{-9} |

poly(3-alkylthiophène), il y a une chaîne alkyle par unité thiophène.

-La planéité du chromophore est importante pour obtenir des valeurs élevées de $\chi^{(3)}$. Or, le quaterthiophène est un chromophore relativement plan et l'ajout de groupements carbonyles augmente la longueur de conjugaison des chromophores, et de ce fait, augmente le maximum d'absorption.

-Ces résultats semblent aussi confirmer l'étude théorique réalisée par Yoshimura¹⁶ sur des films minces de polydiacétylène. En effet, cet auteur avait prédit que si la bande d'absorption du matériau devenait plus étroite, il y aurait une augmentation significative du $\chi^{(3)}$.

Ces polyesters à l'état solide présentent des valeurs de $\chi^{(3)}$ comparables à celle du poly(dithiéno(3,2-b;2',3'-d)thiophène) dont le $\chi^{(3)}$ a été mesuré à 635 nm par la méthode du mélange à quatre ondes dégénérées¹⁷.

Grâce au phénomène de saturation qui apparaît avec six ou sept unités thiophène, on aurait pu s'attendre à ce que le $\chi^{(3)}$ du PSC10 atteigne des valeurs aux alentours de 10^{-9} , 10^{-8} esu à l'état solide. Ces valeurs sont relativement élevées et se rapprochent des besoins des applications industrielles qui sont autour de 10^{-7} esu¹⁸.

V.4.3 Comparaison avec les mesures de mélange à quatre ondes dégénérées

Finalement, Harris *et al.*¹⁹ ont mesuré le $\chi^{(3)}$ de ces polyesters avec la méthode du mélange à quatre ondes dégénérées à 635 nm. Cette méthode est elle aussi basée sur le phénomène d'auto-action et permet d'obtenir la valeur de $\chi^{(3)}$ et d'avoir une idée du temps de réponse du polymère. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir des indications sur le signe du $\chi^{(3)}$. Les résultats obtenus ont montré que le temps de réponse des polyesters est d'environ 1.1 psec. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par Yang *et al.*²⁰ pour des poly(3-alkylthiophènes), cependant elle est du même ordre de grandeur que celle obtenue avec des polysilanes. Cependant, ce temps de réponse est très inférieur à celui des matériaux inorganiques comme le ZnS qui présente un temps de réponse²⁰ de 10^{-5} s. De la même façon que précédemment, on observe une augmentation de $\chi^{(3)}$ avec le nombre d'unités thiophène et les valeurs des $\chi^{(3)}$ obtenus par cette méthode sont très proches de celles obtenues par la méthode du z-scan.

V.5. Conclusion

L'ensemble de ces résultats semble confirmer que les propriétés non-linéaires de ces polyesters sont exclusivement dues aux segments conjugués c'est-à-dire, aux unités thiophène.

Enfin, les valeurs du $\chi^{(3)}$ extrapolées à un film solide de polyester sont en général

nettement supérieures à celles obtenues avec des polymères conjugués puisqu'elles sont de l'ordre de 10^{-9} esu alors que les mesures effectuées sur des polysilanes, polyanilines et polythiophènes montrent que le $\chi^{(3)}$ varie entre 10^{-12} et 10^{-13} esu selon la nature de la chaîne principale²¹. L'augmentation des propriétés non-linéaires des polyesters peut être due à la planéité des chromophores, ainsi qu'à leur longueur de conjugaison parfaitement définie⁴. La définition de la conjugaison implique l'étroitesse de la bande d'absorption¹⁶. De plus l'utilisation d'oligothiophènes insérés dans une structure de polyester a permis d'obtenir des valeurs de $\chi^{(3)}$ plus importantes qu'avec d'autres structures conjuguées telles que le distyrylbenzène et le diphénylbutadiènes insérées dans des polyesters²² ($\chi^{(3)}$ de l'ordre de 3×10^{-12} esu).

Références

1. Faïd K., Fréchette M., Ranger M., Mazerolle L., Lévesque I., Leclerc M., Chen T., Rieke R.D., *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 1390.
2. DiCésare N., Belletête M., Donat-Bouillud A., Leclerc M., Durocher G., soumis à *Macromolecules*.
3. DiCésare N., Belletête M., Donat-Bouillud A., Leclerc M., Durocher G., soumis à *J. Luminescence*.
4. Spangler C.W., Liu P.K., Hall T.J., Polis D., Sapochak L.S., Dalton L.L., *Polymer*, **1992**, 33, 3937.
5. Skotheim T.A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J.R. Eds, *Handbook of Conducting Polymers 2nd edition*, Marcel Dekker, New-York, **1998**.
6. Sheik-Bahae M., Said A.A., van Stryland E.W., *Opt. Lett.*, **1989**, 14, 955.
7. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J., van Stryland E.W., *IEEE J. Quantum Electron.*, **1990**, 26, 760.
8. Hein J., Bergner H., Lenzner M., Rentsch S., *Chem. Phys.*, **1994**, 179, 543.
9. Thienpont H., Rikken G.L.J.A., Meijer E.W., ten Hoeve W., Wynberg H., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 2141.
10. Cheng L.T., Tour J.M., Wu R., Bedworth P.V., *Nonlinear Optics*, **1993**, 6, 87.
11. Zhao M., Singh B.P., Prasad P.N., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 89, 5535.
12. Dorsinville R., Yang L., Alfano R.R., Zamboni R., Danieli R., Ruani G., Taliani C., *Opt. Lett.*, **1989**, 14, 1321.

13. Okawa H., Wada T., Sasabe H., *Polym. J.*, **1997**, 29, 766.
14. Yang L., Dorsinville R., Alfano R.R., Zou W.K., Yang N.L., *Opt. Lett.*, **1991**, 16, 758.
15. Lee T.M., Mittler-Neher S., Stegeman G.I., Roux C., Leclerc M., Martin J., Najafi S.I., *Opt. Mater.*, **1992**, 1, 65.
16. Yoshimura T., *Opt. Commun.*, **1989**, 70, 535.
17. Harris D., Dorsinville R., Mukai T., *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70, 1216.
18. Nakanishi H., *Nonlinear Optics*, **1991**, 1, 223.
19. Harris D., résultats non publiés.
20. Yang L., Dorsinville R., Wang Q.Z., Zou W.K., Ho P.P., Yang N.L., Alfano R.R., Zamboni R., Danieli R., Ruani G., Taliani C., *J. Opt. Soc. Am. B.*, **1989**, 6, 753.
21. Callender C., Robitaille L., Leclerc M., *Opt. Engin.*, **1993**, 32, 2246.
22. Mates T.E., Ober C.K., Norwood R., *Chem Mater.*, **1993**, 5, 217.

Conclusion

Le but du travail présenté ici, était de synthétiser des polyesters dérivés d'oligothiophènes ayant des applications potentielles dans les diodes électroluminescentes et en optique non-linéaire. Le choix d'incorporer des oligothiophènes dans une structure polymère relevait de plusieurs facteurs: De par leur structure bien définie, ils devaient présenter des propriétés optiques linéaires modulables et permettre ainsi d'obtenir l'émission de lumière couvrant tout le spectre du visible. De plus, de par la présence de chromophores conjugués bien définis, ces polyesters devaient présenter des propriétés non-linéaires améliorées par rapport à celles des poly(3-alkylthiophènes) déjà étudiés.

Nous avons tout d'abord synthétisé des oligomères (de une à six unités thiophène) substitués par des chaînes alkyle qui assurent la solubilité. Nous avons fonctionnalisé les oligothiophènes de façon à obtenir des dérivés chlorures d'acide nécessaires pour la polymérisation. Les polyesters ont été obtenus par polycondensation en masse entre les oligothiophènes fonctionnalisés et différents diols. Cette méthode a l'avantage de ne

nécessiter aucun catalyseur qui pourrait créer des impuretés dans le polymère. La spectroscopie RMN ^1H a montré que nous avons obtenu des polymères très bien définis, de structure parfaitement alternée. La chromatographie d'exclusion stérique a confirmé que nous avons obtenu des matériaux de hautes masses molaires. Les polyesters forment des films "plastiques" possédant une bonne tenue mécanique. Certains de ces polyesters présentent des propriétés cristallines. Tous les polyesters sont solubles ce qui permet une mise en oeuvre aisée.

L'étude des propriétés optiques des polyesters a montré que l'absorbance et l'émission des polyesters est modulable sur tout le spectre UV-visible. On observe en effet une augmentation du maximum d'absorption avec le nombre d'unités thiophène. Le spectre de fluorescence de ces polyesters est en général mieux défini que celui d'absorption, ce qui montre que dans leur état excité, ces polymères sont plus plans que dans leur état fondamental. Le rendement quantique des polyesters est relativement faible, mais ceci est dû possiblement à la présence de l'atome de soufre (atome "lourd") et cette propriété est commune à tous les polythiophènes.

L'étude des propriétés électrochimiques des polyesters a montré que le potentiel d'oxydation diminue avec le nombre d'unités thiophènes. Il est cependant intéressant de noter que même les polyesters à base de dérivés du bithiophène et de terthiophène présentent une certaine électroactivité. A partir de quatre unités, tous les polyesters sont stables en oxydation. De plus, nous avons montré que les polyesters à base de dérivés du

pentathiophène et de sexithiophène peuvent être oxydé et réduits de manière réversible. Cette propriété a été expliquée par la présence des groupes carbonyles qui stabilisent la charge négative par résonance. Nous avons aussi observé que la nature du groupement espaceur influence les potentiels d'oxydation et de réduction (quand il y a lieu). En effet, lorsque le groupe espaceur est une chaîne hexaéthylèneglycol, le potentiel d'oxydation diminue ce qui est dû à une plus grande perméabilité de la chaîne au contre-ion. Finalement, les mesures de conductivité ont montré que les polyesters à partir de PQC10 (quatre unités thiophène) sont conducteurs et que cette conduction ne peut se faire que de façon inter-chaîne par l'intermédiaire de "π-stacks", c'est à dire, d'empilements d'unités électroactives. La conductivité obtenue est relativement élevée puisqu'elle atteint 0.4 S/cm pour le PPC10 aussi bien dans l'état oxydé que dans l'état réduit. Les porteurs de charge positifs et négatifs ont donc une mobilité semblable ce qui devrait être favorable pour des applications de diodes électroluminescentes.

Nous avons caractérisé les porteurs de charge par spectroélectrochimie dans l'UV-vis-NIR, et avons montré que les espèces responsables de la conduction sont des radicaux cations dimérisés (et leurs analogues négatifs).

L'ensemble des propriétés électriques et optiques nous a semblé tout à fait prometteur pour des applications de diodes électroluminescentes. Nous avons donc réalisé et étudié quelques diodes. Les électrodes utilisées sont des électrodes d'ITO et d'aluminium. Les films de polyesters ont été déposés sur une électrode d'ITO par la technique de Langmuir-Blodgett. Cette méthode a permis d'obtenir des films minces de

bonne qualité pour les polyesters possédant des groupes espaceurs hydrophiles. Les films Langmuir-Blodgett présentent les mêmes propriétés électrochimiques que les films déposés par évaporation de solvant. Comme on pouvait s'y attendre, seules les diodes à base de polyesters possédant une longueur de conjugaison suffisamment importante (à savoir le PPOE6 et le PSOE6) ont émis de la lumière et ont pu être caractérisées. Cette lumière est visible dans une pièce sombre. Il est cependant important de remarquer que les conditions de fonctionnement des diodes étaient drastiques puisqu'elles ont été caractérisées dans l'air. Or, il a été montré que ces structures sont sensibles à l'air et à l'humidité. Mais même dans ces conditions défavorables, les performances de ces diodes sont plus élevées que celles de diodes fabriquées à partir d'oligothiophènes¹. Il est clair que la possibilité de dopage p et n du matériau émissif est pour beaucoup dans l'amélioration des performances de la diode.

L'autre domaine d'application que nous avons étudié est l'optique non-linéaire. L'utilisation d'oligothiophènes dans une structure polymère nous a permis de diminuer l'absorption du polymère dans les fréquences utilisées (c'est à dire le proche infra rouge) puisque pour un polyester donné, la longueur de conjugaison est toujours la même et que la bande d'absorption est étroite. Nous avons pu constater une très nette augmentation du $\chi^{(3)}$ par rapport aux poly(3-alkylthiophènes) classiques. Cette augmentation peut provenir de la moindre dilution des unités actives et de la meilleure définition des chromophores. L'augmentation de la longueur de conjugaison a provoqué une augmentation du $\chi^{(3)}$. Ce comportement prouve que la non-linéarité est liée à la

longueur de conjugaison. Nous avons en outre observé le début du phénomène de saturation décrit par Thienpont *et al.*² qui apparaît vers six unités thiophène.

Des études sont actuellement menées par AT&T sur certains dérivés de nos oligothiophènes. En effet, ceux-ci entrent en jeu dans la fabrication de transistors à effet de champ (FET). Les oligothiophènes qui peuvent être orientés relativement facilement sont donc des composés organiques très intéressants pour ce type d'application. Il est envisageable d'utiliser les dérivés acides de ces oligomères pour obtenir des propriétés d'autoassemblage ce qui faciliterait encore plus l'orientation des molécules.

Pour des applications de diodes électroluminescentes, il est clair que l'amélioration de l'efficacité quantique de la diode passe par l'introduction de matériaux plus luminescents comme le polyfluorène, par exemple. Cependant, la structure oligomère permet un contrôle de la longueur d'onde d'émission. L'introduction des groupements carbonyles nous a permis d'obtenir un matériau transportant les trous et les électrons avec la même efficacité. Une voie prometteuse actuellement explorée dans nos laboratoires est la synthèse de polyesters dérivés d'oligofluorènes.

Comme ces polyesters forment des monocouches de bonne qualité, il serait intéressant d'étudier par microscopie à force atomique la couche monomoléculaire formée par ces polyesters. On peut en effet imaginer un système d'encodage en oxydant sélectivement certaines unités conjuguées (à l'aide d'une nanoélectrode), le nombre 1

étant associé par exemple aux unités oxydées et le nombre 0 aux unités neutres. On pourrait ainsi obtenir une capacité de stockage d'information de 10^{14} bit/cm² puisque une unité de répétition occupe environ 100Å².

Enfin, pour des applications en optique non-linéaire, il serait intéressant de pouvoir orienter les unités conjuguées (le $\chi^{(3)}$ serait alors augmenté suivant l'axe de conjugaison) et d'augmenter la résistance thermique des composés. La synthèse de polyesters possédant des groupes conjugués cristallins liquides pourrait conduire à des matériaux ayant un $\chi^{(3)}$ élevé. Pour obtenir des polymères cristallins liquide, il faudrait réduire la longueur des chaînes alkyles latérales sur les segments conjugués afin de diminuer le rapport axial. Ces polymères pourraient être alors orientés par la technique de Langmuir-Blodgett et nous pensons que de cette façon, ces matériaux pourraient présenter un intérêt industriel.

Références

1. Geiger F., Stoldt M., Schweizer H., Bäuerle P., Umbach E., *Adv. Mater.*, **1993**, 12, 922.
2. Thienpont H., Rikken G.L.J.A., Meijer E.W., ten Hoeve W., Wynberg H., *Phys. Rev. Lett.*, **1990**, 65, 17, 2141.

Annexe 1: Les systèmes d'unités en optique non-linéaire

Il existe plusieurs unités utilisées en optique non-linéaire. Les plus utilisées sont les unités SI et les esu (système électrostatique): Le tableau A1.1 regroupe les quantités physiques utilisées en optique non-linéaire ainsi que leurs unités.

Tableau A1.1 Unités utilisées en optique non-linéaire

| Quantité physique | Unités SI | Unités esu |
|-------------------|--------------|-------------|
| α | C^2m^2/J | cm^3 |
| β | C^3m^3/J^2 | cm^5/sC |
| γ | C^4m^4/J^3 | cm^7/sC^2 |
| $\chi^{(1)}$ | C^2/Jm | 1 |
| $\chi^{(2)}$ | C^3/J^2 | cm^2/sC |
| $\chi^{(3)}$ | C^4m/J^3 | cm^4/sC^2 |

Avec sC = statcoulomb

Annexe 2: Synthèse des oligomères et des polyesters

Tous les réactifs, 3-bromothiophène, 2-iodo-thiophène, 1,10-décanediol, 1,6-hexanediol, hexaéthylèneglycol et brome proviennent de chez Aldrich Chemical Company. L'éther diéthylique et le tétrahydrofurane ont été préalablement distillés sur sodium métallique lorsqu'ils étaient utilisés comme solvant réactionnel. Le chloroforme utilisé comme solvant est de qualité réactif. Le 4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène-5,5'-dichlorodicarbonyle et le 3,4'-dihexyl-2,2';5',2''-terthiophène-5,5''-dichlorodicarbonyle ont été synthétisés suivant des procédures publiées précédemment (cf chapitre II).

4,4'-didécyl-3,5,3',5'-tétrabromo-2,2'-bithiophène

Dans un bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant, on introduit 1.21g (2.7 mmol) et 15ml de CHCl_3 . Après dissolution du solide, on ajoute goutte à goutte, à l'abri de la lumière 0.67 ml (13.5 mmol) de brome. Le mélange est agité pendant 3h et ensuite inactivé à l'aide de 50ml d'une solution aqueuse de NaOH 1M. Le produit brut est ensuite lavé 3 fois à l'eau distillée puis séché sur MgSO_4 . Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice en utilisant l'hexane comme éluant. Le rendement est de 98%.

RMN ^1H (400MHz, CDCl_3 , ppm): 0.89 (6H, t), 1.3 (28H, m), 1.6 (4H, m), 2.7 (4H, t)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm): 14.13, 22.68, 28.54, 29.34, 29.35, 29.55, 29.60,

30.30, 31.90, 111.0, 114.47, 128.57, 141.39.

4',3'-dibromo-3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène:

Dans un ballon tricol sous atmosphère inerte, on ajoute 50 ml de diéthyléther préalablement séché et distillé sur sodium et 0.650g (26.5 mmol) de magnésium. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 5.56g (26 mmol) de 2-iodothiophène. Le mélange est alors agité jusqu'à ce que le magnésium ait complètement disparu. Le tout est alors transféré dans un tricol sous atmosphère inerte contenant 5.04g (6.62 mmol) de 1 et 70 mg de PdCl₂(dppf) dans 80 ml de diéthyléther. La réaction est alors portée au reflux pendant 72h puis inactivée avec de l'eau distillée. La phase aqueuse est alors extraite avec du diéthyléther puis les phases organiques sont réunies et lavées avec de l'eau légèrement acidifiée. La phase organique est alors séchée sur MgSO₄. Le produit brut est alors chromatographié sur gel de silice avec l'hexane comme éluant. Le rendement de la réaction est de 43%. Point de fusion: 71-73°C

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, ppm):0.89 (6H, t), 1.28 (28H, m), 1.65 (4H, m), 2.81 (4H, m), 7.10 (2H, t), 7.19 (2H, d), 7.38 (2H, d).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm):14.02, 22.58, 29.17, 29.25, 29.48, 29.50, 29.54, 29.59, 31.81, 116.17, 126.28, 126.59, 127.05, 127.39, 132.40, 134.9, 138.65.

3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène:

Dans un tricol de 50 ml sous atmosphère inerte, on introduit 1.30g (1.7 mmol) de 2 dans 20 ml de diéthyléther. On porte le mélange à 0°C et on ajoute goutte à goutte 6.5 ml (16.2 mmol) de nBuLi [2.5M]. On laisse la réaction revenir à température ambiante et le mélange réactionnel est alors agité pendant 2h avant d'être désactivé avec de l'eau distillée. Le produit brut est lavé 2 fois avec de l'eau distillée puis séché sur MgSO₄. Le solide orange brun est alors utilisé tel quel. Le rendement de cette réaction est de 97%.

Point de fusion: 56°C

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, ppm): 0.86 (6H, t), 1.30 (28H, m), 1.58 (m, 4H), 2.65 (4H, m), 7.00 (2H, s), 7.08 (2H, m), 7.13 (2H, m), 7.32 (2H, m).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): 14.09, 22.70, 29.632, 29.37, 29.46, 29.54, 29.61, 29.63, 30.46, 31.91, 124.95, 125.46, 126.12, 127.21, 129.49, 134.77, 135.92, 140.01.

3',4''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène-5,5'''-diacidecarboxylique:

Dans un tricol de 25 ml sous atmosphère inerte, on introduit 0.70g (1.15 mmol) de 3 dans 12 ml de THF. Le mélange est alors porté à -78°C et on ajoute goutte à goutte 1.03 ml (2.6 mmol) de BuLi [2.5M]. Le mélange réactionnel est alors porté à 0°C pour 15 min et refroidi à -78°C. Un courant de CO₂ sec (généré en réchauffant de la glace sèche, puis séché grâce à un passage à travers un tube de H₂SO₄ concentré) est alors introduit dans le mélange. Le CO₂ est ajouté pendant 30 min à -78°C, puis pendant 2h à température ambiante. Ensuite 10 ml d'une solution de KOH 3% sont ajoutés. Les phases aqueuses

sont lavées 3 fois avec du diéthyléther. Le produit désiré est obtenu par précipitation en neutralisant la phase aqueuse avec une solution de HCl 10%. Il est ensuite récupéré par filtration est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Il est ensuite séché sous vide pour la nuit. Des cristaux rouge-orange ont été obtenus avec un rendement de 85%. Point de fusion 244°C.

RMN ¹H (400MHz, THF-d₈, ppm): 0.88 (6H, t), 1.35 (28H, m), 1.90 (4H, m), 3.05 (4H, t), 7.15 (4H, m), 7.65 (2H, s).

RMN ¹³C (100 MHz, THF-d₈, ppm): 14.60, 23.70, 30.44, 30.55, 30.68, 30.72, 31.38, 33.01, 127.07, 128.25, 130.36, 134.42, 135.00, 136.65, 142.92, 143.06, 163.05.

3',4''-didécyl-5,5'''-dichlorodicarbonyl 2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophène

Dans un ballon de 25 ml, 5ml de benzène et 500mg (0.7 mmol) de 4 sont portés au reflux. 1.3 ml (18 mmol) de chlorure de thionyle sont alors ajoutés. Le mélange est gardé au reflux pour la nuit. Le mélange est alors distillé afin d'éliminer le benzène et le chlorure de thionyle en excès. Le produit brut est purifié par chromatographie sur gel de silice avec le chloroforme comme éluant. Le rendement de la réaction est de 87%, le point de fusion est de 103°C.

Analyse élémentaire calculée: %C= 62.05, %H= 6.52, %S= 17.42

Analyse élémentaire trouvée: %C= 61.85, %H= 6.65, %S= 17.25

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, ppm): 0.90 (6H, t), 1.35 (28H, m), 1.6 (4H, m), 2.9 (4H, t), 7.0 (2H, s), 7.10 (2H, d), 7.88 (2H, d).

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3 , ppm):14.0, 2.20, 29.28, 29.39, 29.42, 29.46, 30.0, 126.03, 127.61, 128.75, 134.86, 136.49, 138.33, 143.57, 148.12, 159.05.

3'',4''-Dihexyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2''''-pentathiophène

Dans un ballon tricol placé sous atmosphère inerte, on introduit 1.05g (43 mmol) de magnésium et 90 ml de diéthyléther. On introduit goutte à goutte dans le tricol à l'aide d'une ampoule à addition, 7.06g (29 mmol) de 5-bromo-2,2'-bithiophène dissout dans 10 ml de diéthyléther. Le mélange est maintenu aux reflux jusqu'à ce que tout le magnésium ait réagit. Le réactif de Grignard ainsi obtenu est alors transféré dans un ballon tricol contenant 2.95 g (7.2 mmol) de 2,5-dibromo-3,4-dihexylthiophène et 287 mg de $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ en solution dans 200 ml de diéthyléther. La réaction est maintenue aux reflux pendant 24h, puis, gardée à la température de la pièce pendant 48h supplémentaires. La réaction est alors stoppée en ajoutant de l'eau distillée. La phase aqueuse est lavée avec de l'éther et la phase organique avec de l'eau acidifiée. Enfin, les phases organiques sont réunies et séchées sur MgSO_4 . Le produit brut été purifié par chromatographie sur gel de silice avec l'hexane comme éluant. Le produit récupéré a été ensuite recristallisé dans l'éthanol. On obtient un solide orange avec un rendement de 48%. Point de fusion: 76-77°C.

RMN ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm): 0.92 (6H,t), 1.35 (12H, m), 1.50 (4H,m), 2.70 (4H, t), 7.01 (4H, m), 7.11 (2H, m), 7.18 (4H, m).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm):14.03, 22.58, 28.20, 29.54, 30.59, 31.44, 123.57,

123.93, 124.39, 126.29, 127.80, 129.72, 135.07, 137.02, 137.12, 140.29.

3'',4''-Dihexyl-5,5''''-dicarboxyl-2,2';5',2'';5'',2'''';5''',2'''''-pentathiophène

Nous avons suivi la même procédure que pour le 3',4''-didécyl-5,5''''-dicarboxyl-2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophène. Un solide orange est recueilli avec un rendement de 90%. Point de fusion: 260-263°C

RMN ¹H (300MHz, THF-d₈, ppm): 0.85 (6H, t), 1.40 (12H, m), 1.6 (4H, m), 2.7 (4H, t), 7.11 (2H, d), 7.22 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.60 (2H, d), 10.9 (2H,s)

RMN ¹³C (75 MHz, THF-d₈, ppm): 17.04, 26.14, 33.04, 34.09, 35.05, 127.42, 129.07, 130.40, 133.38, 136.60, 137.36, 139.78, 139.80, 144.23, 146.46, 165.47.

3'',4''-Dihexyl-5,5''''-dichlorodicarbonyl-2,2';5',2'';5'',2'''';5''',2'''''-pentathiophène

Nous avons suivi la même procédure de synthèse que pour le 3',4''-didécyl-5,5''''-dichlorodicarbonyl 2,2';5',2'';5'',2''''-quaterthiophène et nous avons obtenu un solide rouge-bordeaux avec un rendement de 95%. Et un point de fusion de 92-93°C.

Analyse élémentaire calculée: C%: 57.88, H %: 4.85

Analyse élémentaire trouvée: C%: 57.91, H %:5.12

RMN ¹H (300MHz, CDCl₃, ppm): 0.85 (6H, m), 1.35 (12H, m), 1.6 (4H, m), 2.75 (4H, t), 7.11 (2H, d), 7.22 (2H, d), 7.32 (2H, d), 7.8 (2H, d).

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): 13.96, 22.47, 28.16, 29.44, 30.37, 31.33, 124.07, 126.73, 126.78, 129.74, 134.01, 134.74, 138.26, 138.86, 141.31, 149.08, 158.93.

4',3''-dibromo-3''',4''''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2''''''-sexithiophène:

Dans un tricol sous atmosphère inerte, on introduit 0.2g (8 mmol) de magnésium et 20 ml de diéthylother. Ensuite, 1.93 g (7.9 mmol) de 5-bromo-2,2'-bithiophène dissouts 15 ml de diéthyl éther sont ajoutés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition. Le mélange réactionnel est agité jusqu'à ce que tout le magnésium ait disparu. Le réactif de Grignard est ensuite transféré dans un tricol contenant 1.5g (1.96 mmol) de 4,4'-didécyl-3,5,3',5'-tétrabromo-2,2'-bithiophène, 70 mg de PdCl₂(dppf) et 30ml de diéthyl éther. La réaction est portée aux reflux pendant 72h et stoppée avec de l'eau distillée. La phase aqueuse est extraite avec de l'éther tandis que les phases organiques sont lavées à l'eau acidifiée. Ensuite, les phases organiques sont réunies et séchées avec MgSO₄. Le produit brut est chromaographié sur gel de silice avec l'hexane comme éluant. Après évaporation, un solide orange-brun est obtenu avec un rendement de 49%. Le point de fusion est de 71°C-72°C.

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, ppm):0.90 (6H, t), 1.32 (28H, m), 1.60 (4H, m), 2.80 (4H, t), 7.05 (2H, s), 7.10 (2H, d), 7.15(2H, d), 7.23(2H, d), 7.26 (2H, d).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm):14.09, 22.70, 29.32, 29.37, 29.46, 29.54, 29.61, 29.63, 30.46, 31.91, 116.36, 123.90, 123.96, 124.72, 127.11, 127.40, 127.84, 132.25, 133.69, 136.72, 138.20, 138.69.

3'',4''''-didécyl-2,2';5',2'';5'',2''';5''',2'''';5''''',2''''''-sexithiophène:

La débromation de ce composé s'effectue de la même façon que pour la débromation du

4',3'-dibromo-3',4"-didécyl-2,2';5',2";5",2""-quaterthiophène. On obtient un solide rouge-orange. Le rendement de la réaction est de 90%, le point de fusion est de 66-67°C.

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, ppm): 0.89 (6H, t), 1.32 (28H, m), 1.60 (4H, m), 2.70 (4H, t), 7.00(2H,s), 7.04 (4H, m), 7.14 (2H, d), 7.23(2H, dd), 7.26 (2H, dd).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm): 14.13, 22.61, 29.26, 29.48, 29.36, 29.50, 29.54, 29.62, 31.83, 123.57, 123.93, 124.39, 126.18, 126.46, 127.78, 129.36, 134.75, 134.80, 136.98, 137.01, 140.42.

3",4""-didécyl-5,5""-dicarboxyl-2,2';5',2";5",2"";5"";5"";5"";2""-sexithiophène

Nous avons procédé de la même façon que pour les dérivés acide des autres oligothiophène. Le produit obtenu est un solide rouge. Le rendement de la réaction est de 85%. Le point de fusion est de 190°C.

RMN ¹H (400MHz, THF-d₈, ppm): 0.89 (6H, t), 1.30 (28H, m), 1.70 (4H, m), 2.70 (4H, t), 7.15 (4H, d), 7.25 (2H, d), 7.35 (2H, d), 7.67 (2H, d).

RMN ¹³C (100 MHz, THF-d₈, ppm): 14.09, 23.21, 25.50, 29.95, 30.07, 30.20, 30.24, 30.95, 32.52, 124.44, 126.13, 127.25, 127.46, 129.78, 133.71, 134.37, 135.67, 136.73, 136.76, 141.64, 143.49, 162.55

3",4""-didécyl-5,5""-dichlorodcarbonyl-2,2';5',2";5",2"";5"";5"";5"";2""-sexithiophène

Ce composé a été obtenu de la même façon que les autres dérivés chlorures d'acide. Le

solide obtenu est de couleur rouge foncé et le rendement de la réaction est de 50%.

Le point de fusion est de 98°C.

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃, ppm):0.90 (6H, t), 1.30 (28H, m), 1.60 (4H, m), 2.70 (4H, t), 7.02 (2H, m), 7.10 (2H, d), 7.20(2H, d), 7.38(2H, m), 7.90 (2H, d).

RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, ppm):14.03, 22.60, 29.26, 29.35, 29.46, 29.50, 29.54, 30.21, 31.82, 124.03, 126.44, 126.65, 126.84, 128.91, 133.94, 134.50, 135.30, 138.36, 138.89, 141.45, 149.17, 158.93.

Poly(1,10-decane-4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène-5,5'-dicarboxylate):

Dans un tube en verre, 0.1665g (0.3 mmol) de 4,4'-didécyl-2,2'-bithiophène-5,5'-dichlorodicarbonyle ont été ajoutés à 0.0507g (0.3 mmol) de 1,10-décanediol. Le mélange a été porté à une température de 95°C pendant deux heures. La température a ensuite été progressivement augmentée jusqu'à 160°C pendant que le tube était placé sous pression réduite afin d'éliminer les traces d'acide chlorhydrique. Le produit obtenu a été lavé à l'acétone et placé dans l'étuve à vide pendant 24h.

Tous les autres polymères ont été préparés de la même façon en utilisant de l'hexaéthylèneglycol ou du 1,6-hexanediol.

Le rendement des réactions de polycondensation est d'environ 85%.