

Semiconducteurs Organiques à Caractère Cristal Liquide pour des Applications Electroniques : Alignement par Confinement dans des Matrices Nano-Poreuses

Dimitri IVANOV (Collaborations: H. HAIDARA, Pr. T. HEISER INESS, Strasbourg)

LRC 7228 - CNRS, Mulhouse

Les objectifs de ce projet consistent à étudier la structure et l'alignement des nouveaux cristaux liquides semiconducteurs, à savoir les oligothiophènes α,ω -substitués (Fig. 1) et les phthalocyanines possédant des chaînes latérales branchées (Fig. 2). Les deux familles de molécules présentent un potentiel important pour la fabrication des cellules photovoltaïques¹⁻⁵.

Situation du sujet dans le contexte national et international :

L'électronique organique constitue une alternative intéressante en complément de la filière silicium. La facilité de mise en oeuvre des couches minces organiques laisse espérer un coût de production défiant toute concurrence. Par exemple, pour des cellules solaires, le procédé étant effectué entièrement à basse température (inférieure à 150°C), le choix du substrat se trouve élargi. En particulier, l'utilisation de substrats flexibles, capables de recouvrir une surface accidentée, devient envisageable et donne lieu à une ouverture en termes de conception architecturale. Le développement de cellules photovoltaïques organiques efficaces passe par un contrôle de la morphologie et de l'alignement à l'échelle nanométrique du film organique et par un choix approprié des composants moléculaires en termes de propriétés électrochimiques et de spectre d'absorption.

Les deux familles de molécules sélectionnées pour cette étude peuvent former des structures hautement organisées par l'auto-assemblage dans des phases smectiques et colonnaires, respectivement. Elles possèdent des propriétés de conduction très intéressantes à l'état dopé. Par exemple, les études sur les oligothiophènes sans substituants en position β sont pratiquement irréalisables sur des molécules plus longues qu'un octamère, ce qui est dû à leur solubilité très faible dans des solvants organiques. L'utilisation des oligothiophènes dont les cycles terminaux sont modifiés par des chaînes alkyles branchées (Fig. 1) permet de palier à cet inconvénient et d'atteindre la solubilité suffisante. Les phthalocyanines sont connus pour leurs coefficients d'absorption optiques élevés et leurs fortes interactions π - π . Un couplage fort entre les électrons π renforce le transfert de charge intermoléculaire et permet d'atteindre des mobilités de charge importantes.

Néanmoins, la conductivité dans des phases cristaux liquides n'est pas isotrope et dépend fortement de la texture et de l'alignement de ces phases. Par exemple, pour des cellules solaires il est crucial d'avoir la conductivité dans la direction perpendiculaire par rapport à la surface du film, ce qui est équivalent à l'orientation homéotrope pour des phases colonnaires. Précédemment, nous avons démontré la possibilité d'obtenir cette orientation colonnaires sur des surfaces modifiées par frottement du PTFE⁵. L'utilisation de telles surfaces en tant qu'électrodes reste cependant difficile à réaliser en pratique. Dans le cadre de cette étude, l'alignement des phases cristaux liquides sera induit par le confinement des molécules dans des pores nanométriques organisés (Fig. 3).

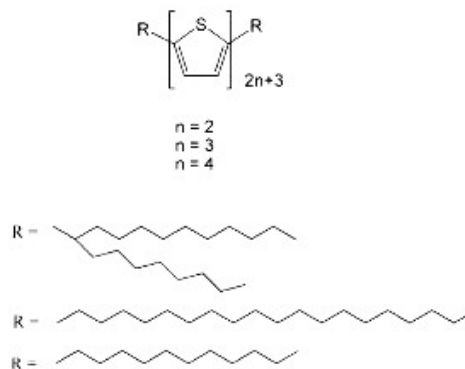


Fig.1. Structure chimique des nouveaux oligothiophènes α,ω -substitués.

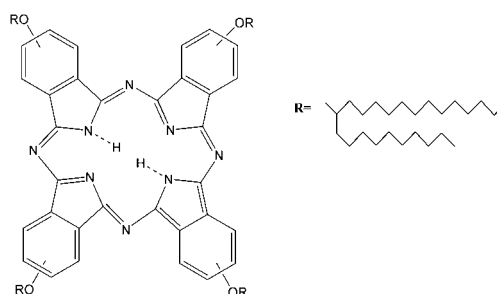


Fig.2. Structure chimique d'un cristal liquide colonnaire à base de phthalocyanine.

Programme de travail pour les 3 années

Les nouveaux cristaux liquides semiconducteurs sont synthétisés dans le laboratoire du Prof. U. Ziener (Université d'Ulm, Allemagne). Les substrats nano-poreuses sont disponibles dans le commerce.

- L'équipe « Structure et Transitions de Phase » du LRC dirigée par D. IVANOV prendra en charge l'analyse de la structure et de l'alignement des phases cristaux liquides dans des pores nanométriques. Cette étude sera réalisée principalement par les techniques de diffusion de rayons-X aux petits et aux grands angles en utilisant la machine SAXS/WAXS acquise avec un soutien de la Région-Alsace et sur les gros instruments (synchrotrons).

- L'équipe « Mouillage Auto-Assemblage » dirigé par H. HAIDARA sera chargée de modifier chimiquement les parois des nanopores en oxyde d'aluminium afin d'assurer la bonne orientation des molécules. Par exemple, il est probable que l'orientation homéotrope des colonnes sera réalisée seulement dans des pores dont les murs sont rendus hydrophobes, ce qui assurera leur compatibilité avec les chaînes alkyles latérales.

Le contrôle de la structure et de l'alignement à plusieurs échelles nécessitera d'ajuster la fonctionnalisation de surface des parois (structure, énergie de surface).

- Les propriétés de conduction, par exemple la mobilité des charges seront mesurées en collaboration avec le groupe du Prof. T. HEISER (INESS, Strasbourg).

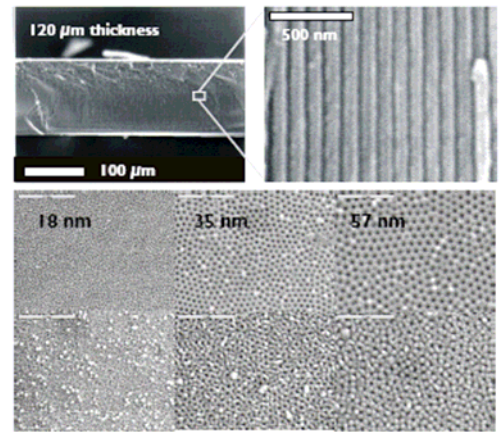


Fig.3. Membranes nano-poreuses qui seront utilisées pour aligner les phases cristal liquides.

Résultats attendus

Le confinement géométrique dans des matrices nano-poreuses avec des pores organisés permettra d'induire l'orientation des phases cristaux liquides et d'obtenir des structures hautement orientées et sans défauts. La dépendance de la structure des phases en fonction du diamètre des pores sera explorée. La combinaison des mesures structurales et celles de la mobilité de charges permettra de comprendre les mécanismes des transitions de phases sous confinement et de fabriquer en perspective des cellules photovoltaïques ayant un rendement plus important.

Références

1. Ponomarenko S.A., et al. *Polymer Science, Ser. C*, **2001**, 43, 1.
2. Kirchmeyer S., et al. *KunstStoff Trends*, **2005**, 5, 64.
3. Ponomarenko S.A., et al. *Polymer Science, Ser. A*, **1994**, 36, 896.
4. Ivanov D.A., et al. *Chemistry- A European Journal*, **2005**, 11, 3349.
5. Ivanov D.A., et al. *Advanced Materials*, **2007**, 19, 815.