Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques

Sylvain Chambon

▶ **To cite this version:**

Sylvain Chambon. Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques. Chimie analytique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006. Français. NNT : 2006CLF21719 . tel-00713781

HAL Id: tel-00713781
https://theses.hal.science/tel-00713781

Submitted on 2 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'Ordre : D.U. 1719

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

(U.F.R. de recherche scientifique et technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 517

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Chimie-physique

Par

Sylvain CHAMBON

Ingénieur I.N.S.A. – Science et Génie des Matériaux
Diplômé d'Etudes Approfondies

Etude du vieillissement de cellules solaires photovoltaïques plastiques

Soutenue publiquement le 13 Décembre 2006, devant la commission d'examen

Président :	Pierre HENRARD
Rapporteurs :	Jean-Pierre FOUASSIER
	Jean-Pierre TRAVERS
Examinateurs :	Muriel FIRON
	Jean-Luc GARDETTE
	Laurence LUTSEN
	Agnès RIVATON

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être membre de mon jury. Je souhaiterais ainsi adresser des remerciements particuliers à Jean-Pierre Fouassier, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieur de Chimie de Mulhouse, et Jean-Pierre Travers, Directeur de Recherche au CEA, pour avoir bien voulu examiner mon mémoire et pour m'avoir fait l'honneur d'en être les rapporteurs auprès de l'Université. Je tiens aussi à remercier Pierre Henrard, Professeur à l'Université Blaise Pascal, qui a accepté de prendre la présidence de ce jury de thèse et Laurence Lutsen, Chercheur à l'Université de Hasselt, qui, en plus du rôle d'examinateur qu'elle a joué, a participé à maintes discussions scientifiques et ainsi contribué au développement de ce travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand (LPMM - UMR CNRS 6505). Je tiens donc particulièrement à remercier Claire Richard, Directrice de l'unité, pour m'avoir accueilli dans sa structure.

Cette thèse a été initiée par un laboratoire du Commissariat à l'Energie Atomique, le Laboratoire des Composants et Cellules (L2C) devenu le Laboratoire Composants Solaires (LCS) de l'Institut National pour l'Energie Solaire (INES), et une partie du travail a été effectuée dans ses murs. Je souhaiterais, de ce fait, remercier les personnes qui se sont succédées à la direction pour la confiance qui m'a été accordée : Gilles Vériot, Florence Fusalba et Jean-Paul Garandet.

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Jean-Luc Gardette, Professeur à l'Université Blaise Pascal, et Muriel Firon, Chercheur au CEA, pour avoir assuré l'encadrement de cette thèse. Je souhaiterais leur exprimer toute ma gratitude pour l'aide, la disponibilité et l'intérêt dont ils ont fait preuve tout au long de ces trois années.

Mes plus chaleureux remerciements sont adressés à ma co-directrice de thèse Agnès Rivaton, Chargée de Recherche au CNRS, pour l'enthousiasme qu'elle a montré tout au long de ce travail, pour ses conseils avisés et éclairés ainsi que pour le suivi passionné du déroulement de cette étude.

Je tiens aussi à remercier, Lawrence Frezet et Guillaume Voyard pour leurs conseils techniques sur le fonctionnement des différents appareils, Alexandra Ter-Halle pour nos discussions scientifiques (et non-scientifiques) toujours passionnantes, ainsi que l'ensemble des membres du LPMM qui ont tous contribué, de près ou de loin, à ce travail. Je pense que ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans la chaleureuse (et néanmoins travailleuse) ambiance qui régnait au sein de la structure. Je voudrais donc remercier sincèrement tous ceux qui y ont contribuée, à savoir Solène « CdM-Girl », « Fisherman » Fred, Freddy « Kruger », Tonio « l'asticot », Matt « la menace », Pif et Hercule, les M & M's, Delphine, Pob « l'Eponge », Fatima, Micho, Brano, Catea, Radka, Namrata, Anne ainsi que tous ceux que je n'ai pas cité et qui m'en voudront sûrement.

Je voudrais aussi remercier les membres du Laboratoire Composants Solaires du CEA qui ont aussi apporté leur pierre à l'édifice. En particulier Stéphane Cros, pour les expériences en oxygène 18, Rémi de Bettignies, pour sa bonne humeur et ses connaissances dans le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques, ainsi que Noëlla Lemaître, Julia Lessant, Licinio Rocha, Carole Sentein, Sébastien Fantini, Paul Raimond, Jocelyne Leroy, et tous ceux que j'oublie forcément.

Enfin je tiens à remercier James Durrant, Professeur à L'Imperial College de Londres, de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que Brian O'Regan pour leur aide précieuse lors des expériences de spectrophotométrie résolue dans le temps.

« Ardecho, Ardecho, merveillous païs,

sas pas vis l'Ardecho, n'as jamais rein vis..... »

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1) LES VIEILLISSEMENT DANS LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES ORGANIQUES 4

A) LES DIODES ELECTROLUMINESCENTES ORGANIQUES (OLED) 4

B) LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES 5

2) MATERIAUX ETUDIES 7

A) LES POLY-(PHENYLENE VINYLENE) (PPV) 7

B) LE C_{60} ET SON DERIVE LE PCBM 9

3) LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES 10

A) MECANISME GENERAL 10

i) Photo-oxydation 10

ii) Cas particulier du vieillissement en absence d'oxygène 11

B) DEGRADATION DES POLYETHERS 12

C) PHOTO-OXYDATION DU MDMO-PPV 15

i) L'oxygène singulet comme réactif intermédiaire dans le mécanisme de photodégradation d'un polymère électroluminescent. 16

ii) Mécanisme de photo-oxydation mettant en jeu l'oxygène singulet 18

iii) L'oxygène singulet, voie principale de dégradation ? 20

iv) Bilan 22

D) PHOTOCHIMIE DES ARYL-O-X 23

E) PHOTOCHIMIE DES CETONES 23

4) VIEILLISSEMENT DU FULLERENE ET DE SES DERIVES 24

A) LE C_{60} : UN PIEGE A RADICAUX 24

B) LE C_{60} : UN SENSIBILISATEUR D'OXYGENE SINGULET 26

C) DEGRADATION DU C_{60} 26

i) Addition radicalaire 26

ii) Photo- et thermo- oxydation 27

iii) Bilan sur la dégradation de C_{60} 30

5) MELANGE DONNEUR-ACCEPTEUR 31

A) DEGRADATION DU MELANGE POLYMERE CONJUGUE / C_{60} 31

B) INFLUENCES DES DEFAUTS SUR LES PROPRIETES OPTO-ELECTRONIQUES 32

6) CONCLUSION 33

CHAPITRE II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) PREPARATION DES ECHANTILLONS 35

A) DEPOTS PAR CENTRIFUGATION 35

B) DEPOTS EN BOITE A GANT (BAG) 37

2) METHODE DE VIEILLISSEMENT 38

A) PHOTOVIEILLISSEMENT ARTIFICIEL ACCELERE 38

i) Enceinte SEPAP 12-24 38

ii) Enceinte de vieillissement SUNTEST 39

iii) Vieillissement AM 1.5 – 1000 W/m² 40

iv) Enceinte de vieillissement sous $^{18}O_2$ 41

B) VIEILLISSEMENT THERMIQUE 44

3) METHODE D'ANALYSE 45

A) METHODES SPECTROSCOPIQUES 45

i) Spectrophotométrie infrarouge 45
ii) Spectrophotométrie UV-visible 46
iii) Spectroscopie de fluorescence 47
iv) Spectrophotométrie résolue dans en temps 47
B) METHODES DE DERIVATION CHIMIQUES 49
i) Traitement par tétrafluorure de soufre (SF_4) 50
ii) Traitement par l'ammoniac (NH_3) 51
C) TRAITEMENTS PHYSIQUES 52
i) Thermolyse sous vide 52
ii) Irradiation sous vide (photolyse) 52
iii) Extraction des produits de faible masse molaire 53
D) ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE 53

CHAPITRE III :

VIEILLISSEMENT D'UN POLYMERE CONJUGUE DONNEUR: MDMO-PPV

1) CARACTERISATION DU MDMO-PPV A L'ETAT INITIAL 55

2) DEGRADATION DU MDMO-PPV EN MILIEU OXYGENE 59

A) PHOTO-OXYDATION 59
i) Evolution du spectre IR 59
ii) Irradiation sous oxygène 18 62
iii) Evolution du spectre UV-visible 63
iv) Etude cinétique du vieillissement 63
v) Profil d'oxydation 65
vi) Influence du mode de synthèse 68
vii) Influence de la pression d'oxygène 70
B) THERMO-OXYDATION DU MDMO-PPV 73
i) Evolution du spectre IR 73
ii) Etude cinétique – comparaison avec la photo-oxydation 75
C) IDENTIFICATION DES PHOTO-PRODUITS 78
i) Traitement NH_3 78

ii) Traitement SF_4 79
iii) Traitement Méthanol 82
iv) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) 84
v) Bilan sur les traitements 85
vi) Traitements physiques post-oxydation 86
D) MECANISME DE DEGRADATION 89
i) Oxydation des fonctions éthers 90
ii) Saturation des doubles liaisons 92

3) INTERMEDIAIRES REACTIONNELS 95

A) ETATS EXCITES DU MDMO-PPV 95
i) Etat singulet – rôle du PCBM 95
ii) Etat triplet – rôle du DABCO 97
B) SENSIBILISATION 100
i) Production d'oxygène singulet – utilisation du Bleu de Méthylène 100
ii) Production $O_2^{\bullet-}$ 101
C) DETECTION D'ESPECES TRANSITOIRES 104
i) Influence de l'atmosphère d'analyse sur la formation des transients 105
ii) Influence du vieillissement du polymère sur la formation des transients 106
D) BILAN 108

4) DEGRADATION DU MDMO-PPV EN ABSENCE D'OXYGENE 109

A) EVOLUTION DES SPECTRES IR ET UV-VISIBLE 109
B) MECANISME DE DEGRADATION 112
C) EVOLUTION DU SPECTRE DE FLUORESCENCE 115

5) BILAN 117

CHAPITRE IV :

VIEILLISSEMENT DE MATERIAUX DONNEURS : OOCT-OPV5 ET PPV

1) DEGRADATION DE OOCT-OPV5 119

A) EVOLUTION DU SPECTRE IR EN PHOTO- ET EN THERMO- OXYDATION 119
B) IDENTIFICATION 122
i) Traitement NH_3 122
ii) Traitement SF_4 123
iii) Photolyse post- irradiation 124
C) BILAN – MECANISME 125

2) DEGRADATION DU PPV 126

A) PHOTO-OXYDATION 126
i) Spectre IR 126
ii) Spectres UV-visible et de Fluorescence 128
iii) Cinétique de dégradation du PPV 129
B) THERMO-OXYDATION 131
i) Spectre IR 131
ii) Spectre UV-visible 132
iii) Cinétique de dégradation 133
C) IDENTIFICATION 134
i) Traitement NH_3 134
ii) Traitement SF_4 135
iii) Bilan des traitements 136
D) MECANISME DE DEGRADATION EN MILIEU OXYGENE 137

3) BILAN 139

CHAPITRE V :

VIEILLISSEMENT DU MATERIAU ACCEPTEUR (PCBM) ET DE LA COUCHE ACTIVE MDMO-PPV:PCBM

1) DEGRADATION DU FULLERENE ET DE SON DERIVE 140

A) VIEILLISSEMENT OXYDATIF DU FULLERENE 141
i) Photo-oxydation 141

ii) Thermo-oxydation 144
iii) Identification des produits de dégradation 145
B) PHOTO-OXYDATION DU PCBM 148
i) Evolution des spectres IR et UV-visible 148
ii) Cinétique de dégradation 150
iii) Identification des produits de dégradation 152
iv) Mécanisme de dégradation du PCBM 154

2) DEGRADATION DU MELANGE MDMO-PPV:PCBM 155

A) PHOTO-OXYDATION 155
i) Evolution du spectre IR 155
ii) Cinétique de dégradation 157
iii) Identification des produits de dégradation 158
iv) Influence du PCBM 160
B) THERMO-OXYDATION 160
i) Vieillissement à 60°C 160
ii) Vieillissement à 100 et 150 °C 166
C) PHOTOLYSE 168
i) Evolution des spectres IR et UV-visible 168
ii) Influence du PCBM 171

3) CONCLUSION 172

CONCLUSION GENERALE **174**

REFERENCES **177**

Introduction générale

Depuis déjà plusieurs années se développe l'idée de devoir recourir aux énergies renouvelables pour faire face aux besoins énergétiques croissants, à l'appauvrissement des ressources fossiles et au souci de préservation de l'environnement. L'énergie solaire photovoltaïque fait partie de ces sources d'énergie promises à un bel avenir.

Les cellules solaires photovoltaïques communément utilisées sont élaborées à base de matériaux inorganiques, principalement du silicium massif. L'inconvénient majeur de ces dispositifs est leur coût de fabrication. Ainsi, pendant longtemps, la quantité d'énergie nécessaire à leur fabrication dépassait-elle celle qui pouvait être générée pendant toute leur durée de vie. Les progrès effectués ont permis d'arriver actuellement à un temps de « retour sur investissement » compris entre 3 et 7 ans pour des dispositifs en silicium cristallin.

C'est dans l'optique de rendre l'énergie photovoltaïque concurrentielle que s'inscrit la filière du solaire photovoltaïque organique. Les dispositifs à base de matériaux organiques présentent en effet de nombreux avantages au niveau de la réduction des coûts de fabrication. Ils sont également très intéressants du point de vue de leur mise en œuvre et pour les propriétés des systèmes obtenus, en particulier en terme de flexibilité.

Les rendements de conversion des cellules solaires organiques atteints aujourd'hui sur des surfaces centimétriques sont de l'ordre de 5%.[1] Malgré ces rendements acceptables, il reste un verrou technologique important à lever avant de pouvoir espérer une production industrielle pour des applications nomades dans un premier temps : l'amélioration de la durée de vie. On observe en effet au cours de l'utilisation de ces composants, une perte rapide des propriétés optoélectroniques en fonction des conditions d'utilisation : il a notamment été montré que la présence d'oxygène provoquait une rapide décroissance de l'efficacité photovoltaïque. Les composants doivent ainsi être protégés de l'atmosphère par un dispositif d'encapsulation approprié appelé couche passive.

Cependant, la cause majeure de perte des propriétés du composant est lié à l'utilisation même de la cellule puisque c'est la photosensibilité des matériaux organiques utilisés dans la couche dite active qui se révèle être le point faible. Le dispositif étant constitué d'empilement de matériaux organiques et métalliques en couches minces, les effets liés aux interfaces constituent également un problème important.

[1] Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506-083503

Ce travail de thèse a pour but l'étude des phénomènes mis en jeu au cours du vieillissement de matériaux très utilisés ces dernières années comme couche active de cellules solaires photovoltaïques organiques : un polymère conjugué de type *donneur*, le MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylenevinylene) et un matériau *accepteur*, le PCBM (methano-fullerene[6,6]-phenyl C_{61}-butyric acid methyl ester), dérivé du fullerène possédant un groupement fonctionnel.

Plusieurs études ont montré que le MDMO-PPV se dégradait très rapidement lorsqu'il était irradié sous atmosphère oxygénée. Cependant, les conséquences du vieillissement sous irradiation sur les modifications de la structure chimique du matériau n'ont pas été étudiées en détail et la nature des intermédiaires réactionnels mis en jeu n'a pas été clairement démontrée. De ce fait, aucun mécanisme complet de photovieillissement n'a pu être proposé.

La première partie de ce travail sera consacrée à l'étude du mécanisme de dégradation du polymère sous irradiation en atmosphère oxygénée. Nous nous baserons principalement sur l'analyse des modifications de structure des fonctions propres du polymère et sur l'identification des produits d'oxydation en comparant la thermo- et la photo-oxydation. L'ensemble des résultats devrait nous permettre de proposer un mécanisme de photo-oxydation du MDMO-PPV rendant compte de la formation des produits d'oxydation. Le problème de l'amorçage de la photo-oxydation sera aussi abordé. Cette étude devrait permettre de statuer sur l'intervention d'espèces transitoires (oxygène singulet, anion superoxyde, radical cation…) impliquées dans le processus de photo-oxydation. Le vieillissement du MDMO-PPV en absence d'oxygène sera également étudié.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du MDMO-PPV, deux substrats de structure chimique plus simple ont été étudiés : le PPV qui ne possède pas de substituant éther, et l'Ooct-OPV5, un oligomère à base de phénylène vinylène dont les fonctions chimiques sont différentes de celles du MDMO-PPV. L'évolution de la structure chimique ainsi que l'identification des produits d'oxydation formés dans ces deux substrats devrait permettre notamment de mieux identifier le rôle des fonctions éthers dans le mécanisme de photo oxydation du MDMO-PPV.

La dernière partie de ce travail porte sur l'influence du PCBM au cours du vieillissement dans les mélanges MDMO-PPV:PCBM. Le comportement du PCBM en couche mince sera tout d'abord étudié lorsqu'il est soumis au photo-vieillissement oxydatif et comparé à celui

du fullerène soumis aux mêmes conditions d'irradiation. Cette étude est nécessaire afin d'identifier les produits de dégradation du PCBM pour pouvoir suivre son évolution au cours du vieillissement dans un mélange avec du MDMO-PPV. La couche active (MDMO-PPV + PCBM) sera alors soumise à différents types de vieillissement : photo-oxydatif, thermo-oxydatif et photolytique (irradiation en absence d'oxygène). Ces différentes conditions de dégradation contribueront à éclaircir le rôle du matériau accepteur d'électron sur la vitesse de dégradation du polymère donneur.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

1) Les vieillissement dans les cellules photovoltaïques organiques

Bien que l'effet photovoltaïque ait été observé dans les matériaux semi-conducteurs organiques depuis plus de 30 ans, les premières cellules réalisées ne présentaient que de très faibles rendements de conversion (η), de l'ordre de 10^{-5} %. Le principe de fonctionnement de ce type de dispositif est décrit en annexe 1. En 1978, Merritt[1] prévoit cependant que les valeurs de η pourraient dépasser les 1% mais il faudra attendre 1986 et les travaux de Tang[2] pour que cette valeur soit atteinte expérimentalement, puis reproduite par la suite. [3] Une étape importante dans la fabrication de cellules photovoltaïques organiques efficaces a été franchie grâce au développement du concept d'hétérojonction en volume. Ce système est basé sur une combinaison appropriée d'un matériau de type *p* (donneur d'électron) et d'un matériau de type *n* (accepteur d'électron). Les premières cellules solaires de ce type ont été réalisées avec du MDMO-PPV (Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylenevinylene) mélangé avec des dérivés de fullerène. Un des premiers résultats encourageant a été publié par Shaheen et coll.[4] avec un rendement de 2,5% mesuré dans des conditions standard de test (STC). Sarifitci et coll.[5] ont obtenu 3,3% de rendement avec du MDMO-PPV mélangé à du [60]PCBM (methano-fullerene[6,6]-phenyl C_{61}-butyric acid methyl ester) et Hummelen et coll. 3% avec du MDMO-PPV mélangé avec du [70]PCBM.[6] Dernièrement, de très importants progrès ont été réalisés en atteignant notamment un rendement de l'ordre de 5% en utilisant du P3HT (poly(3-hexyl thiophene)) et du [60]PCBM.[7]

a) Les diodes électroluminescentes organiques (OLED)

De nombreux auteurs ont étudié le vieillissement de composants électroniques organiques pour tenter d'identifier les facteurs causant la perte des propriétés optoélectroniques. La dégradation de diodes électroluminescentes à base de MEH-PPV a été particulièrement étudiée. Scott et coll.[8] ont montré que l'oxydation de la matrice polymère provoquait la baisse du rendement de luminescence, ainsi que la diminution des propriétés de transport de charge du matériau et donc l'augmentation de l'impédance du système. Ces deux facteurs contribuent à la diminution du rendement de conversion en puissance. Cumpston et coll.[9] ont étudié l'évolution des propriétés électroniques de ce type d'OLED en fonction des conditions

d'utilisation, en particulier la concentration d'oxygène dans l'atmosphère. L'introduction d'air dans l'enceinte où se trouve la diode en fonctionnement modifie la résistance ohmique du composant. Celle-ci est plus importante lorsque le composant fonctionne sous air que lorsqu'il fonctionne sous vide. Les auteurs en ont conclu que l'oxygène, outre sa participation à la dégradation du polymère, agissait comme piège à électrons, augmentant ainsi la résistance ohmique du système.

Le comportement de différents dérivés de PPV après exposition à l'oxygène et à la lumière a été étudié.[10] Dans la première partie de leur étude, Janssen et coll. ont montré que les propriétés électroniques du composant (courant, lumière émise, rendement) étaient considérablement réduites après exposition. Il a été proposé que la diminution de l'intensité du courant était due à la réduction de la mobilité dans le matériau polymère dégradé. La diminution de la quantité de lumière émise a été attribuée à la présence de groupes carbonylés possédant une grande affinité électronique piégeant de cette façon les excitons. La seconde partie de l'étude avait pour but de comparer l'évolution des propriétés électriques au cours de la photo-oxydation en fonction du type de dérivé du PPV utilisé. Il a ainsi été mis en évidence que la substitution du cycle avait une influence importante, certains groupements provoquant plus rapidement la perte des propriétés du composant.

b) Les cellules photovoltaïques

Au cours des dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la dégradation des cellules solaires organiques.[11-13] A la lumière de ces études, il a été montré que de nombreux phénomènes participaient à la perte des propriétés fonctionnelles des cellules, aussi bien la dégradation du matériau actif que les problèmes à l'interface couche active – électrode. Par exemple, Krebs et coll.[12] ont montré que les espèces oxygénées formées au cours de l'irradiation provenaient de l'atmosphère, car l'oxygène pouvait diffuser au travers des différentes couches du composant. Ces espèces ont été détectées dans toute l'épaisseur de la couche active et en concentration plus importante au niveau de l'interface. Il a donc été suggéré que deux mécanismes principaux entraient en jeu dans le phénomène global d'oxydation de la cellule : le premier concernerait la photo-oxydation directe de la couche active et le second serait basé sur l'interaction entre l'électrode d'aluminium, le matériau polymère et l'oxygène provenant de l'atmosphère.

Ce type de cellules présente des performances intéressantes, mais l'expérience montre très clairement qu'elles sont loin d'être pérennes. La Figure 1 en est l'illustration : on y observe l'évolution du rendement de conversion (%) au cours du vieillissement photochimique en absence d'oxygène (irradiation en Boite à Gant). Après environ 100 h d'utilisation, le composant ne présente plus que 50% du rendement initial.

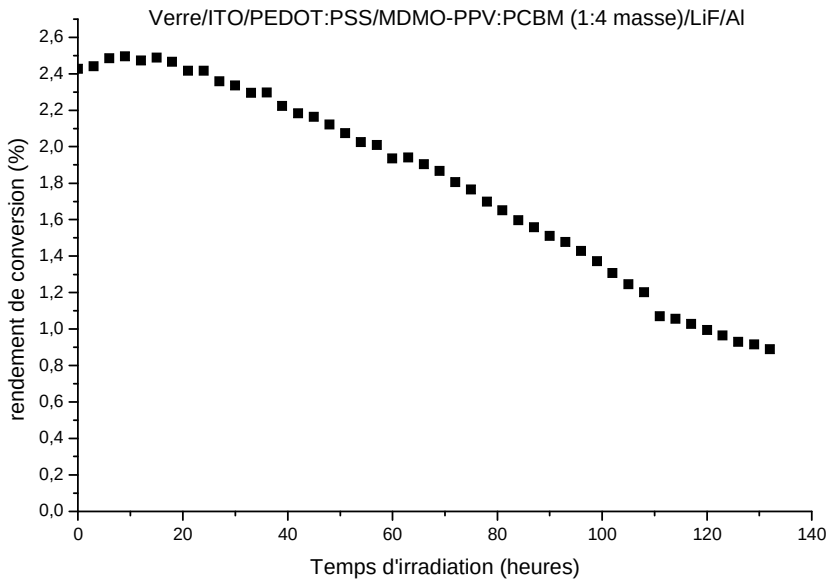


Figure 1 : Evolution du rendement de conversion photovoltaïque d'une cellule à base de MDMO-PPV:PCBM au cours de l'irradiation

Un effort important doit donc être consacré au point faible des cellules photovoltaïques organiques, leur durée de vie réduite et leur instabilité face au rayonnement UV-visible. Il convient d'ailleurs de noter que la dégradation peut provenir aussi bien du vieillissement thermique que du vieillissement photochimique. Les conditions d'utilisation du composant sont des paramètres importants et il a notamment été montré que la présence d'oxygène jouait un rôle prépondérant dans la dégradation de composants électroniques organiques[8, 9, 11, 12] et réduisait fortement leur durée de vie.[14-16]

Plusieurs facteurs peuvent contribuer à la perte des propriétés électroniques de la cellule solaire organique : modification de la morphologie de la couche active, problèmes aux interfaces des électrodes[10, 17] et bien évidemment la photo-dégradation de la couche organique.

Ce travail de thèse est consacré à ce dernier point et il se propose d'étudier le comportement des matériaux utilisés dans la couche active d'une cellule solaire de type MDMO-PPV:PCBM lorsqu'ils sont soumis au vieillissement. L'attention portera sur l'origine moléculaire de la dégradation. Les matériaux seront étudiés indépendamment ou sous forme de mélange. Les modifications de la structure chimique seront étudiées sous différentes conditions de vieillissement : thermique, photochimique en présence ou non d'oxygène.

2) Matériaux étudiés

a) Les poly-(phénylène vinylène) (PPV)

La famille des poly-(phénylène vinylène) est très large car, sur le motif de base formant la chaîne de la macromolécule, des substituants de tout type peuvent être ajoutés. Ceux-ci ont pour effet d'améliorer la solubilité du polymère. De plus, les groupements latéraux (donneurs ou attracteurs) influencent les propriétés optoélectroniques du matériau tels que le *gap optique*, le potentiel d'ionisation ou encore l'affinité électronique.[18, 19] Lors de ce travail de thèse trois matériaux ont été étudiés : deux polymères (PPV et MDMO-PPV) et un oligomère de phénylène vinylène (Ooct-OPV5 : « five ring *n*-octyloxy substituted phenylene vinylene »). Leur structure chimique est représentée sur le Schéma 1.

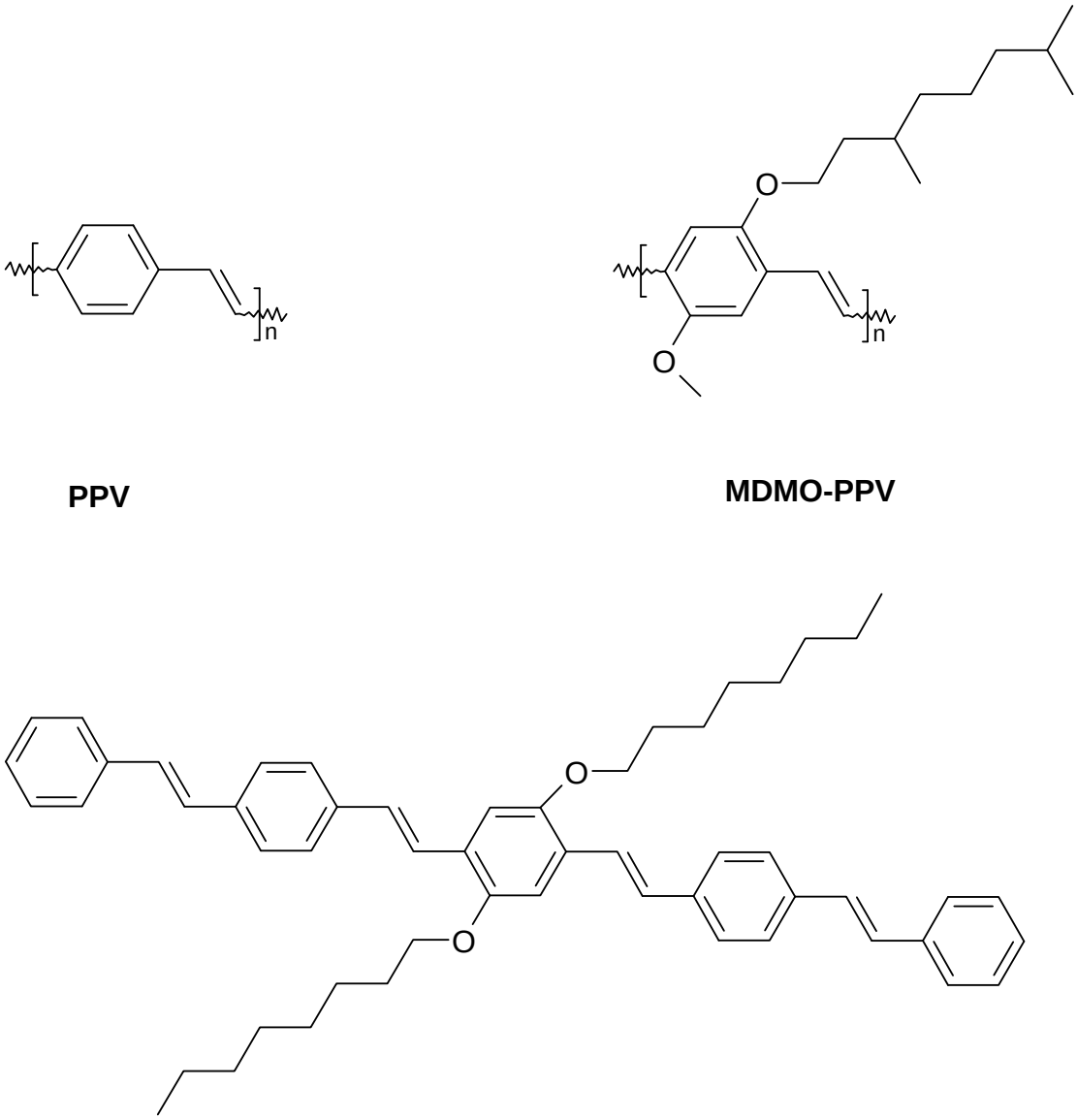


Schéma 1 : Structures chimiques du PPV, du MDMO-PPV et de l'Ooct-OPV5

Le PPV, polymère de la famille des poly-(phénylène vinylène), a la structure la plus simple avec pour motif de répétition un noyau aromatique conjugué avec une double liaison. Cette structure alternée de simples et de doubles liaisons permet aux électrons qui participent aux liaisons π d'être délocalisés tout au long de la chaîne macromoléculaire. Le PPV est insoluble et infusible.

Le Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-Phenylenevinylene] (MDMO-PPV ou OC_1C_{10}-PPV) est un polymère conjugué dont le cycle aromatique possède deux substituants

éther. Le premier, en ortho, est un méthoxyle, le second, en meta, est un groupe 3',7'-dimethyloctyloxyle. Lors de ce travail de recherche, des matériaux issus de deux synthèses différentes seront étudiés. Le premier MDMO-PPV, fourni par Aldrich, est synthétisé par la voie dite de « Gilch », par déshydrohalogénation d'un monomère dichlorométhylé. Cette méthode est l'une des plus simples, et consiste à faire réagir une base forte sur un dihalogénure de paraxylène.[20] Le second MDMO-PPV a été fourni par les laboratoires Imec (Diepenbeek, Belgique). Dans ce cas, le matériau a été synthétisé par la méthode dite « Sulfinyl » : la procédure consiste tout d'abord en la synthèse d'un polymère précuseur, puis d'une conversion thermique pour obtenir le polymère conjugué final (MDMO-PPV). Ce mode de synthèse a été décrit et publié par Lutsen et coll.[21, 22]. Par rapport au mode de synthèse « Gilch », cette méthode permet notamment un meilleur rendement de polymérisation, une meilleure solubilité et un meilleur contrôle de la structure moléculaire du polymère.[21]

L'Ooct-OPV5 est un oligomère possédant cinq motifs de répétition de type « phénylène vinylène ». Le noyau aromatique central est substitué en ortho et en méta par deux groupes octyloxy.

b) Le C_{60} et son dérivé le PCBM

Le fullerène (C_{60}) et le methano-fullerene[6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester (PCBM), un de ses dérivés, ont tous deux été étudiés au cours de ces travaux. Leurs structures moléculaires sont présentées sur le Schéma 2.

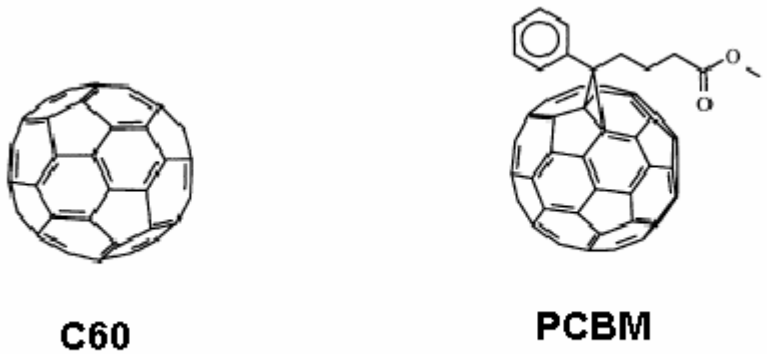


Schéma 2 : Structures chimiques du C_{60} et du PCBM

La fonctionnalisation du fullerène a pour but de lui conférer une meilleure solubilité.[23] De plus, comme cela a été reporté précédemment, il est nécessaire dans le cas des cellules de type hétérojonction en volume d'avoir un contrôle optimal de la morphologie de la couche. Le PCBM s'est révélé être un matériau accepteur efficace pour la conversion photovoltaïque dans le cas de cellules solaires à base de MDMO-PPV.[5]

3) Le vieillissement des polymères

a) Mécanisme général

i) Photo-oxydation

Les mécanismes de photo- et de thermo- oxydation ont fait l'objet de nombreuses études. Le schéma « standard » couramment admis des réactions d'oxydation en chaîne qui ont lieu au sein d'un polymère (PH) fait intervenir un processus radicalaire. Il peut être décrit par une suite de séquences mettant en jeu quatre étapes : amorçage, propagation, terminaison et ramification (Schéma 3).

La différence majeure entre vieillissements photochimique et thermique réside dans l'étape d'amorçage. La photo-oxydation requiert la présence d'espèces chromophores pour amorcer l'oxydation du polymère alors que la thermo-oxydation met en jeu l'instabilité des espèces thermiquement instables.

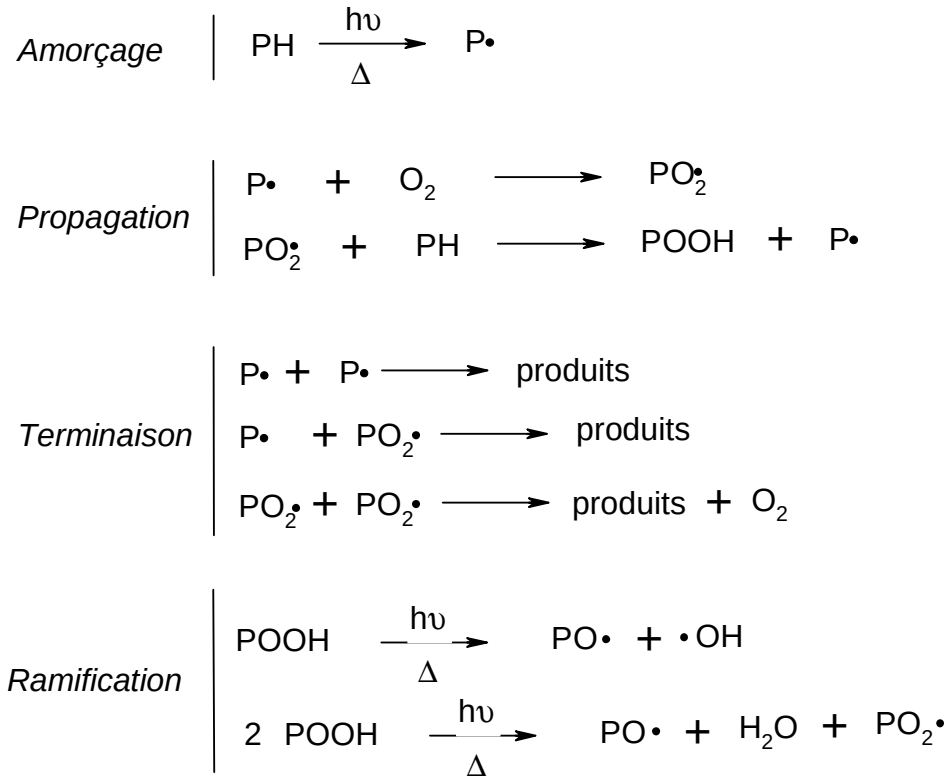


Schéma 3 : Mécanisme standard d'oxydation en chaîne

Une description plus détaillée du processus de réaction radicalaire est donnée en Annexe 2.

ii) Cas particulier du vieillissement en absence d'oxygène

Dans le cas particulier d'une irradiation en milieu désoxygéné, plusieurs types de réaction peuvent se produire entre le polymère et les radicaux formés dans l'étape d'amorçage. Celles-ci sont résumées par le Schéma 4.

- Les réactions de propagation (**1**). L'arrachement d'hydrogène fait partie de cette catégorie.
- Les réactions de recombinaison radicalaire (**2)**. Elles conduisent généralement à un phénomène de réticulation.
- Les réactions de dismutation (**3**). Elles consiste en la recombinaison de deux radicaux engendrant ainsi deux composés stable, l'un étant plus insaturé que l'autre.
- Les réactions d'addition (**4**). Dans ce cas, les radicaux s'additionnent sur des doubles liaisons, provoquant la saturation et la formation d'un nouveau radical.

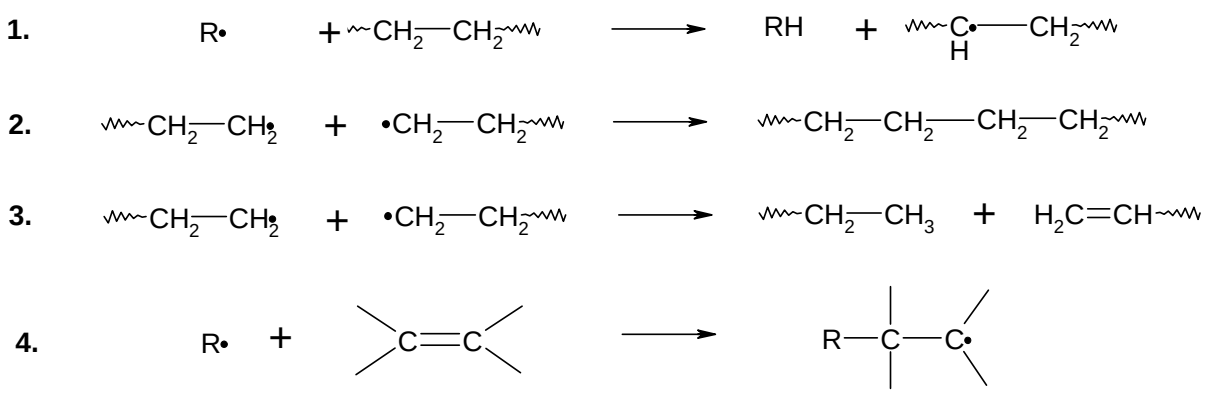


Schéma 4 : Voies de réaction des radicaux sur les polymères

b) Dégradation des polyéthers

La structure chimique du MDMO-PPV présente des groupements éthers le long de sa chaîne macromoléculaire. De nombreuses études ont montré que ce type de fonction était particulièrement oxydable. Ceci résulte de l'arrachement de l'hydrogène porté par le carbone en α de la fonction éther[24-27] qui, en présence d'une atmosphère oxygénée, conduit à la formation d'hydroperoxydes. Plusieurs raisons ont été évoquées pour expliquer la forte réactivité de ces sites avec les radicaux : effet électronique diminuant l'énergie d'activation de la réaction d'arrachement de l'hydrogène[28, 29] ou encore énergie de la liaison C – H en α de l'éther plus faible que celle de la liaison C – H dans l'hydrocarbure totalement carboné correspondant.[30, 31]

De manière générale, la présence d'un atome d'oxygène favorise l'arrachement d'un hydrogène porté par un carbone en α par un radical électrophile. A titre d'exemple, la réactivité relative d'un même radical est de 12,6 sur le carbone en α d'un oxygène, de 0,2 sur celui en β et de 1,4 sur le carbone en γ.[32-34]

Après l'arrachement de l'hydrogène, le processus de photo-oxydation se poursuit par la fixation d'oxygène et la formation d'un hydroperoxyde. Après décomposition de l'hydroperoxyde, le radical alcoxyle peut évoluer suivant trois différentes voies (Schéma 5) :

- La réaction en cage (**1**) conduisant à la formation d'un ester et au dégagement d'eau.
- La coupure en β (**2**) conduisant à la formation d'un formiate et d'un radical alkyle.

- L'arrachement d'hydrogène (**3**) conduisant à la formation d'un hémiacetal, composé instable, et d'un macroradical.

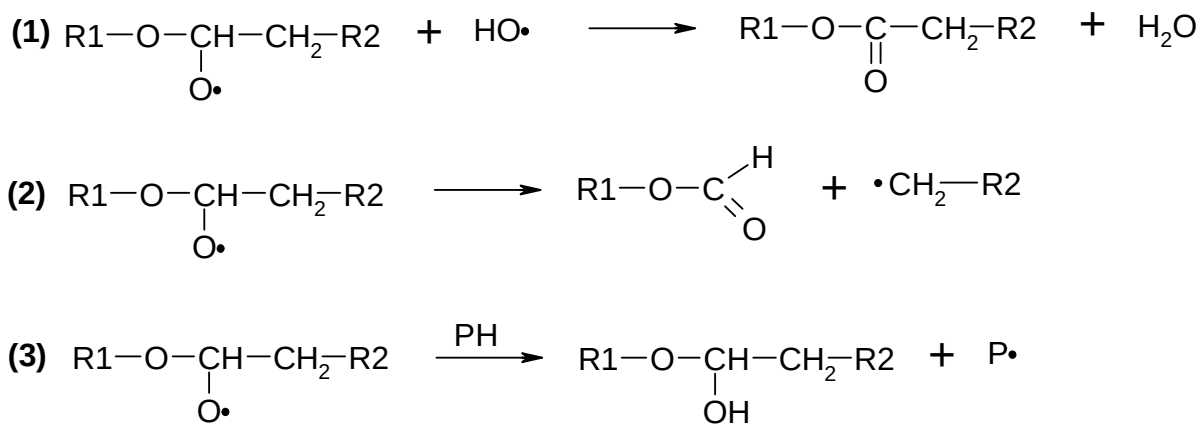


Schéma 5 : Différentes voies d'évolution possibles du radical alcoxyle

Les études menées sur la dégradation de matériaux macromoléculaires ont montré que le radical alcoxyle évoluait majoritairement vers la coupure en β. Gauvin et coll.[25, 26] ont étudié la photo-oxydation du poly-(tétra méthylène glycol) (PTMG) à l'état solide. Lors de la dégradation de ce polymère, une concentration stationnaire élevée d'hydroperoxydes, espèces instables thermiquement et photochimiquement, a été mise en évidence. Leur décomposition conduit principalement à la formation de formiates (70%) ainsi que d'esters et d'hémiacetals. Ces derniers, instables à 60°C, évoluent vers des alcools et des aldéhydes, s'oxydant en acides carboxyliques. Sur la base de ces résultats expérimentaux, un mécanisme de photo-oxydation a été proposé (Schéma 6).

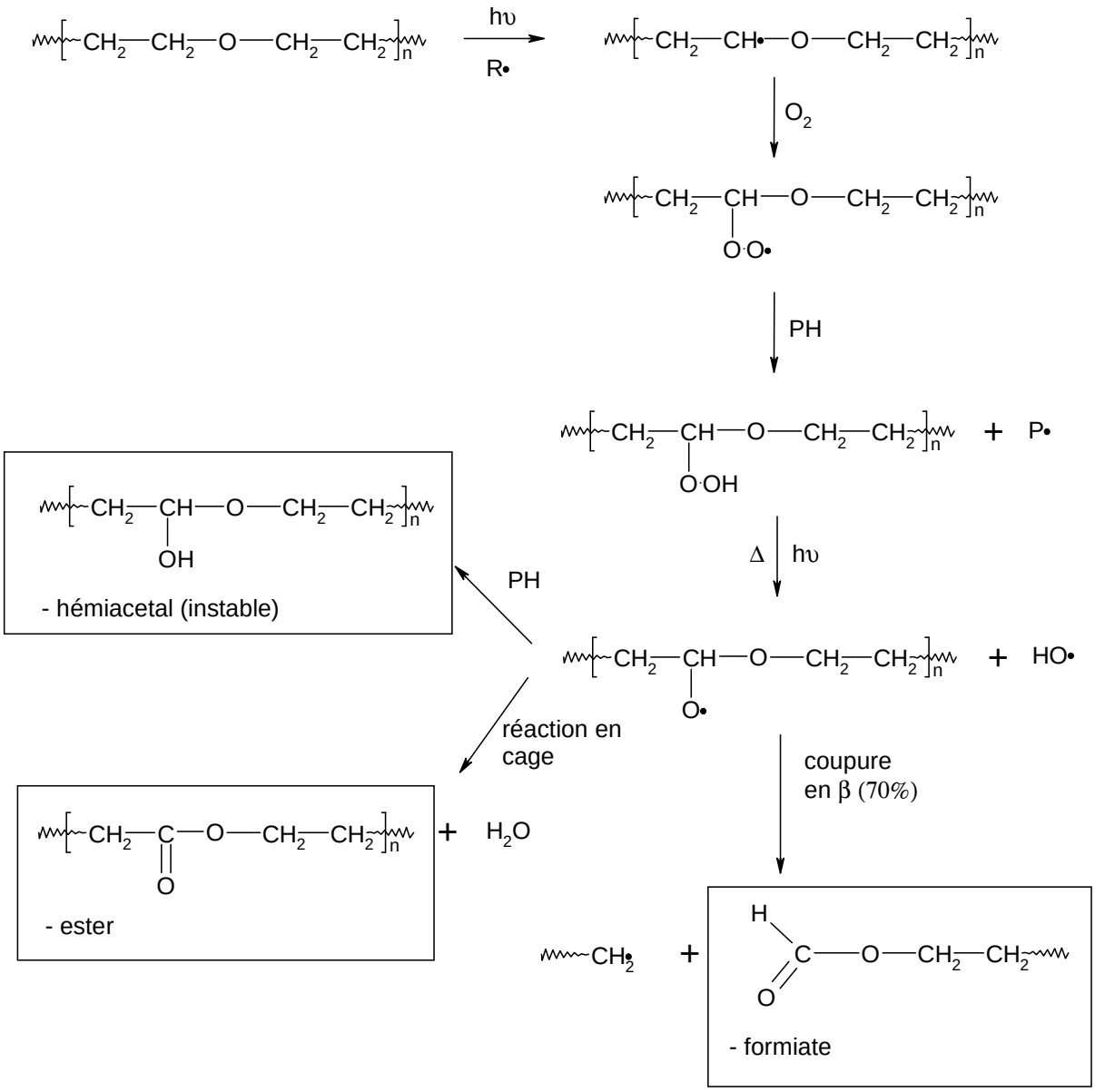


Schéma 6 : Mécanisme de photo-oxydation du PTMG, à 60°C, λ = 254 nm ou λ ≥ 300 nm

Les mécanismes de dégradation du poly-(éthylène oxyde) (PEO) et du poly-(éthylène glycol) ont de la même façon été largement étudiés. Citons notamment les travaux de Morlat et coll.[35, 36] sur la photo- et la thermo- oxydation de ces matériaux. De la même façon que dans le PTMG, il a été montré que l'hydroperoxydation du carbone en α de l'oxygène intervient. Après décomposition de l'hydroperoxyde, le radical alcoxyle évolue différemment que l'on soit en thermo- ou en photo- oxydation. En effet, dans le cas du vieillissement photochimique, le produit majoritairement formé est le formiate issu de la coupure en β. Le vieillissement thermique conduit à une formation plus importante d'ester, la réaction en cage

est donc favorisée dans ce cas. Le Schéma 7 illustre les différentes voies de dégradation possibles pour le PEO.

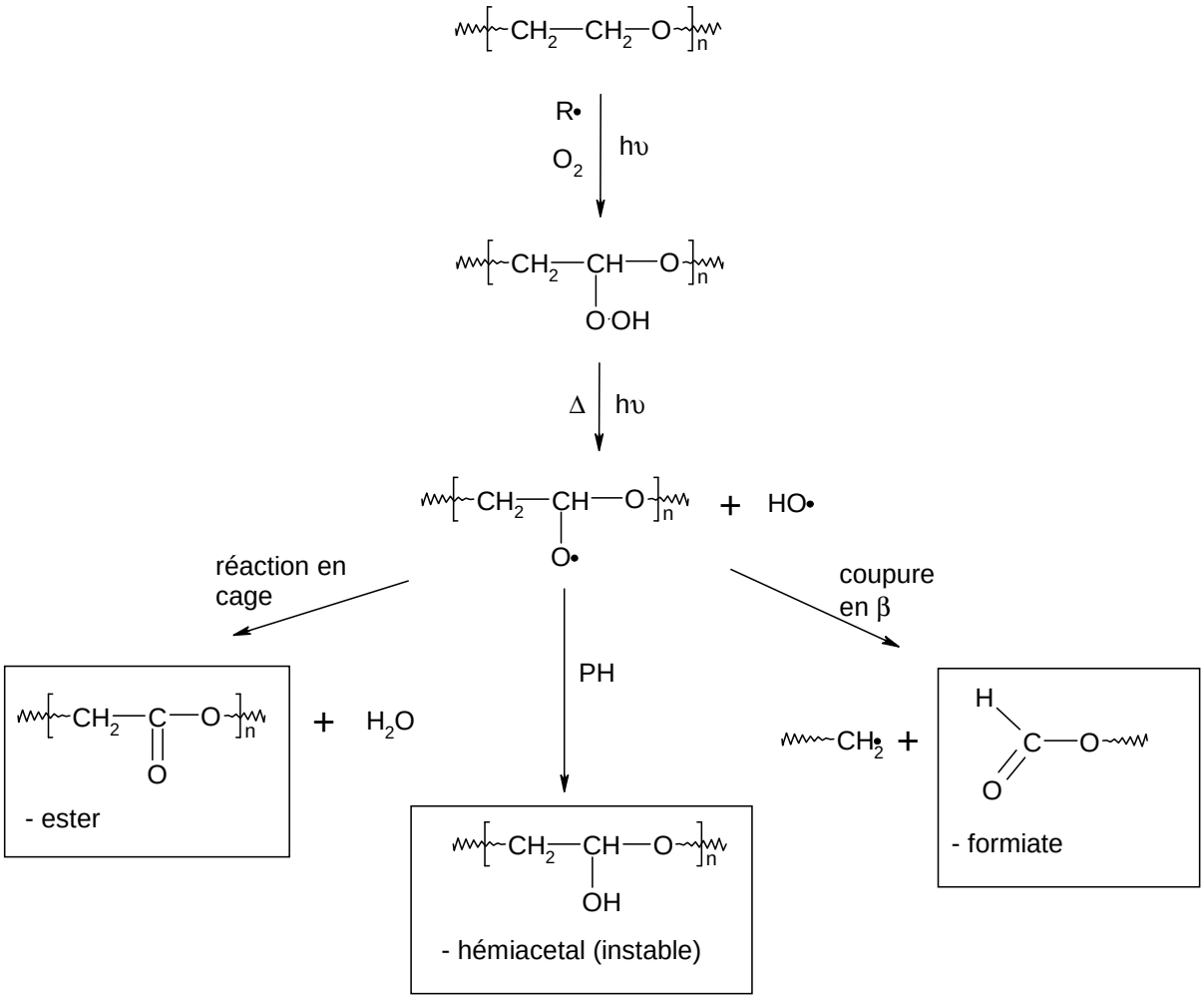


Schéma 7 : Mécanisme de photo- et thermo- oxydation du PEO

Posada et coll.[24, 27] ont travaillé sur la photo-oxydation du poly-(vinyl éthyl éther) (PVE) et du poly-(vinyl isobutyl éther) (PVI), polyéthers à groupes éthers "pendants". Leurs travaux ont révélé la formation de photo-produits de faible masse molaire susceptibles de migrer hors de la matrice irradiée au cours du photo-vieillissement.

c) Photo-oxydation du MDMO-PPV

Lors du photo-vieillissement des PPV en présence d'oxygène, l'un des effets les plus notables est la décroissance de l'absorption dans le domaine visible qui correspond à la perte de la conjugaison du polymère. De nombreuses équipes ont étudié ce phénomène et ont

essayé de mettre en place un mécanisme rendant compte de façon générale de la perte de la conjugaison ou plus simplement des doubles liaisons. Ainsi dans le cas d'élastomères diéniques, des mécanismes de photo-oxydation permettant d'interpréter la disparition la double liaison ont été proposés. Ces derniers font intervenir l'hydrogène se trouvant sur le carbone en α de la double liaison.[37-40] Dans le cas des PPV, il n'y a pas d'hydrogène sur le carbone en α de la double liaison. Il était donc nécessaire de trouver une autre voie permettant d'expliquer la disparition de la fonction vinylène sous irradiation. Plusieurs auteurs ont proposé l'intervention de l'oxygène singulet ($^1O_2$).[41] Cet état excité de la molécule de dioxygène peut être peuplé par transfert d'énergie à l'oxygène à l'état fondamental à partir de l'état triplet de sensibilisateurs. L'oxygène singulet peut réagir sur les cycles conjuguées ou sur les doubles liaisons pour former des endoperoxydes. Ce mécanisme d'oxydation concertée a permis à plusieurs auteurs d'expliquer la disparition de la double liaison dans le cas du PPV.

Mais, comme nous le détaillerons par la suite, l'intervention de l'oxygène singulet dans le processus de saturation des liaisons vinylène du MDMO-PPV a été plus récemment remis en cause.

i) L'oxygène singulet comme réactif intermédiaire dans le mécanisme de photodégradation d'un polymère électroluminescent.

Scurlock et coll.[41] ont essayé de mettre en évidence la production d'oxygène singulet lors de l'excitation photonique d'un dérivé du PPV. Le polymère, le poly[2,5-bis(cholestanoxy)-1,4-phenylene vinylene] (BCHA-PPV), a été étudié en solution et sous forme de film solide. Ce polymère fait partie de la famille des poly-(phénylène vinylène) (PPV), il possède donc un squelette de base composé d'un cycle aromatique conjugué avec une double liaison. Cependant les substitutions sur le cycle aromatique sont différentes de celles du MDMO-PPV. Il s'agit toujours de deux substituants éthers en ortho et meta, mais de taille et de masse plus importantes.

- <u>Etude en « phase liquide »</u>

La première étape de cette étude a été la mise en évidence de l'état triplet du polymère sous irradiation. L'acquisition du spectre d'absorption des transients du polymère a donc été réalisée. Un maximum d'absorption a observé à 830 nm. Dans le cas d'une solution désoxygénée, la durée de vie τ_0 du transient a été mesurée à 150 μs alors que dans le cas

d'une solution oxygénée, la durée de vie est de 455 ns. Connaissant la concentration d'oxygène dissous dans le solvant, le taux de piégeage du transient par l'oxygène a pu être déterminé. La valeur trouvée, $(1,6 \pm 0,2)\times10^{9}$ $M^{-1}s^{-1}$, est caractéristique du piégeage de l'état triplet de molécules organiques par l'oxygène à l'état fondamental.

Après avoir mis en évidence l'état triplet du BCHA-PPV et le rôle de l'oxygène dans sa désexcitation, la seconde étape a eu pour but de détecter la formation de $^1O_2$. Pour y parvenir, la phosphorescence de cette espèce transitoire a été recherchée. Elle a été détectée à 1270 nm dans le cas d'une solution de BCHA-PPV dans le CS_2 lors d'une expérience conduite avec un laser pulsé à 532 nm. La durée de vie de l'oxygène singulet décroît avec l'augmentation de la concentration de BCHA-PPV dans le CS_2. Ceci laisserait à penser que le polymère est, à son tour, un désactivant de l'oxygène singulet.

Les échantillons ont été soumis à des irradiations successives à des longueurs d'onde supérieures à 435 ou 475 nm. La bande d'absorption UV-visible du matériau, dont le maximum se trouve entre 450 et 550 nm a été suivie par spectrophotométrie UV-visible. Dans une solution oxygénée, le glissement du maximum d'absorption du polymère vers les plus courtes longueurs d'onde ainsi que la diminution de son intensité ont été observés. Cependant en absence d'oxygène, durant la même période de temps, les changements du spectre sont négligeables. Il a donc été conclu que la réaction responsable de la disparition du chromophore mettait en jeu l'oxygène. L'évolution du spectre de fluorescence du polymère a confirmé cette conclusion.

De même il a été observé des changements notables en ce qui concerne la masse molaire du polymère. Une analyse en GPC a permis de mettre en évidence des coupures de chaînes au cours du photo-vieillissement du polymère dans une solution de CS_2. La photodégradation du PPV mettrait donc en jeu la coupure de la chaîne macromoléculaire concomitante avec la disparition du chromophore.

Pour mettre en évidence le rôle de l'oxygène singulet dans la photo dégradation du polymère, le comportement photochimique en présence d'un piège à $^1O_2$, le 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]octane (DABCO), a été étudié. La diminution de la bande d'absorption du polymère à 525 nm est effectivement beaucoup plus lente dans le cas de la solution contenant du DABCO: en comparant les vitesses de dégradation, un facteur 50 a pu être mis en évidence.

- Etude en « phase solide »

En ce qui concerne la détection du transient, le BCHA-PPV a été excité à 532 nm par un laser pulsé. Le spectre d'absorption obtenu est très similaire à celui obtenu en liquide. Il correspondrait à la transition triplet-triplet du polymère bien que d'autres espèces (comme les bipolarons) produites par la photo-excitation pourraient absorber dans cette région spectrale. De plus, la disparition du transient est influencée par l'oxygène. En effet, sa décroissance est plus rapide quand le matériau est mis en présence d'oxygène.

Pour caractériser la dégradation du polymère, l'évolution du spectre d'absorption UV-visible du polymère soumis à l'irradiation a été suivie. En présence d'oxygène, le spectre d'absorption du film de PPV évolue de la même façon que lorsqu'il est irradié en solution. Il a ainsi été observé le glissement du maximum d'absorption du polymère vers les courtes longueurs d'onde et la diminution de son intensité. En absence d'oxygène et sur la même période de temps, les changements observés sont négligeables. L'addition du DABCO dans le film de BCHA-PPV permet de réduire la vitesse de dégradation par trois. L'oxygène singulet jouerait donc un rôle dans la photo-dégradation bien que l'influence du DABCO sur la vitesse de dégradation ne soit pas aussi importante qu'en liquide.

Cependant, la phosphorescence de l'oxygène singulet n'a pas pu être mise en évidence dans les films. Les auteurs expliquent cette incapacité à détecter l'oxygène singulet par un rendement quantique faible et une réactivité rapide du polymère avec cet état excité de l'oxygène. La durée de vie de l'oxygène singulet serait considérablement réduite du fait de la proximité des sites « pièges », et la détection serait ainsi plus difficile.

ii) Mécanisme de photo-oxydation mettant en jeu l'oxygène singulet

- Mécanisme général

Sur la base des résultats de Scurlock et coll.[41], proposant la formation de l'oxygène singulet par le PPV qui réagirait à son tour avec le polymère, de nombreux auteurs ont étudié le matériau irradié sous forme de dépôt mince et ont proposé des mécanismes de dégradation.[8, 9, 42]

En utilisant la spectrophotométrie infrarouge, l'évolution de la structure chimique du poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) a été observée. Les auteurs ont en particulier remarqué la disparition de la bande correspondant à la vibration de

valence du C-H de la double liaison (965 cm^{-1}) et la formation d'espèces carbonylées, la première à 1740 cm^{-1} attribuée à un ester et la seconde à 1685 cm^{-1} attribué à des aldéhydes aromatiques. Ces attributions ont été effectuées sur la seule base de la littérature et sans autre confirmation analytique sur la nature des photo-produits. A partir de ces observations et tenant pour acquis l'intervention de l'oxygène singulet dans la dégradation du polymère, un mécanisme de dégradation a été proposé (Schéma 8).

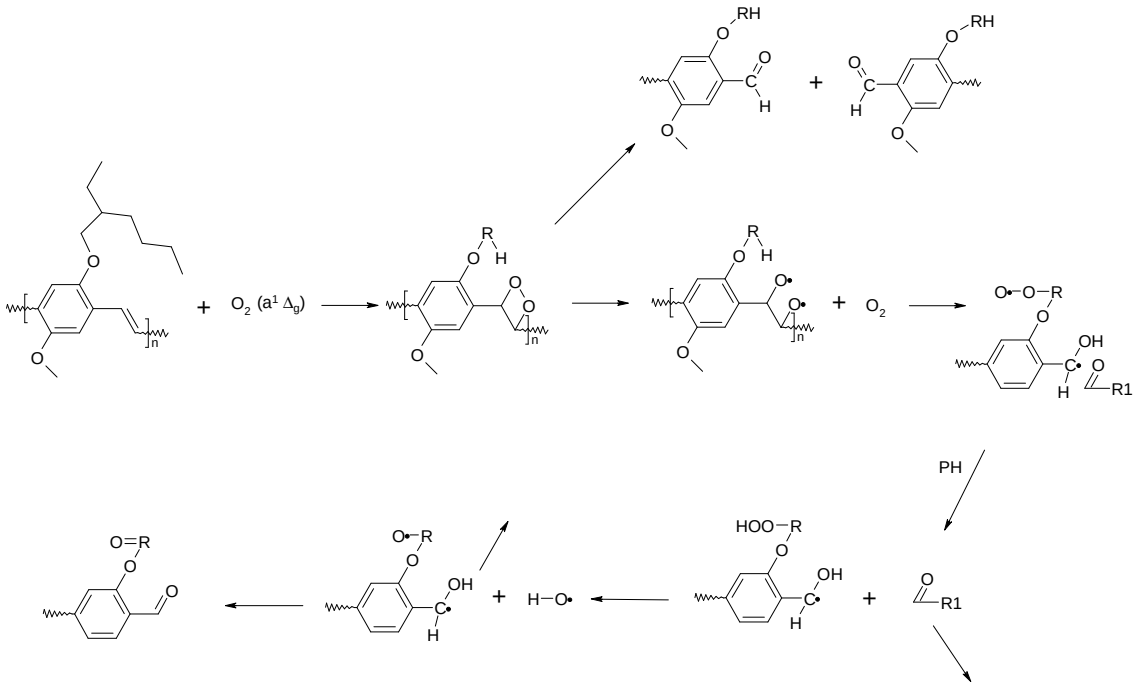


Schéma 8 : Mécanisme de dégradation du MEH-PPV proposé par Cumpson et coll.

Dans les premières étapes de la dégradation, l'oxygène singulet s'additionnerait sur la double liaison pour former un endoperoxyde. Cette espèce, peu stable, se décomposerait pour donner deux aldéhydes (vibration de valence de la liaison C=O à 1685 cm^{-1}), provoquant ainsi une coupure de la chaîne et donc une perte de la conjugaison. Des produits de faible masse molaire correspondant à des aldéhydes ont pu être mis en évidence par analyse de la phase gaz.

A un degré de conversion plus avancé, l'oxydation des chaînes alkoxyles interviendrait, transformant ainsi les éthers en esters (vibration 1740 cm^{-1}).

- <u>Influence des substituants sur la vitesse de photo-dégradation</u>

Dam et coll.[43] ont étudié des oligomères de phénylène-vinylène en solution dans le toluène ou dans le CS_2. Le but de leur étude était de mettre en évidence l'influence du type de

substituant et de la longueur de la conjugaison de la chaîne sur la vitesse de photo-dégradation des oligomères phénylènevinylène. La dégradation a été suivie en étudiant l'évolution du spectre UV-visible du matériau.

Il a ainsi été démontré que :

- Le « monomère » analogue au poly (phenylène vinylène), i.e. le stilbène, possède une très faible réactivité vis à vis de l'oxygène singulet. De même, la réactivité du polymère augmente avec la longueur de conjugaison de la chaîne.
- Des substituants de cycle électro-attracteurs diminuent la vitesse de photo-dégradation, comparativement à des substituants électro-donneurs.
- Un substituant électro-attracteur sur la double liaison favorise la photo-stabilité du polymère, comparativement à un substituant électro-attracteur sur le cycle aromatique.

iii) L'oxygène singulet, voie principale de dégradation ?

D'après les articles précédents, il semblerait que l'oxygène singulet soit l'intermédiaire principal dans la photo-dégradation du PPV. Cependant, L. Ma et coll.[44] ont remis en cause cette hypothèse de l'oxygène singulet comme intermédiaire principal de la photo-dégradation. Leur étude se base sur l'irradiation en solution d'oligomères de phénylène vinylène possédant des substitutions différentes. Leurs conclusions contredisent ce qui a été avancé précédemment, à savoir l'intervention de l'oxygène singulet.

- <u>L'oxygène singulet</u>

En partant du principe que l'oxygène singulet est le principal intermédiaire lors de la photo-dégradation du PPV, les auteurs ont essayé d'induire la dégradation du polymère en utilisant des sensibilisateurs d'oxygène singulet comme le bleu de méthylène, le rose de Bengale ou le fullerène. Cependant, aucune dégradation du polymère n'a été observée alors que tous ces sensibilisateurs ont un rendement quantique de formation d'oxygène singulet supérieur à celui du PPV.

- <u>L'état triplet du PPV</u>

De la même façon, la dégradation du PPV en présence de biacétyle, un autre sensibilisateur connu d'oxygène singulet, a été étudiée. Il a été mis en évidence une vitesse de dégradation

environ mille fois plus grande que dans le cas de l'irradiation du PPV seul, contrairement aux observations précédentes

Si l'on compare les niveaux d'énergie triplet des différents sensibilisateurs, seul le biacétyle présente un niveau d'énergie supérieur à celui du PPV. Ainsi, lors de l'irradiation, le transfert d'énergie s'effectue non seulement du biacétyle vers l'oxygène à l'état fondamental, mais aussi du biacétyle vers le PPV. De plus, le transfert d'énergie du biacétyle vers le PPV s'effectue avec un rendement quantique proche de l'unité alors que le rendement quantique de formation de l'état triplet du PPV par excitation direct est assez faible. Les auteurs ont donc supposé que l'état triplet du polymère jouait un rôle prépondérant dans la photodégradation, mais pas uniquement en formant de l'oxygène singulet.

- Influence du DABCO

Pour confirmer ces hypothèses, l'influence du DABCO a été étudiée. Ce composé est connu pour sa capacité à piéger l'oxygène singulet. Rappelons que c'est ce qui avait permis à Scurlock et coll.[41] de conclure au rôle prépondérant de l'oxygène singulet dans la photo-dégradation du BCHA-PPV. Cependant, Ma et coll.[44] ont prouvé que non seulement le DABCO piégeait l'oxygène singulet, mais aussi l'état triplet du PPV.

Cette conclusion remet donc en cause le rôle de l'oxygène singulet comme principal intermédiaire dans la photo-dégradation du PPV. D'après ces auteurs, la probabilité d'une réaction directe de l'état triplet du polymère avec "l'environnement" (oxygène à l'état fondamental par exemple), est plus grande que celle de la formation de l'oxygène singulet qui réagirait avec le polymère à l'état fondamental.

- Le radical anion $O_2^{\bullet -}$

Ma et coll. ont de même mis en évidence la production du radical anion lors de l'excitation des oligomères de PPV dans une solution d'acétonitrile. Lors d'une expérience de sensibilisation d'$O_2^{\bullet -}$ par du 9,10-dicyanoanthracene (DCA), le matériau se dégrade.

Il est à noter que le radical anion superoxyde est connu pour provoquer la dégradation du stilbène qui est l'unité monomère de répétition des polymères de type phénylène vinylène.[45, 46]

- Conclusion

Ma et coll.[44] ont remis en cause l'influence de l'oxygène singulet dans la dégradation des PPV. Bien qu'ils n'aient apporté que très peu de réponses définitives en terme de mécanisme,

ils ont posé de nombreuses questions au sujet des intermédiaires entrant en jeu dans la dégradation de ce type de polymère.

Le bilan de leurs travaux est résumé par le Schéma 9.

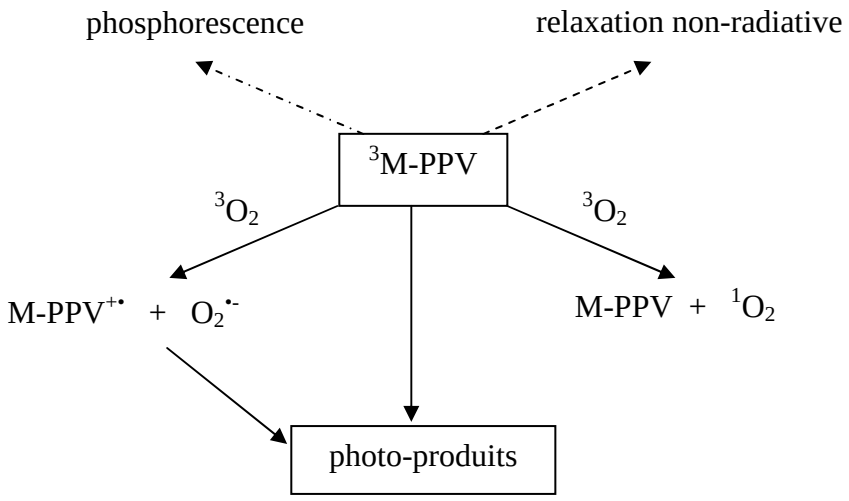


Schéma 9 : Différentes voies de dégradation possibles d'oligomères de PPV proposées par Ma et coll.[44]

Dans le cas des oligomères utilisés lors de l'étude de Ma et coll.[44], les résultats obtenus montrent qu'il y a effectivement production d'oxygène singulet, mais qu'il ne participe pas à la dégradation du PPV.

Deux autres voies de dégradation, faisant intervenir d'autres intermédiaires, sont proposés par ce groupe. La première met en jeu le radical anion $O_2^{\bullet -}$ et la seconde, sans base expérimentale, consisterait en une réaction directe de l'état triplet du composé avec l'oxygène à l'état fondamental triplet.

iv) Bilan

Au terme de cette revue bibliographique sur le photo-vieillissement des poly-(phénylène vinylène), nous pouvons mettre en évidence un grand nombre de lacunes :

- La nature de l'espèce transitoire mise en jeu au cours de la photo-oxydation n'est pas définitivement établie.

- La structure chimique des produits de dégradation n'est pas formellement identifiée. De ce fait, aucun mécanisme rendant compte de leur formation n'est proposé.

d) Photochimie des Aryl-O-X

Les esters aromatiques de type Aryl – O – CO – R possède une bande d'absorption dans le domaine UV-visible et sont susceptibles de réagir lorsqu'ils sont irradiés. Le type de réaction à laquelle ils peuvent donner lieu est connu sous le nom de réarrangement de Photo-Fries. Ce mécanisme entre notamment en jeu dans la photochimie du polycarbonate.[47] Le Schéma 10 montre le devenir de tels composés.

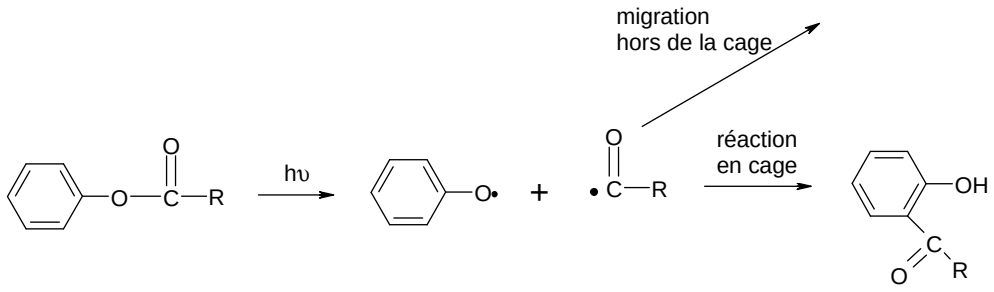


Schéma 10 : Mécanisme de réarrangement de Photo-Fries

Ce mécanisme ne met pas en jeu l'oxygène. Il est à l'origine d'un radical qui a la possibilité de réagir en cage ou de migrer hors de la cage. Néanmoins la formation des produits de réarrangement est toujours accompagnée par l'apparition de phénol.

Il est reporté dans la littérature scientifique que les composés de type Aryl-O-X ou Aryl-NH-X peuvent eux aussi subir un réarrangement de photo-Fries.[48]

e) Photochimie des cétones

Au cours de la photo-oxydation, des composés de type cétones peuvent se former sur la chaîne macromoléculaire. Ces espèces possèdent une bande d'absorption s'étendant jusqu'au domaine UV-visible. L'excitation photochimique des cétones se traduit par des réactions de Norrish qui mettent en jeu les états excités singulet et triplet du groupe carbonyle.[49] La réaction de Norrish type I conduit à la formation de deux radicaux libres par coupure

homolytique de la liaison C-C. La réaction de Norrish type II peut se produire quand la cétone possède au moins un hydrogène sur le carbone en γ de la fonction carbonylée. Cette réaction met en jeu un cycle intermédiaire à 6 atomes et l'abstraction intramoléculaire d'un hydrogène. Ce processus conduit à la formation d'une fonction énolique et d'une fonction oléfinique dans le polymère. Ces deux réactions sont illustrées sur le Schéma 11. Il est a noté que seule la réaction de Norrish I conduit à la formation de radicaux, la réaction de Norrish type II engendrant des composés moléculaires.

Lorsque l'irradiation se fait à l'air ambiant, les radicaux issus de la réaction de Norrish I vont réagir avec l'oxygène pour donner naissance à des acides carboxyliques.

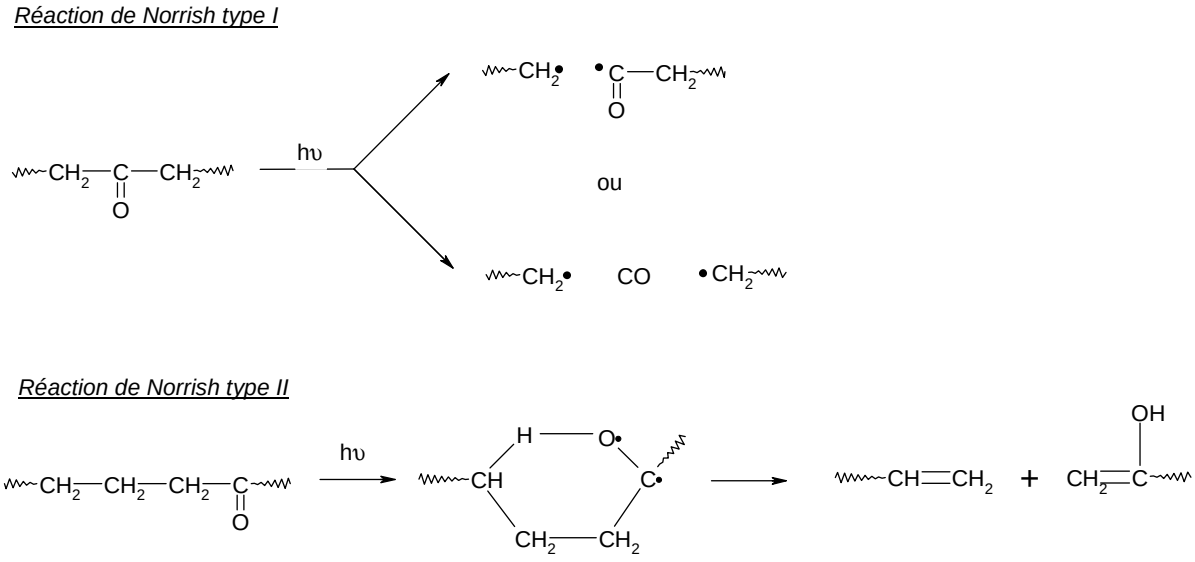


Schéma 11 : Les réaction de Norrish, type I et II

4) Vieillissement du fullerène et de ses dérivés

a) Le C_{60} : un piège à radicaux

De nombreuses publications montrent que le fullerène agit comme piège à radicaux.[50-55] Krusic et coll. ont montré dans leurs différents travaux[50, 51] que de nombreux radicaux générés photochimiquement pouvaient s'additionner sur la molécule de C_{60} et conduire à la formation de radicaux stables. Ainsi ils ont montré que des radicaux benzyles réagissaient avec le C_{60} pour donner des produits de type R_nC_{60} (R = $C_6H_5CH_2$) avec *n* compris entre 1 et 15. De

même, il a été mis en évidence que des radicaux méthyles pouvaient aussi s'additionner sur le C_{60} et produire des composés $(CH_3)_nC_{60}$ avec *n* compris entre 1 et 34. Sur la base de ces différentes observations, ils ont d'ailleurs surnommer la molécule de fullerène « éponge à radicaux ». Certains groupes de recherche ont mis à profit cette propriété, notamment Seno et coll.[55] qui ont étudié l'effet du fullerène sur la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle dans le benzène. Il a ainsi été montré que le C_{60} jouait le rôle inhibiteur lors de cette même polymérisation. Le temps d'induction observé lors de la polymérisation en présence de fullerène correspond au temps nécessaire pour atteindre un seuil de concentration en radicaux C_{60}•. De même il est possible de cette façon d'incorporer les molécules de C_{60} dans le poly-(acétate de vinyle) ou dans le poly-(méthacrylate de méthyle).[54, 55]

Dans le domaine médical et pharmaceutique, certains groupes de recherche se sont intéressés à l'effet anti-oxydant du C_{60} et de ses dérivés.[56] Le fullerène a été l'objet d'études pour la stabilisation de différents polymères.[57-60] Troitskii et coll. ont notamment étudié l'influence du C_{60} sur la dégradation du PMMA et du PS en présence et en absence d'oxygène. Dans les deux cas, la présence du fullerène provoque l'apparition d'une période d'induction sur les courbes de la perte de poids du polymère en fonction du temps de vieillissement (analyses thermogravimétriques) et une augmentation de la température de dégradation de ces matériaux (analyses DSC). Il a été conclu que le C_{60} avait un effet retardant sur la dégradation de ces polymères. Les auteurs supposent que l'effet retardant est dû à une interaction entre les macroradicaux R• et les radicaux contenant de l'oxygène (RO•, RO_2•) avec le fullerène, ce qui engendre la formation d'espèces moins réactives. Zeinalov et coll. ont étudié l'oxydation d'une molécule modèle, le cumène, dans le but de caractériser le pouvoir anti-oxydant du C_{60}. Le 2-2'-Azo-bisisobutyronitrile (AIBN) a été utilisé comme amorceur et les échantillons ont été soumis a un vieillissement thermo-oxidatif à 40, 60 et 80°C en présence et en absence de fullerène. Dans ces trois cas, le C_{60} réduit considérablement la vitesse d'oxydation du cumène. Par ailleurs, la réaction d'oxydation inhibée par le fullerène ne présente pas de période d'induction et la vitesse est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en C_{60}. Il a été déduit que l'inhibition de l'oxydation était due à l'addition des radicaux cumyles R• sur le C_{60}, réduisant ainsi l'amorçage de l'oxydation. L'influence du fullerène sur le polystyrène (PS) et sur le polydiméthylesiloxane (PDMS) au cours de la dégradation thermo-oxidative a aussi été étudiée par ce même groupe. Sur la base d'analyses DSC et TGA, un effet stabilisant du fullerène comparable à celui du phénol a ainsi été mis en évidence.

b) Le C_{60} : un sensibilisateur d'oxygène singulet

Une autre propriété du fullerène et de ses dérivés est la génération d'oxygène singulet.[61-63] Prat et coll. ont étudié la capacité du C_{60} et de plusieurs de ses dérivés à générer de l'oxygène singulet.[61] Les principales propriétés des états triplets et la quantité d'oxygène singulet généré ont été déterminées pour des séries de méthano-[60]fullerène comprenant un nombre croissant de substituants. Lorsque le nombre de substituants du C_{60} augmente, le niveau d'énergie de l'état triplet augmente mais par contre le rendement quantique de formation de l'état triplet ainsi que celui de génération de l'oxygène singulet diminuent. Il a été conclu que ces changements dans les propriétés du C_{60} étaient dus à la réduction de la conjugaison du système.

c) Dégradation du C_{60}

i) Addition radicalaire

Krusic et coll.[51] ont suggéré que les radicaux peuvent s'additionner sur les doubles liaisons du C_{60} suivant le Schéma 12, réduisant ainsi la conjugaison.

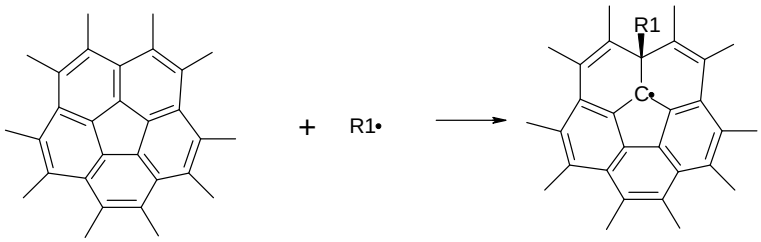


Schéma 12 : réaction d'addition d'un radical sur le C_{60} (Krusic et coll.[51])

Ce type de réaction peut se poursuivre et conduire à la formation d'espèces radicalaire ou non (Schéma 13).

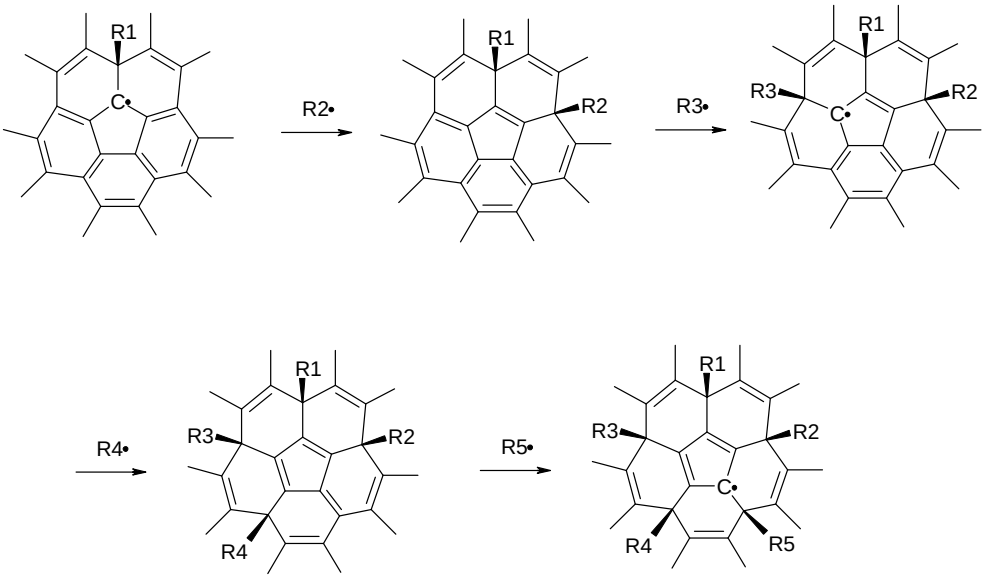


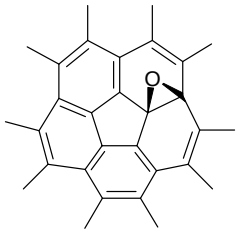
Schéma 13 : réaction d'addition de radicaux sur le C_{60} (Krusic et coll.[51])

ii) Photo- et thermo- oxydation

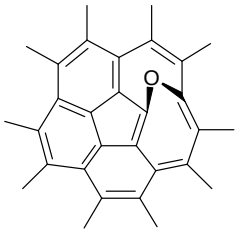
Lors des premiers travaux sur la dégradation du C_{60}, la formation de nombreux composés a été mise en évidence.[52] Après irradiation du fullerène en solution à l'air ambiant, des composés de type $C_{60}O$ et $C_{60}O_n$ avec *n*=2, 3, 4 ou 5 ont été détectés par spectrométrie de masse.

- <u>Premières étapes de la dégradation</u>

Creegan et coll.[64] ont montré que l'irradiation d'une solution de C_{60} dans du benzène peut engendrer la formation de composé de type $C_{60}O$. La formation de ce produit résulte de l'addition d'un atome d'oxygène sur une double liaison de la molécule de C_{60}. Deux composés peuvent correspondre à cette définition : un époxyde (**1**) ou un oxydoannulène (**2**) résultant de l'isomérisation de la structure époxyde. La caractérisation de ce composé par différentes techniques (IRTF, UV-visible et ^{13}C RMN) a permis d'identifier ce produit comme étant un époxyde de fullerène (**1**). Lors de la photo-oxydation du C_{60}, Escobedo et coll.[65] ont confirmé la formation de l'époxyde de fullerène (**1**) plutôt que celle de l'oxidoannulène (**2**).



1. Structure époxyde



2. Structure oxydoannulène

Schéma 14 : Différentes structures possibles du $C_{60}O$ après photo-oxydation

Taylor et coll.[66] ont eux mis en évidence par CLHP la formation de composé de type $C_{120}O$ après exposition d'échantillon de C_{60} à l'air et à la lumière solaire pendant 40h. La formation de $C_{60}O$ n'est pas remise en question. Les auteurs avancent l'hypothèse que le composé $C_{60}O$ n'est pas stable et évoluerait par capture d'une autre molécule de C_{60} en $C_{120}O$ suivant une [2+2] réaction décrite par le Schéma 15.

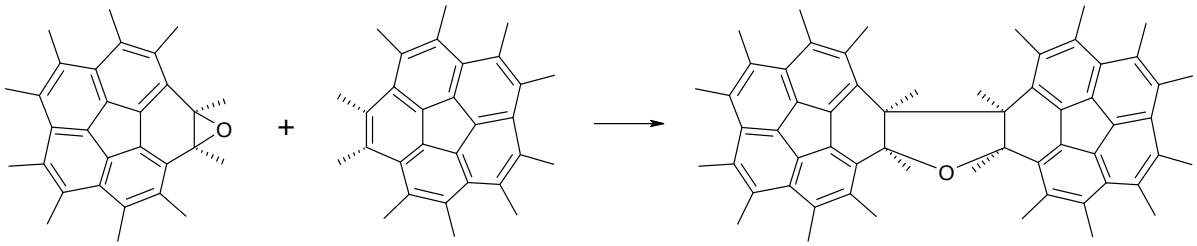


Schéma 15 : Formation du $C_{120}O$ par mécanisme de cycloaddition entre le C_{60} et le $C_{60}O$

- <u>Intermédiaires réactionnels</u>

La photo-oxydation du C_{60} a aussi été étudiée sous forme solide. Taliani et coll.[67] ont mis en évidence la formation de composés de types $C_{60}O_2$ puis $C_{60}O_4$ pour des temps d'irradiation plus longs. Les spectres infrarouge des échantillons après exposition ont permis de mettre en évidence la présence de groupes carbonylés. Un mécanisme a alors été proposé mettant en jeu l'oxygène singulet $^1O_2$ formé sous irradiation par transfert d'énergie depuis l'état triplet du C_{60} vers l'état fondamental triplet de l'oxygène. L'oxygène singulet ainsi formé s'additionne sur une des doubles liaisons du fullerène pour former un endoperoxyde. Ce composé instable conduit à l'ouverture du fullerène par la formation de deux groupes carbonylés terminaux (Schéma 16).

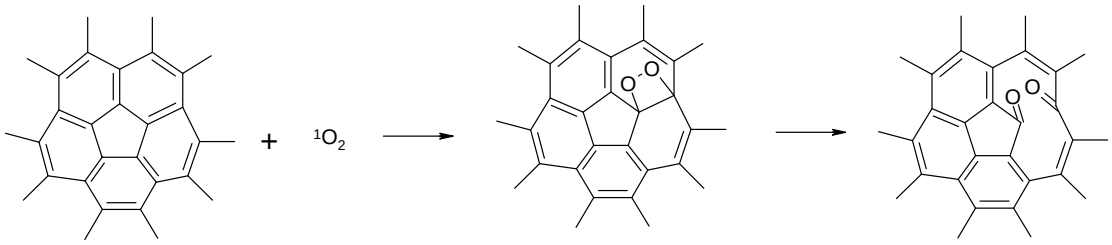


Schéma 16 : Mécanisme de photo-oxydation du C_{60} selon Taliani et coll.[67]

Cependant, l'oxygène singulet n'a pas été détecté, donc son intervention ne peut être considérée comme prouvée. Juha et coll.[68] ont soumis des échantillons de C_{60} à un flux d'oxygène singulet généré chimiquement. Après exposition, les échantillons ont été analysés par CLHP. Aucune différence notable n'a été remarquée entre l'échantillon exposé et le non-exposé quant à la quantité de composé $C_{60}O$ formé. Parallèlement, une solution oxygénée de fullerène dans du toluène a été irradiée, et dans ce cas, une augmentation de la quantité de $C_{60}O$ a été mise en évidence. Il a donc été conclu que le C_{60} dans son état fondamental ne réagit pas avec l'oxygène singulet lorsqu'il est généré de manière externe. Les auteurs ont donc proposé de compléter le mécanisme de photo-oxydation du fullerène en introduisant le fait que le C_{60} doit être dans un état excité pour pouvoir réagir avec l'oxygène singulet.

D'autres groupes ont par ailleurs proposé l'intervention de l'anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$ au cours de la photo-oxydation.[69, 70] Kroll et coll.[69] ont observé au cours de l'irradiation la formation de CO, CO_2 et de produits carbonylés. Par rapport à l'amorçage de la dégradation, les auteurs ont supposé que les irradiations menées au cours de leurs expériences produisaient un grand nombre d'électrons par le biais de l'absorption du C_{60}. Or, ces électrons peuvent être capturés par l'oxygène pour former l'ion négatif. Ce dernier est une espèce particulièrement réactive et sa désactivation peut produire des espèces de type O, O^- et des états excités de O_2.

- <u>Thermo-oxydation</u>

Des études sur la thermo-oxydation du C_{60} ont aussi été menées. Vassallo et coll.[71] ont notamment soumis des échantillons de C_{60} solide à différentes températures de vieillissement sous atmosphère oxygénée. La spectrophotométrie infrarouge a été utilisée pour suivre les modifications de la structure chimique. A des températures supérieures à 200 °C, de nouvelles bandes d'absorption apparaissent à 1743, 1102, 1037 et 958 cm^{-1}, leurs intensités augmentant avec la température. A 300°C, une bande d'absorption intense apparaît à 1786 cm^{-1}, dans la région des produits carbonylés. Pour des températures plus importantes (350 et 400°C), deux

épaulements apparaissent sur la large bande des produits carbonylés, le premier à 1844 cm^{-1} et le second à 1735 cm^{-1}. De la même façon, une autre bande centrée à 1590 cm^{-1}, se développe alors que les bandes caractéristiques du C_{60} ont soit disparues soit vu leur intensité diminuer. Sur ces bases, les auteurs ont alors proposé l'attribution des bandes qui se développent, sans pour autant donner un mécanisme de dégradation. L'importante bande à 1780 cm^{-1} a été attribuée à une lactone cyclique à 5 carbones. Les bandes d'absorption entre 1850 et 1750 cm^{-1} sont caractéristiques des anhydrides cycliques, à 5 ou 6 carbones. La bande se développant à 1590 cm^{-1} a, quant à elle, été attribuée à une vibration C-C du cycle aromatique dont l'intensité est modifiée par la présence de groupes fonctionnels polaires.

Taylor et coll.[72] ont étudié le vieillissement thermique d'oxydes de fullerène tels que $C_{120}O$, $C_{70}O$, $C_{60}O$ et $C_{60}O_2$ incorporés dans des matrices KBr et NaCl. Les échantillons ont été chauffés à 225°C puis analysés par spectroscopie infrarouge. Dans tous les cas, il a été mis en évidence la formation de CO_2 lors du processus de vieillissement. Dans le cas de l'époxyde de fullerène, le mécanisme suivant $2C_{60}O \rightarrow CO_2 + C_{119}$ a été proposé, le composé C_{119} ayant été détecté par spectroscopie de masse.

iii) Bilan sur la dégradation de C_{60}

Au terme de cette revue bibliographique sur la dégradation du fullerène, on peut considérer que plusieurs processus ont été mis en évidence, mais qu'aucun mécanisme général ne peut être dégagé.

- Tout d'abord, la propriété du C_{60} de piéger les radicaux libres par addition sur ses doubles liaisons conduit à la formation de site radicalaire sur le C_{60} pouvant permettre l'amorçage de sa dégradation propre dégradation.
- Concernant les premières phases de la dégradation, des composés de type $C_{60}O$ ont été détectés. Après analyse, ceux-ci ont été identifiés comme étant des époxydes de fullerène. Ces derniers pourraient évoluer en $C_{120}O$ ou encore se recombiner entre eux en dégageant du CO_2. Néanmoins, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer la formation de l'époxyde et donc l'inclusion d'un atome d'oxygène dans la molécule de fullerène.
- D'autres groupes ayant travaillé sur la dégradation du C_{60} ont mis en évidence la formation de produits carbonylés au cours du vieillissement du matériau. Dans le cas du vieillissement photo-oxydatif, l'intervention de l'oxygène singulet a été

avancée sans pour autant avoir été prouvée. L'oxygène singulet, par addition sur une double liaison et formation d'un endoperoxide, conduirait à l'ouverture du fullerène et à la formation de deux groupes carbonylés terminaux. Dans le cas de la thermo-oxydation, les analyses par spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence de nombreux produits carbonylés. L'identification de ces produits a uniquement été faite sur la base de la fréquence de vibration de leurs liaisons. La présence de lactones et d'anhydrides cycliques a ainsi été avancée. Cependant, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer leur formation.

5) Mélange donneur-accepteur

a) Dégradation du mélange polymère conjugué / C_{60}

Les premiers travaux relatifs à l'influence du C_{60}, ou d'un de ses dérivés, sur la dégradation d'un polymère conjugué ont été réalisés par Sarkas et coll.[73] . L'étude a été menée en photo-oxydation sur un dérivé de poly-(phénylène vinylène) le poly[2-méthoxy-5-(2'-éthylhexyloxy)-p-phénylene vinylène] (MEH-PPV). L'influence du C_{60} sur la vitesse de dégradation du polymère a été étudiée. En traçant l'évolution de l'absorbance à 540 nm en fonction du temps, il a été mis en évidence que le dopage du MEH-PPV par le C_{60} réduisait la vitesse de photo-oxydation d'un facteur 10. Lors de cette étude, l'intervention de l'oxygène singulet a été proposée pour expliquer la rapide dégradation du polymère. Il a été montré que l'excitation dans la bande d'absorption π-π^* du MEH-PPV des mélanges MEH-PPV:C60 conduisait à un très rapide transfert électronique du polymère vers le fullerène.[74-76] Sarkas et coll. ont alors déduit que le phénomène de transfert électronique se produisant dans le mélange pouvait entrer en compétition avec la formation de l'oxygène singulet. Ce phénomène serait à l'origine de la réduction de la vitesse de dégradation générale du mélange MEH-PPV : C_{60}.

De la même façon, Neugebauer et coll.[14] ont étudié la photo-oxydation du MDMO-PPV, du PCBM, du C_{60} et du mélange MDMO-PPV : PCBM (1 : 3 en masse). La dégradation a été suivie par spectroscopie infrarouge et par mesures de courant/tension (mesures I-V) d'un composant photovoltaïque sous irradiation et en présence d'oxygène. Concernant les composés pris séparément, il a été mis en évidence que le polymère se dégradait plus rapidement que le PCBM ou le C_{60}. Les résultats de l'étude sur le mélange ont montré que le

polymère se dégradait plus lentement lorsque le PCBM était présent. Tout comme Sarkas et coll., les auteurs ont déduit que le ralentissement de la dégradation est dû au rapide transfert de charge se produisant entre le MDMO-PPV et le PCBM. En effet, la désactivation de l'état singulet du polymère inhibe la formation de l'état triplet et la formation d'oxygène singulet. Les mesures *I(V)* ont confirmé que les caractéristiques électriques du composant (V_{CO}, I_{CC}) étaient considérablement diminuées dans le cas de composants non protégés de l'oxygène. L'absence d'oxygène paraît indispensable non seulement pour éviter la photo-oxydation du matériau mais aussi pour permettre au composant de garder les meilleures performances.

b) Influences des défauts sur les propriétés opto-électroniques

De nombreux groupes de recherche ont étudié l'influence des défauts sur les propriétés de photoluminescence des polymères conjugués. Ces défauts peuvent provenir du mode de synthèse ou de la dégradation thermique ou photochimique.

Papadimitrakopoulos et coll.[77, 78] ont étudié l'influence des défauts carbonylés sur la photoluminescence (PL) du PPV. Dans un premier temps, ces auteurs ont constaté que la concentration en défauts carbonylés est fonction des conditions utilisées lors de l'étape de conversion thermique du précurseur en polymère conjugué. Ainsi, la concentration en produits carbonylés augmente avec la concentration en oxygène présente dans l'atmosphère utilisée lors de la conversion.[77] Une corrélation entre l'augmentation de la concentration des produits carbonylés et la réduction de l'intensité de la photoluminescence a été mise en évidence. Les auteurs ont alors suggéré que ce type de défaut piégeait la PL, mais aucun mécanisme d'action n'a été proposé. De la même façon, en photo-oxydation, la PL disparaît alors que la concentration des produits carbonylés augmente. Comme dans le cas des défauts formés au cours de la conversion thermique, il a été conclu de cette observation que les produits carbonylés piégent la photoluminescence[78] : les excitons les plus proches de ces défauts se relaxeraient donc de façon non radiative.

Rothberg et coll. ont travaillé sur les mécanismes de piégeage de la photoluminescence du PPV par les défauts engendrés au cours de la photo-oxydation. Leurs études sont principalement basées sur des mesure d'absorption photo-induite.[79, 80] Il est ressorti de leurs travaux que l'exciton, généré après la photo-excitation et à l'origine de la photoluminescence, peut être piégé par les défauts carbonylés déjà présents ou formés au cours du processus de dégradation. Il en résulte une dissociation de l'exciton et un transfert de la charge négative du

site non–dégradé vers le site présentant une fonction carbonylée. En effet, celle-ci étant électrophile, le site serait donc accepteur et les niveaux d'énergies LUMO et HOMO seraient abaissés, contribuant ainsi à la dissociation de l'exciton.

De façon analogue, il a été montré que ces mêmes défauts, responsables de l'extinction de la photoluminescence, augmentent considérablement la génération de charges.[81] Des mesures I(V) ont été effectuées sur des échantillons vierges et photo-oxydés ; les échantillons étaient composés de PPV inséré entre deux électrodes. Il a été observé une augmentation de la densité de photocourant d'un facteur 10 pour les échantillons dégradés par rapport aux échantillons vierges. Ces modifications peuvent avoir été provoquées par des changements de la mobilité µ ou du taux de photo-génération de porteurs de charge. Etant donné qu'aucune modification notable de la mobilité n'a été observée, l'hypothèse de l'amélioration de la photo-génération de charge, due à la présence de groupes carbonylés serait à l'origine de l'augmentation du photo-courant.

6) Conclusion

Cette étude bibliographique fait ressortir un certain nombre de faits :

- La durée de vie des composants électroniques organiques est généralement faible et dépend très largement des conditions d'utilisation. Ainsi une atmosphère oxydante accélère considérablement le processus de vieillissement. Lorsque la cellules est protégée de l'oxygène et de l'humidité par un matériau d'encapsulation à base de poly-(éthylène naphthalate) (PEN), la perte des propriétés électroniques est aussi observée au cours du vieillissement thermique (stockage à l'abri de la lumière, 20 – 25 °C, 35 – 50 % d'humidité relative), mais sur une échelle de temps très différente.[16] Il a de même été observé que les produits d'oxydation jouent un rôle important et ont une influence sur les caractéristiques du composant (mobilité des charges, piégeage des excitons, extinction de luminescence…). Il parait donc évident que l'étude des produits de dégradation et donc de leurs mécanismes de formation dans les différentes conditions de vieillissement (thermique, photochimique, présence ou absence d'oxygène…) est indispensable.
- Les études concernant le vieillissement des dérivés du PPV sont assez contradictoires. En effet, bien que le rôle de l'oxygène singulet avancé par certains auteurs fasse référence pour ce qui concerne la dégradation des polymères

conjugués ce rôle reste cependant toujours discuté. Si la formation d'oxygène singulet photosensibilisée par ces polymères est avérée, il est beaucoup moins évident que celui-ci contribue en retour à la dégradation du composé en question. La participation du radical anion au mécanisme de dégradation est de même avancée. Ainsi, nous ne pouvons ni exclure ni tenir pour certaine une voie (radicalaire, $^1O_2$, $O_2^{\bullet -}$) de photo-dégradation. De la même façon, la dégradation du PCBM ou du C_{60}, n'a pas été étudiée précisément et son influence dans le mélange MDMO-PPV:PCBM est floue.

- Pour appréhender et comprendre les processus de dégradation intervenant dans les matériaux étudiés, nous baserons notre étude non seulement sur les concepts de la photochimie radicalaire mais aussi sur les études précédemment menées dans le cas du vieillissement des polymères. En effet, la dégradation de polyéthers a été largement étudiée ainsi que les mécanismes rendant compte de la disparition des doubles liaisons.

Nous nous proposons de mettre en place un mécanisme réactionnel rendant compte de la formation des produits d'oxydation (résultant de vieillissements photochimique et thermique) dont les fonctions chimiques seront formellement identifiées. Une partie de notre étude sera aussi consacrée à l'identification des intermédiaires réactionnels, en tenant compte des différents travaux reportés dans la littérature et en utilisant notamment la spectrophotométrie résolue dans le temps (photolyse laser).

Chapitre II :

Techniques expérimentales

1) Préparation des échantillons

a) Dépôts par centrifugation

Les dépôts de polymères sont réalisés par la méthode de centrifugation avec un appareil communément appelé « tournette ». Le matériel utilisé est une tournette de type G3P-8 Spincoat de marque Cookson Electronics Equipment.

Cette méthode consiste à utiliser une solution du polymère dans un solvant assez volatil. De la viscosité de la solution dépend l'épaisseur finale de la couche. Ainsi, plus la concentration du polymère dans un solvant donné est élevée plus le dépôt sera épais.

Le substrat est maintenu par aspiration sur un élément rotatif appelé « chuck ». Quelques gouttes de la solution sont déposées sur celui-ci alors qu'il est encore à l'arrêt, puis la rotation démarre. Lors de la phase de rotation, plusieurs forces s'opposent (la force centrifuge, les forces de frottements et la viscosité) pendant que le solvant s'évapore. Cette méthode permet d'obtenir des couches homogènes d'épaisseur pouvant varier de 50 nm à 2 microns (Figure 2).

La morphologie du film mince ainsi obtenu va dépendre du solvant utilisé. En effet, il a été montré dans le cas du mélange MDMO-PPV:PCBM, les cellules solaires élaborées à partir du mélange dans du chlorobenzène présentent un meilleur rendement de conversion que celles élaborées à partir d'un mélange dans d'autres solvants (toluène, xylène, *ortho*-dichlorobenzène).[4, 82] Les images AFM des couches obtenues à partir de ces solvants montrent que la morphologie est différente, ce qui expliquerait la modification des propriétés optoélectronique des cellules.

La plupart du temps, le solvant utilisé sera le chlorobenzène. Dans certains cas particulier, le tétrahydrofurane (THF) ou le chloroforme serviront pour réaliser les dépôts.

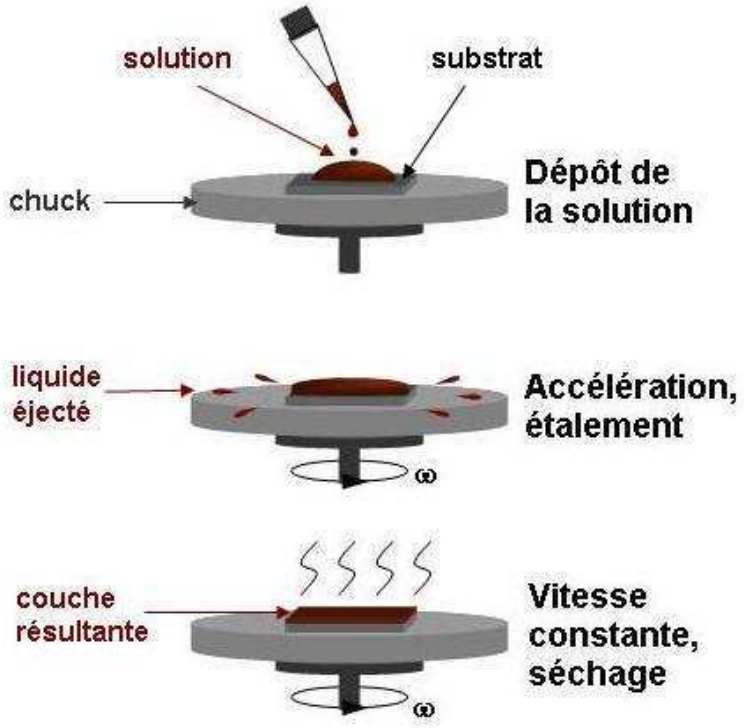


Figure 2 : schéma de fonctionnement d'une « tournette »

Par la suite, tous les échantillons de MDMO-PPV ou MDMO-PPV:PCBM étudiés ont été élaborés à partir d'une solution dans du chlorobenzène. Les paramètres de la tournette sont récapitulés dans le tableau 1. Pour obtenir des épaisseurs de polymère de l'ordre de 100 à 1000 nm les concentrations utilisées varient de 10 à 15 $g.l^{-1}$. Une fois le dépôt effectué, l'échantillon est placé dans une étuve sous vide dynamique pendant 24h à température ambiante pour éliminer toute trace de solvant résiduel.

Le substrat sur lequel est déposé le matériau est choisi en fonction du type de caractérisation envisagé :

- le KBr ou CaF_2 transparent dans le domaine de l'infrarouge pour les analyses par spectrophotométrie IRTF en transmission,
- Le verre recouvert d'ITO transparent dans le domaine du visible et réflecteur dans la gamme de l'infrarouge pour les analyses par spectrophotométrie IRTF en réflexion-absorption (IRRAS) couplé à la fluorescence
- Le verre pour les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Phase	**Vitesse ($tr.min^{-1}$)**	**Accélération ($tr.min^{-1}.s^{-1}$)**	**Durée (s)**
I	*1500*	*500*	*60*
II	*2000*	*500*	*60*

Tableau 1 : paramètres pour les dépôts par centrifugation

b) Dépôts en Boîte à Gant (BAG)

Certains dépôts, en particulier ceux dédiés à l'étude du vieillissement sous oxygène 18 ont été effectués sous atmosphère inerte pour éviter toute contamination par l'oxygène 16, qui pourrait interférer avec l'oxygène de la matrice polymère. Pour les autres types de vieillissement, il a été vérifié qu'aucune modification de la structure chimique du matériau ne s'opérait au cours de la phase d'élaboration des échantillons (préparation de solution, dépôt…).

Nous avons eu recours à l'utilisation d'une boîte à gant de type MBRAUN purgée à l'azote. La quantité d'oxygène était de l'ordre de 3 ppm et la quantité de vapeur d'eau inférieure à 1 ppm. La boîte à gant était équipée d'une tournette de type G3P-8 Spincoat de marque Cookson Electronics Equipment permettant ainsi de réaliser des dépôts par centrifugation in situ.

La mode opératoire utilisé a été le suivant. Le matériau est pesé à l'extérieur de la BAG. Le flacon contenant le matériau et les substrats sont insérés dans le sas d'introduction. Trois purges successives à l'azote sont réalisées avant de les faire rentrer à l'intérieur de la BAG. La solution est préparée in situ à l'aide de solvants anhydres conservés en BAG. Après agitation des solutions, les dépôts par centrifugation sont effectués et les échantillons sont maintenus dans un sas sous vide primaire pendant 24h, pour éliminer toute trace de solvant.

2) Méthode de vieillissement

a) Photovieillissement artificiel accéléré

i) Enceinte SEPAP 12-24

Les irradiations ont été effectuées dans une enceinte de vieillissement accéléré SEPAP 12-24 de marque Atlas, à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm, dans des conditions représentatives du spectre solaire. L'enceinte SEPAP 12-24 se compose d'une chambre de forme parallélépipédique au centre de laquelle se trouve une tourelle servant de porte-échantillon. Quatre lampes à vapeur de mercure (Hg) moyenne pression de marque Mazda (400 W) situées à chaque coin de la chambre viennent compléter le système (voir Figure 3). Le spectre émis par les lampes est un spectre de raies (Figure 4) et l'irradiance fournie est de 150 W/m² entre 300 et 400 nm.[83] L'enveloppe des lampes est constituée de verre borosilicaté permettant de filtrer les longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

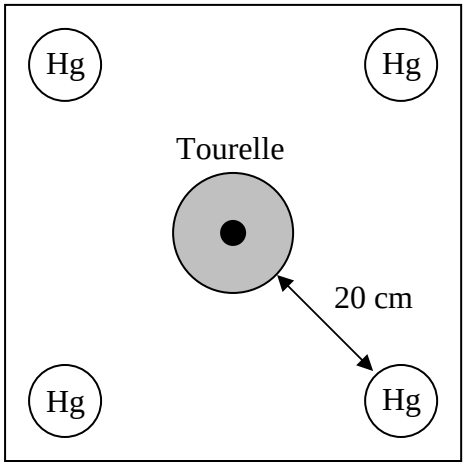


Figure 3 : Schéma d'une enceinte SEPAP 12-24

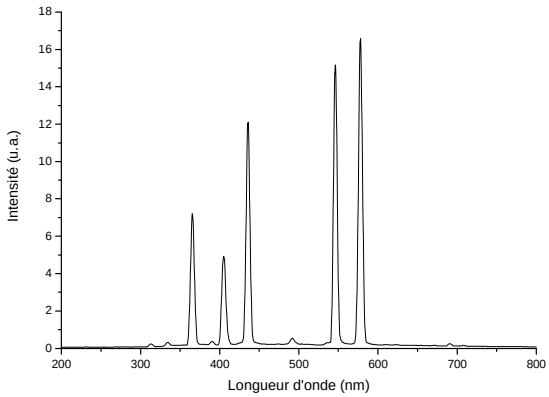


Figure 4 : Spectre des lampes utilisées dans les enceintes SEPAP 12-24

La tourelle au centre de l'enceinte, d'une capacité de 48 échantillons, tourne sur son axe de manière uniforme à la vitesse de 4 tours/min. La distance entre l'axe d'une lampe et la surface d'un échantillon disposé sur la tourelle est de 20 cm. La température à la surface des échantillons est contrôlée et régulée par l'intermédiaire d'une sonde platine (Pt 100) en contact avec un film de polyéthylène sonde fixé sur la tourelle. La régulation de la

température est assurée par un ventilateur équipé d'une résistance chauffante. Le ventilateur fonctionne en continu et la température est modifiée par la résistance chauffante qui s'allume ou s'éteint en fonction de la différence entre la température de consigne et la température mesurée par la sonde. Ce système de chauffage/refroidissement permet de faire varier la température de 40°C à 80°C au degré près. Dans le cas de notre étude, la température a été fixée à 60°C.

ii) Enceinte de vieillissement SUNTEST

Dans le cas d'irradiations spécifiques ne pouvant pas être effectuées dans les enceintes SEPAP 12-24, nous avons eu recours à une enceinte de vieillissement de type SUNTEST CPS de marque Atlas. L'éclairement s'effectue à l'aide d'une lampe Xénon (1500 W) située au sommet de la chambre d'irradiation. Les parois sont recouvertes de réflecteurs paraboliques et les échantillons sont placés sur la table à échantillon, sur le sol de la chambre. Sous la lampe, une coupole en verre quartzeux présentant un revêtement à réflexion sélective laisse passer le rayonnement UV-visible, mais réfléchie les rayons IR. Les rayons IR ainsi réfléchis sont évacués par la grille d'aération supérieure. Le rayonnement UV-visible dirigé dans un premier temps vers la partie supérieure de la chambre est lui réfléchi et dirigé vers la table support-échantillon à l'aide de miroirs disposés au dessus de la lampe (Figure 5). En plus de la coupole en verre quartzeux revêtu, un verre spécial UV a été installé. Il permet de travailler à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. Le spectre UV-visible reçu par les échantillons est représenté par la Figure 6.[83]

La table à échantillon présente un système de refroidissement par eau. Combiné à une aération de la chambre par flux constant d'air, la température à l'intérieur de l'appareil se situe aux alentours de 20°C et celle d'échantillons standards noirs à environ 30°C. L'éclairage énergétique peut être réglé dans une gamme allant de 250 à 765 W/m² (± 10%). Lors de nos irradiations, il a été fixé à 550 W/m².[83]

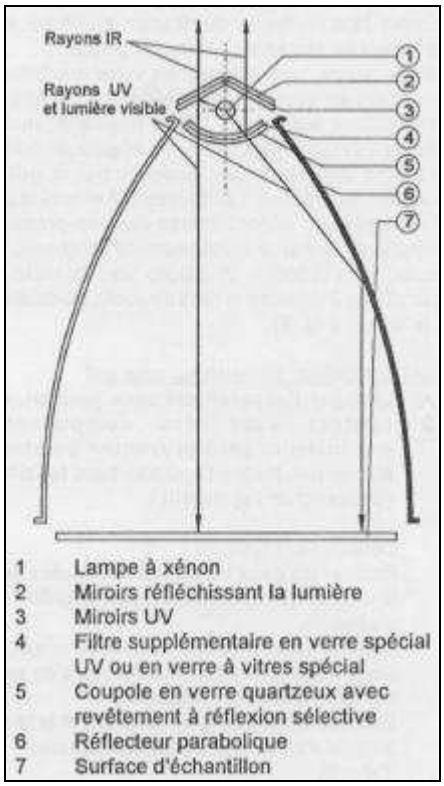


Figure 5 : schéma d'une enceinte SUNTEST CPS

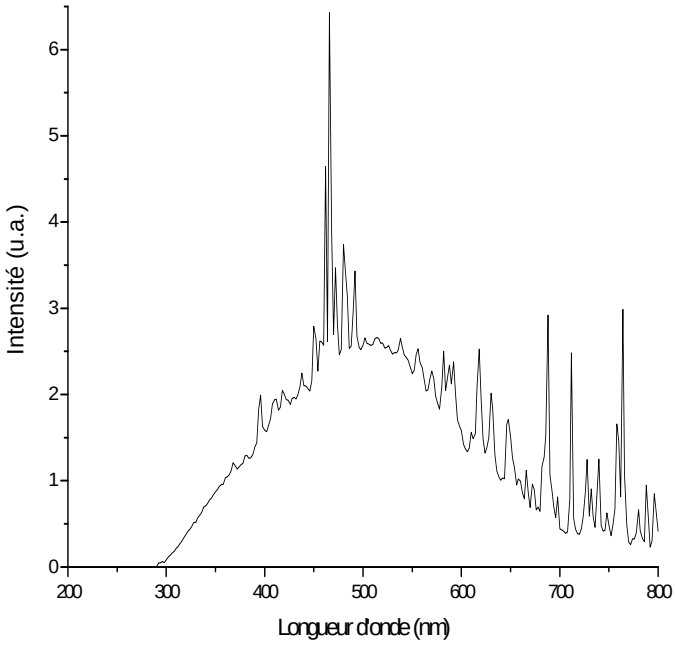


Figure 6 : Spectre de la source Xénon utilisée dans les enceintes de vieillissement SUNTEST CPS

iii) Vieillissement AM 1.5 – 1000 W/m²

Généralement, l'étude du fonctionnement et du vieillissement de cellules photovoltaïques est réalisée sous conditions « standard » d'illumination. Ce standard est définit par un spectre AM 1.5 (inclinaison du soleil de 45°) et par une puissance lumineuse de l'ordre de 1000 W/m². Le simulateur solaire dont est équipée la boîte à gant possède ces caractéristiques. La source d'éclairement est une lampe OSRAM de type HMI 575.

Dans le but de corréler les résultats obtenus au cours du vieillissement dans les enceintes SEPAP 12-24 avec le simulateur solaire de la BAG, la formation d'un des produits de dégradation du polymère au cours de l'irradiation a été étudiée dans les deux cas (Figure 7).

Les résultats montrent que la vitesse de dégradation du polymère en SEPAP 12-24 est comparable à celle obtenue dans des conditions standard d'illumination.

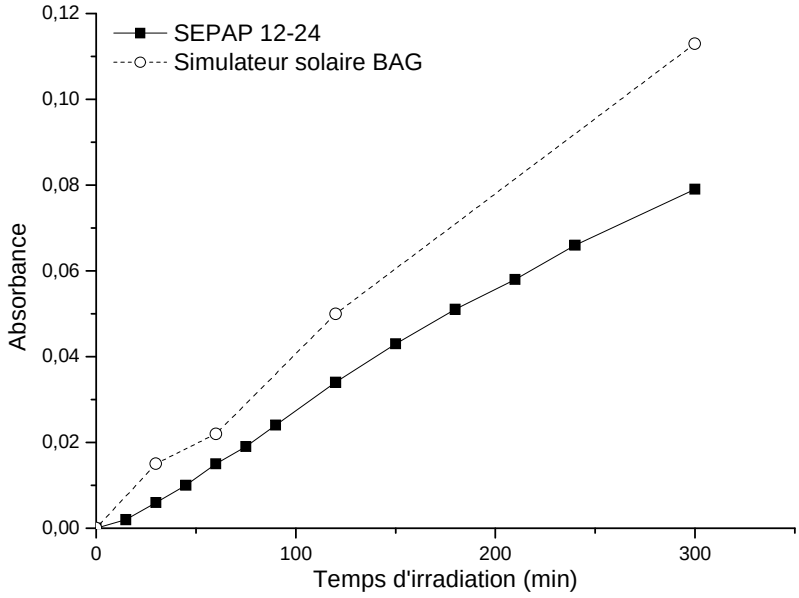


Figure 7 : Vitesses de dégradation du MDMO-PPV en SEPAP 12-24 (■) et sous simulateur solaire (○). Evolution de l'absorbance à 1735 cm^{-1} en fonction du temps d'irradiation.

iv) Enceinte de vieillissement sous $^{18}O_2$

Des vieillissements en présence de l'isotope 18 de l'oxygène ont été réalisés. L'utilisation d'un marqueur isotopique présente plusieurs intérêts notamment pour une analyse en spectrophotométrie infrarouge. Du fait de sa masse plus importante que l'isotope naturel de l'oxygène, les produits d'oxydation formés avec un atome d'oxygène 18 (^{18}O) présentent des fréquences de vibrations déplacées. Le marquage isotopique offre plusieurs avantages :

- Il permet de différencier les produits d'oxydation issus de la fixation de l'oxygène de l'atmosphère (^{18}O) de ceux formés avec un atome d'oxygène initialement présent dans la chaîne macromoléculaire (^{16}O).
- Pour certains matériaux, les fonctions carbonylées initiales peuvent masquer la formation de produits d'oxydation : leurs bandes de vibration infrarouge interfèrent. Le vieillissement sous $^{18}O_2$ permet de palier à ce problème en décalant la fréquence de vibration des produits d'oxydation.

- Présentation du système de marquage isotopique

La Figure 8 représente le système utilisé pour la préparation, le transfert et le vieillissement sous oxygène 18 des échantillons.

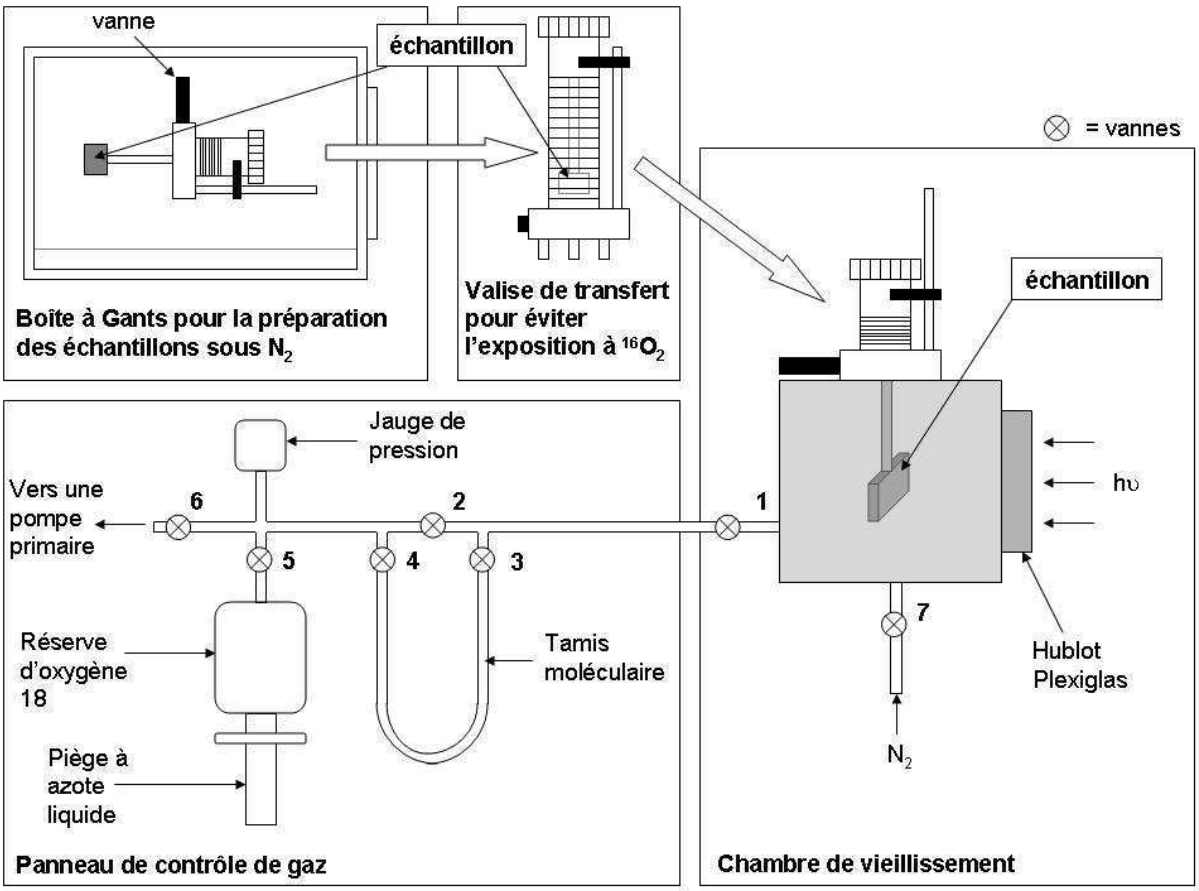


Figure 8 : schéma de fonctionnement du système de vieillissement sous oxygène 18

Afin d'éviter toute contamination par de l'oxygène 16 provenant de l'atmosphère, les échantillons sont préparés en BAG sous atmosphère inerte comme décrit ci-dessus. Le transport des échantillons de la boite à gants vers la chambre d'irradiation est effectué à l'aide d'une valise de transfert. L'échantillon est tout d'abord placé sur le porte-échantillon du système de transfert. Une vanne hermétique permet d'isoler l'échantillon de l'atmosphère extérieure. La valise de transfert est ensuite sortie de la boite à gants, apportée et connectée sur le système de vieillissement. L'étanchéïté est assurée par un joint torique Avant de remplir la chambre avec une atmosphère riche en oxygène 18, plusieurs étapes doivent être respectées pour contrôler la composition de l'atmosphère dans la chambre d'irradiation.

L'atmosphère est préparée en amont de la chambre d'irradiation. Tout d'abord, en fonction de l'hygrométrie souhaitée, un godet de solution de sel saturée est préparé (sans sel pour

100% d'humidité, NaCl pour 80%), gelé à l'azote liquide et placé à l'intérieur de la chambre. Pour obtenir une atmosphère dépourvue de vapeur d'eau, le mélange gazeux passe par un tamis moléculaires qui piège les molécules d'eau résiduelles. Ce système est aussi utilisé lors de la récupération de l'atmosphère à la fin de l'irradiation. Après fermeture, trois balayages à l'azote (cycle d'évacuation et remplissage) sont réalisés.

L'irradiation s'effectue à l'aide d'une lampe halogène de marque OSRAM offrant une puissance d'éclairement ~600 W/m². La pression à l'intérieur de la chambre est déterminée par un capteur de pression.

Lorsque le processus de vieillissement est terminé, l'atmosphère d'oxygène 18 est récupérée dans la réserve par refroidissement par azote liquide. Quand la jauge de pression indique 0 torr, la vanne de la réserve contenant l'atmosphère est refermée et la chambre est remplie d'azote. L'échantillon est alors remis dans la valise et sa vanne est refermée. Il est alors possible de retirer la valise de la chambre ainsi que le godet contenant la solution. Après fermeture de la chambre, trois balayages à l'azote sont effectués afin d'éliminer l'oxygène et l'humidité résiduels.

- <u>Décalage des fréquences</u>

Du fait de la masse plus importante de l'atome d'oxygène 18, comparée à celle de l'atome d'oxygène 16, les fréquences de vibrations des produits d'oxydation formés avec cet isotope vont se retrouver décalées par rapport à celles de leurs homologues formés avec de l'oxygène 16. Il est possible de déterminer par calcul le décalage résultant.

Si nous prenons le cas d'une molécule diatomique, la fréquence fondamentale de vibration d'une liaison peut s'exprimer par les équations suivantes [84, 85] :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \text{et} \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Avec: ν = fréquence de vibration — m_1 = masse du 1er élément de la liaison

k = constante de force — m_2 = masse du 2nd élément de la liaison

μ = masse réduite.

La fréquence nécessaire à une radiation pour provoquer une excitation au premier état excité est égale à la fréquence de vibration d'une liaison. Elle est donc proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la masse réduite.

Posons :

$$\nu_{16} = \tfrac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_{16}}} \qquad \nu_{18} = \tfrac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu_{18}}}$$

$$\nu_{16} - \nu_{18} = \tfrac{1}{2\pi}\sqrt{k} \times \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{16}}} - \frac{1}{\sqrt{\mu_{18}}} \right) \qquad \frac{\nu_{16} - \nu_{18}}{\nu_{16}} = \frac{\sqrt{\mu_{18}} - \sqrt{\mu_{16}}}{\sqrt{\mu_{18}}}$$

Si m_1 est un atome de carbone et m_2 un atome d'oxygène, les masses réduites dans le cas de l'oxygène 18 et de l'oxygène 16 donneront :

$$\mu_{16} = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} = 48/7 \qquad \mu_{18} = \frac{12 \cdot 18}{12 + 18} = 36/5$$

$$\frac{\nu_{16} - \nu_{18}}{\nu_{16}} = \frac{\sqrt{36/5} - \sqrt{48/7}}{\sqrt{36/5}} \approx 0.024$$

En supposant que ν_{16} soit voisine de 1700 cm^{-1}, ce qui est généralement le cas des liaisons C=O, on obtient un décalage de :

$$\Delta\nu = \nu_{16} - \nu_{18} = 0.024 \times 1700 \approx 40$$

Le décalage de la bande du produit carbonylé $\Delta\upsilon$ sera de l'ordre de 40 cm^{-1}. Cependant cette étude théorique concerne des molécules diatomiques, donc elle ne tient pas compte de l'influence des autres liaisons et donc de l'environnement électronique de la fonction carbonylée. Le décalage observé de manière pratique peut se trouver légèrement modifié par rapport à la théorie.

b) Vieillissement thermique

Dans le cas des expériences de vieillissement thermique, des étuves thermostatées à 60, 100 et 150°C ont été utilisées. La régulation thermique est gérée par une ventilation.

3) Méthode d'analyse

a) Méthodes spectroscopiques

i) Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration.

Les spectrophotomètres infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) utilisés sont des spectromètres Nicolet 760 Magna IR (analyse en transmission) et Nicolet 5SXC (analyse ATR et IRRAS). Les appareils sont équipés d'un détecteur DTGS à large gamme spectrale (surface du détecteur composée de sulfate de triglycine deutériée).

- Spectroscopie Infrarouge en Transmission

Dans le cas d'échantillons déposés sur des substrats transparents en infrarouge, l'analyse en transmission a été utilisée. Elle permet d'enregistrer le spectre du matériau polymère en mesurant directement la transmission de la lumière infrarouge au travers de l'échantillon.

Elle tient compte des caractéristiques chimiques sur toute l'épaisseur du film et sur une zone d'analyse de 5mm × 2mm (surface de la section droite du faisceau infrarouge).[86] Le suivi infrarouge d'un échantillon peut être considéré comme quantitatif pour peu que celui-ci ait une épaisseur homogène et que l'analyse se fasse toujours sur la même zone.

Les paramètres d'acquisition utilisés avec ce dispositif sont les suivants : moyenne sur 32 acquisitions avec une résolution de 4 cm^{-1}.

- Spectroscopie Infrarouge en Réflexion-Absorption

Cette technique d'analyse est particulièrement intéressante pour l'étude de couches minces sur des substrats réflecteurs. Dans le cas de couches minces, le faisceau infrarouge analysé est celui qui a été absorbé par la couche puis réfléchi par le substrat. Dans ce cas, le suivi d'un échantillon peut aussi être considéré comme quantitatif (Figure 9).

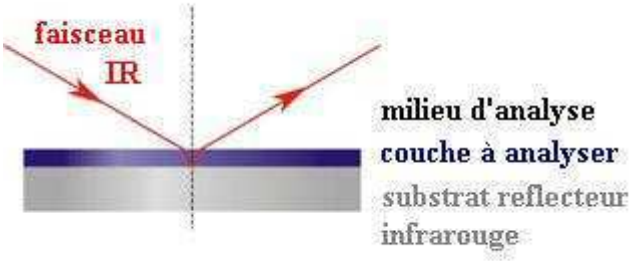


Figure 9 : schéma de fonctionnement de la spectroscopie infrarouge en réflexion-absorption

Les paramètres utilisés avec ce dispositif sont les suivants : angle incident de 45°, moyenne sur 512 acquisitions avec une résolution de 4 cm^{-1} pour le spectrophotomètre Nicolet 5SXC à détecteur DTGS.

ii) Spectrophotométrie UV-visible

En règle générale, la transmission dans le visible des polymères est diffuse. De ce fait, afin de pouvoir analyser la transmission totale de la lumière (directe + diffuse), la sphère d'intégration est utilisée.[86]

La sphère d'intégration est une sphère creuse dont l'intérieur est recouvert d'une couche d'un composé réfléchissant dans le domaine UV-visible, généralement de l'oxyde de magnésium ou du sulfate de baryum. Elle est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre.[86] La source lumineuse est une lampe halogène à filament de tungstène dans la partie visible. Dans le domaine spectral inférieur à 350 nm, on utilise une lampe au deutérium sous moyenne pression dont le spectre d'émission est un continuum entre 160 nm et 400 nm.

Dans le cas de notre étude, les spectres sont enregistrés en transmittance entre 200 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu 2200 équipé d'une sphère d'intégration.

iii) Spectroscopie de fluorescence

Les mesures d'émission de fluorescence ont été réalisées à l'aide d'un spectrofluorimètre Perkin-Elmer LS 55 équipé d'une lampe Xénon à décharge.

Les échantillons peuvent être analysés soit sous forme de dépôt sur substrat de verre soit en solution dans une cuvette en quartz de dimension 1 cm × 1 cm. Lors des analyses la longueur d'onde d'excitation variait entre 300 et 500 nm et l'analyse se faisaient entre 350 et 800 nm. La détection s'effectue à un angle de 90° par rapport au faisceau d'excitation (Figure 10).

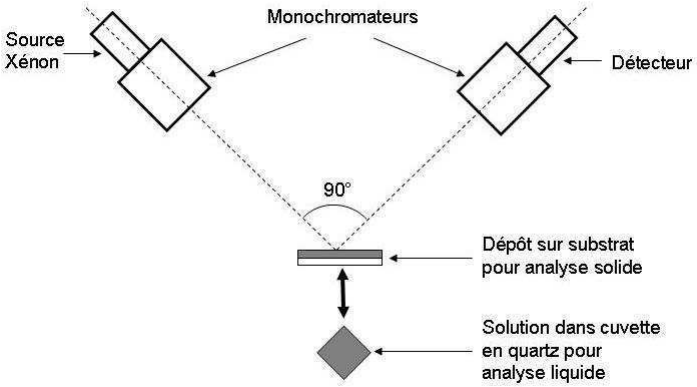


Figure 10 : Schéma de fonctionnement de la spectroscopie de fluorescence

iv) Spectrophotométrie résolue dans en temps

Cette technique permet de mettre en évidence des intermédiaires réactionnels de courte durée de vie. Les espèces transitoires peuvent être un radical, un ion radical ou une molécule à l'état excité.

Le principe de cette technique consiste à perturber le système étudié par excitation lumineuse brève et intense puis à suivre l'évolution du système en fonction du temps vers un retour à l'état initial ou vers un nouvel état d'équilibre.[87] Elle permet ainsi d'effectuer des mesures cinétiques et spectroscopiques dans l'échelle de temps de la réaction élémentaire.

La source d'excitation doit être brève (éclair) afin de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie et d'atteindre une concentration suffisante d'espèces transitoires détectables par absorption UV-visible.

Les études en cinétique rapide ont été réalisées à l'aide du montage représenté sur la Figure 11. La source d'excitation utilisée est un laser à colorant pompé par un laser à azote. Dans ce type de système, un colorant en solution est optiquement pompé par un laser à azote produisant ainsi une lumière laser pulsée dans le domaine du visible. Les différents colorants mis à disposition permettent d'accorder la longueur d'onde d'excitation. Le changement de la cuvette de colorant permet de modifier la longueur d'onde laser de sortie. L'impulsion laser possède les caractéristiques suivantes : durée < 1 ns et fréquence de 4 Hz.

La source d'analyse est constituée d'une lampe à filament de tungstène. La longueur d'onde d'analyse est déterminée à l'aide de deux monochromateurs avant et après l'échantillon ce qui a pour effet de minimiser la quantité de lumière d'analyse incidente sur l'échantillon, réduisant ainsi le rapport signal/bruit au niveau du photo-détecteur. L'unité de détection est composée d'une photodiode équipée de filtres passe-haut et passe-bas appropriés. Le signal reçu par l'unité est ensuite enregistré sur un oscilloscope puis traité au niveau du système informatique.[88]

Le faisceau d'excitation arrive sur l'échantillon avec un angle de 45° par rapport à l'axe du système de détection. Les monochromateurs permettent de sélectionner la longueur d'onde d'analyse et le photo-détecteur suit les variations de l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon à cette longueur d'onde avant et après l'impulsion laser. Ces variations d'intensités sont ensuite numérisées par l'oscilloscope puis transmises au système informatique pour être traitées.

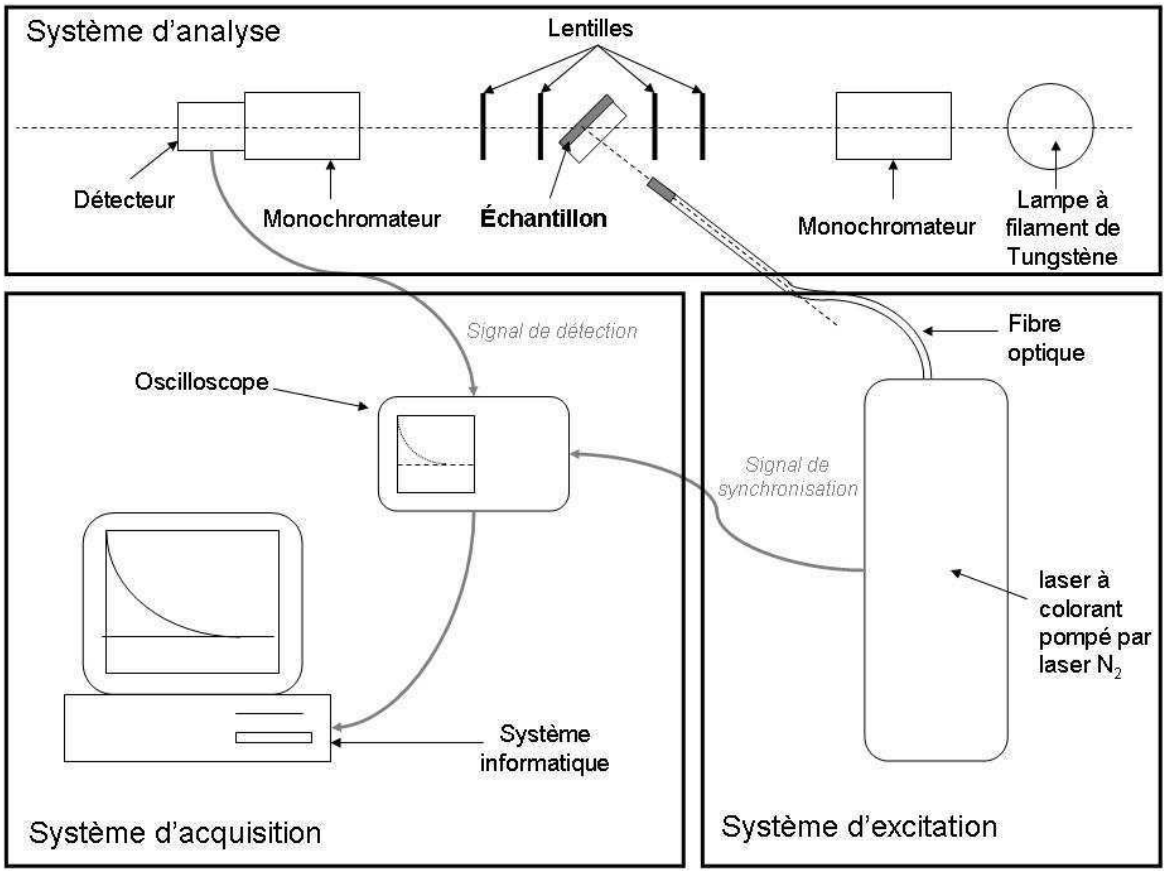


Figure 11 : Schéma de montage pour les études en cinétique rapide

b) Méthodes de dérivation chimiques

Les réactions de dérivation consistent en des traitements chimiques de la matrice polymère par des réactifs susceptibles de modifier la nature de certains produits d'oxydation en modifiant leur fonctionnalité. Ces traitements, associés à l'analyse par spectrophotométrie infrarouge, contribuent efficacement à l'identification des produits issus de la dégradation. En effet, la comparaison des échantillons avant et après traitement met en évidence les bandes IR qui « réagissent » avec le composé utilisé et la formation de nouvelles bandes, appelées « bandes de dérivation », qui correspondent aux fonctions nouvellement crées. En fonction de la sélectivité des réactifs utilisés, la nature des produits d'oxydation peut être révélée de manière qualitative.

i) Traitement par tétrafluorure de soufre (SF_4)

Le tétrafluorure de soufre est un agent de fluorination qui permet de substituer les atomes d'oxygène des fonctions carbonylées ou hydroxylées par des atomes de fluor.[89-92] Dans nos conditions d'utilisation (température et pression ambiantes), SF_4 réagit avec les acides, les alcools et les hydroperoxydes mais ne réagit pas ni avec les cétones, les aldéhydes, les esters ou les lactones.[89-91, 93]

Le traitement permet de mettre en évidence les fonctions acides carboxyliques qui sont transformées en fluorures d'acides selon la réaction suivante (Schéma 17).

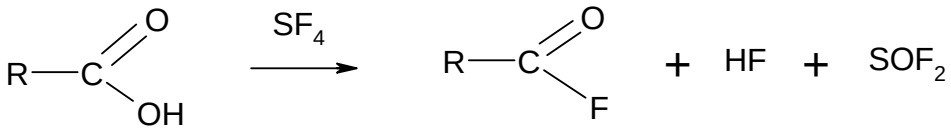


Schéma 17 : réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques en fluorures d'acides

La fréquence de vibration des fluorures d'acides dépend du degré de substitution sur le carbone en α de la fonction carbonylée ainsi qu'avec la nature du polymère.[93] La réaction de dérivation permet principalement d'apporter des précisions quant à la structure des acides présents dans le matériau en différenciant les acides saturés des acides α,β-insaturés ou aromatiques (Tableau 2). Après traitement, la disparition totale de l'absorption IR entre 3800 et 3100 cm^{-1} correspondant aux produits hydroxylés (alcool, acides, hydroperoxides) permet de vérifier que la réaction est totale.

	Acide carboxylique (sous forme dimère)	**Fluorure d'acide correspondant**
Vibration IR C=O	*Acide saturé : 1710 – 1720 cm^{-1}*	*Fluorure d'acide saturé : ~1840 cm^{-1}*
Vibration IR C=O	*Acide α,β-insaturé/aromatique : ~1695 cm^{-1}*	*Fluorure d'acide insaturé/aromatique : ~1810 cm^{-1}*

Tableau 2 : vibrations IR des fluorures dérivés d'acides carboxyliques

Lors de cette étude, nous avons utilisé le mode opératoire suivant. L'échantillon est placé dans un réacteur en Téflon. Un dégazage de 5 min à l'azote est effectué avant de faire circuler le SF_4 pendant 2 min. Après cette étape, le réacteur est scellé. Après 24h de traitement, le réacteur est purgé à l'aide d'un courant d'azote pendant 5 min. L'excès de SF_4 est piégé dans une solution de soude. L'échantillon est analysé par spectrophotométrie infrarouge immédiatement après traitement.

ii) Traitement par l'ammoniac (NH_3)

L'ammoniac réagit avec les acides carboxyliques pour former des sels d'ammonium. Il peut également réagir avec les esters pour former des amides[94] (Schéma 18, Tableau 3).

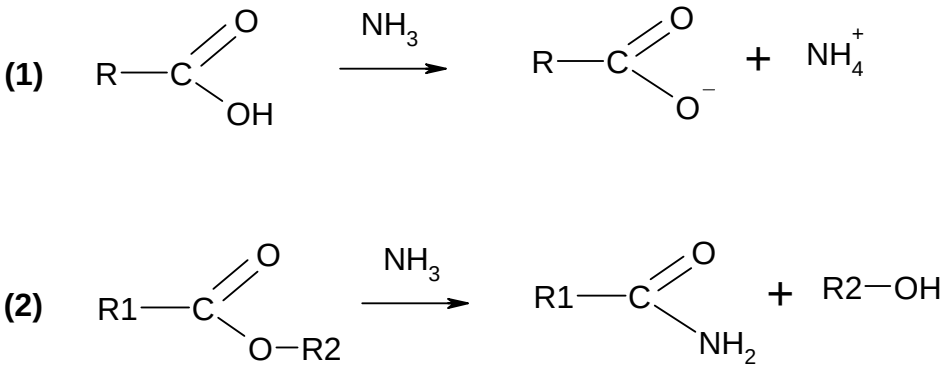


Schéma 18: réaction de dérivation chimique des acides carboxyliques (1) et des esters/formiates (2) par l'ammoniac

	Produit de départ	**Produit de dérivation correspondant**
Vibration C=O	*Acide carboxylique saturé : 1710 – 1720 cm^{-1}*	*Sel d'ammonium quaternaire : 1540 – 1650 cm^{-1}*
Vibration C=O	*Ester saturé/conjugué: 1715 – 1760 cm^{-1}*	*Amide : 1630 – 1695 cm^{-1}*
Vibration C=O	*Formiate : 1710 – 1740 cm^{-1}*	*Formamide : ~1680 cm^{-1}*

Tableau 3: vibrations IR des produits dérivés résultant du traitement par NH_3

L'échantillon est placé dans un réacteur qui est ensuite purgé par un flux d'azote pendant 5 minutes. Puis on fait circuler le courant d'ammoniac dans le réacteur pendant toute la durée de la réaction. Dans le cas de nos expériences, elle a été déterminée à 30 minutes. Après le traitement, le réacteur est purgé à l'aide d'un courant d'azote pendant 5 min. L'excès de NH_3 est piégé dans de l'eau. Les sels d'ammonium formés étant particulièrement instables, l'analyse du film doit être effectuée rapidement.

c) Traitements physiques

i) Thermolyse sous vide

Cette technique a été utilisée sur des échantillons pré-oxydés pour mettre en évidence la stabilité thermique de certains produits d'oxydation. En effet, la thermolyse sous vide permet de dégrader certaines espèces chimiques, instables thermiquement, comme les hydroperoxydes[95, 96] selon un phénomène purement homolytique, i.e. sans intervention de l'oxygène.

Les échantillons sont placés dans des tubes de verre borosilicatés (Pyrex). Un vide primaire (10^{-2} mbar) est d'abord établi via une pompe à palette, puis, une pompe à diffusion prend le relais pour qu' un vide secondaire de 10^{-5} mbar soit atteint. Le tube est alors scellé puis placé dans une des étuves décrites précédemment.

Au cours de l'étude, des thermolyses à 60°C ont été effectuées.

ii) Irradiation sous vide (photolyse)

Cette technique a été utilisée dans le cadre de deux types d'étude. Tout d'abord, elle a permis d'étudier le comportement d'échantillons vierges au cours du vieillissement photochimique en absence d'oxygène. Ensuite, tout comme la thermolyse sous vide, cette méthode, utilisée sur des échantillons pré-oxydés, a permis de mettre en évidence l'instabilité photochimique de certains produits d'oxydation. En effet, il est connu que les cétones sont instables photochimiquement alors qu'elles sont stables thermiquement.[49, 97] En irradiant ces fonctions dans leur bande d'absorption, il peut se produire une réaction de Norrish (Schéma 19).[49]

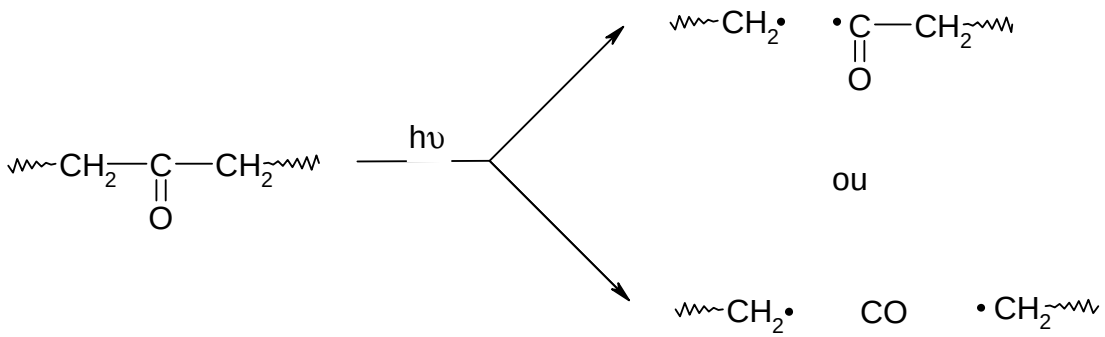


Schéma 19 : Réaction de Norrish Type I

Les hydroperoxides absorbent eux aussi dans le domaine UV-visible, leur photolyse peut conduire de la même façon à l'homolyse de la liaison O-O de ces espèces.

Comme pour les échantillons destinés à la thermolyse, les échantillons sont placés dans des tubes de verre borosilicatés scellés sous vide (Pyrex). Le tube scellé est placé dans une enceinte de vieillissement accéléré SEPAP 12-24 décrite précédemment.

iii) Extraction des produits de faible masse molaire

Cette méthode a été utilisée pour détecter les produits de faible masse molaire éventuellement formés au cours du processus de vieillissement.[98] Des échantillons pré-oxydés ont été plongés pendant 24h dans 10 ml de méthanol (MeOH). Les analyses des échantillons par spectrophotométrie IR et UV-visible, avant et après traitement, permettent de quantifier les produits d'oxydation extraits de la matrice polymère. De la même façon, le spectre UV-visible de la solution résultante est effectué.

d) Analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique

La chromatographie d'exclusion stérique ou SEC (Size Exclusion Chromatography) est une technique qui permet de déterminer plusieurs types de masse molaire (dont M_n, masse molaire moyenne en nombre et M_w, masse molaire moyenne en poids) ainsi que la polydispersité de l'échantillon considéré. Cette technique conduit à un fractionnement des espèces macromoléculaires selon leur taille, c'est-à-dire selon le volume hydrodynamique en solution. Cette technique consiste en effet à éluer une solution d'un échantillon de polymère dans une

colonne qui comporte une phase stationnaire constituée par un gel présentant une structure poreuse. La séparation est basée sur un effet d'exclusion stérique dans les pores de la phase stationnaire. Les espèces dissoutes sont éluées par ordre croissant des masses moléculaires.[99] Dans le cadre de notre étude, cette méthode d'analyse a été utilisée pour observer l'évolution de la masse molaire du polymère en fonction du degré de vieillissement.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type VISCOTEK muni d'une colonne linéaire TSK de type GMHXL. L'appareil est étalonné à l'aide d'échantillons standard de polystyrène de différentes masses molaires. Il est équipé de plusieurs types de détecteurs : réfractomètre (Viscotek VE 3580) pour la concentration, UV-visible (Viscotek S3210) et viscosimètre (Viscotek TriSec Model 270). Les films minces déposés sur lame de verre sont analysés après vieillissement et dissolution dans 2 ml de THF. La solution est ensuite filtrée en utilisant un filtre Nylon à 0,2 µm. Les volumes injectés sont de 100 µl. La température du système est la température ambiante.

Cependant, le vieillissement peut entraîner la perte de fonction ou la réticulation du polymère. De telles modifications de la structure chimique peuvent provoquer l'insolubilité partielle du matériau et seule la partie soluble du polymère pourra être analysée par SEC. Dans ces cas la, il n'est pas possible d'étudier le matériau dans sa globalité.

Chapitre III :

Vieillissement d'un polymère conjugué donneur : MDMO-PPV

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de dégradation du MDMO-PPV dans différentes conditions : vieillissement photochimique ou thermique, en présence ou en absence d'oxygène.

Avant de commencer l'étude proprement dite, nous analyserons le matériau de référence par les techniques spectroscopiques IR, UV-visible et émission de fluorescence. Les attributions des bandes de vibration IR seront proposées.

La deuxième partie concernera le vieillissement du polymère en présence d'oxygène. Cette étude portera sur l'identification des photo-produits formés au cours de l'irradiation, la perte de certaines fonctions chimiques ainsi que l'évolution des propriétés photo-physiques du matériau au cours de la photo-oxydation. De la même façon, le vieillissement thermique du MDMO-PPV sera étudié. Ceci nous permettra de dissocier l'effet thermique de l'effet photochimique, et de comprendre l'influence du rayonnement lumineux. De même, nous étudierons le comportement photochimique du MDMO-PPV sous faible pression d'oxygène.

Dans un troisième temps, nous porterons notre attention sur les intermédiaires réactionnels ($^1O_2$, $O_2^{\bullet-}$, MDMO-PPV$^{\bullet+}$…) entrant en jeu au cours de la photo-oxydation et sur leur rôle dans la dégradation du polymère.

Dans la dernière partie, le matériau sera étudié lors du vieillissement en absence d'oxygène, *i.e.* dans des conditions plus proches de son utilisation dans les cellules photovoltaïques.

1) Caractérisation du MDMO-PPV à l'état initial

Sur les Figure 12 et Figure 14 sont représentés les spectres infrarouges, UV-visible et de fluorescence du MDMO-PPV.

L'attribution des modes de vibration des bandes actives en infrarouge du matériau étudié (Figure 12) est donnée dans le Tableau 4. Les bandes IR ont été identifiées par comparaison avec des composés moléculaires modèles et sur la base de différentes données de la littérature.[84, 85, 100]

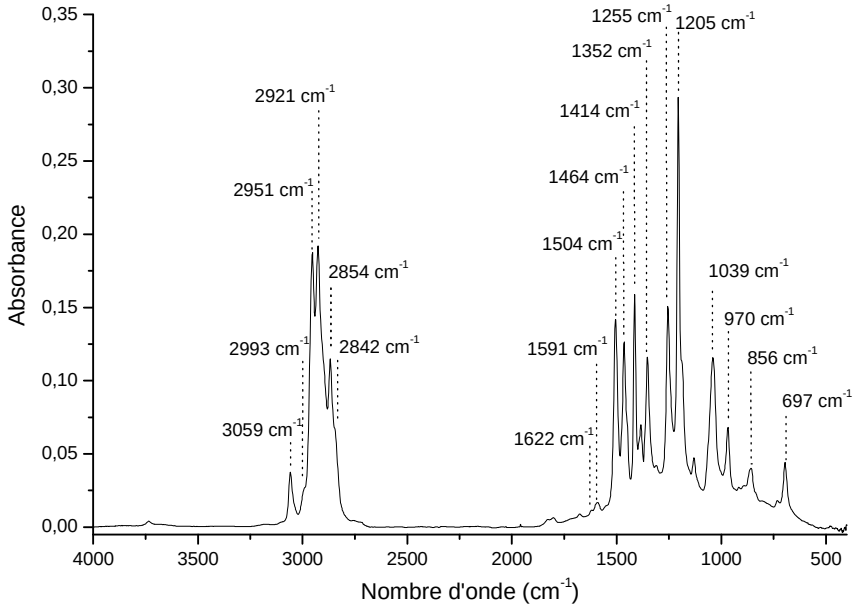


Figure 12 : Spectre IRTF du MDMO-PPV

υ (cm^{-1})	Attribution
3059	υ C-H du vinylène
2993	υ C-H aromatique
2951	υ_a CH_3
2924	υ_a CH_2
2898	υ R_3C-H
2868	υ_s CH_3
2854	υ_s CH_2
1827-1801	ϕ C-H wag
1620	υ C=C du vinylène
1591	υ C-C aromatique
1505	υ semi-circulaire des C-C aromatique
1464	δ CH_2
1460	δ_a CH_3
1414	υ semi-circulaire des C-C aromatique
1384	δ_s CH_3
1365	δ R_3C-H
1352	υ ϕ-alkoxy
1255	υ ϕ-alkoxy
1205	υ ϕ-alkoxy
1040	υ ϕ-alkoxy
970	déformation hors-du-plan CH du vinylène (*trans*)
860	déformation hors-du plan CH phenyle
697	déformation hors-du-plan CH du vinylène (*cis*)

Tableau 4 : Attribution des bandes de vibration du MDMO-PPV. ϕ = noyau aromatique. υ = vibration de valence, symétrique (υ_s) ou asymétrique (υ_a). δ = vibration de déformation, symétrique (δ_s) ou asymétrique (δ_a).

L'épaisseur des dépôts ne pouvant être mesurée directement, une courbe de calibrage a été mise en place pour pouvoir déterminer l'épaisseur des échantillons étudiés. Plusieurs dépôts ont été effectués à partir de solutions de concentrations différentes, les paramètres de dépôt à la tournette restant identiques. L'épaisseur de chaque couche a été mesurée à l'aide d'un « profilomètre » puis les échantillons ont été analysés en spectrophotométrie infrarouge en transmission. La courbe donnant l'épaisseur en fonction de l'absorbance de la bande à 1502 cm^{-1} a alors été tracée (Figure 13).

Ainsi, l'épaisseur des échantillons analysés en spectrophotométrie IR en transmission peut être évaluée en utilisant l'équation suivante :

$e = 13473 \times Abs_{1502}$ avec : e = épaisseur en nm

Abs_{1502} = absorbance à 1502 cm^{-1}

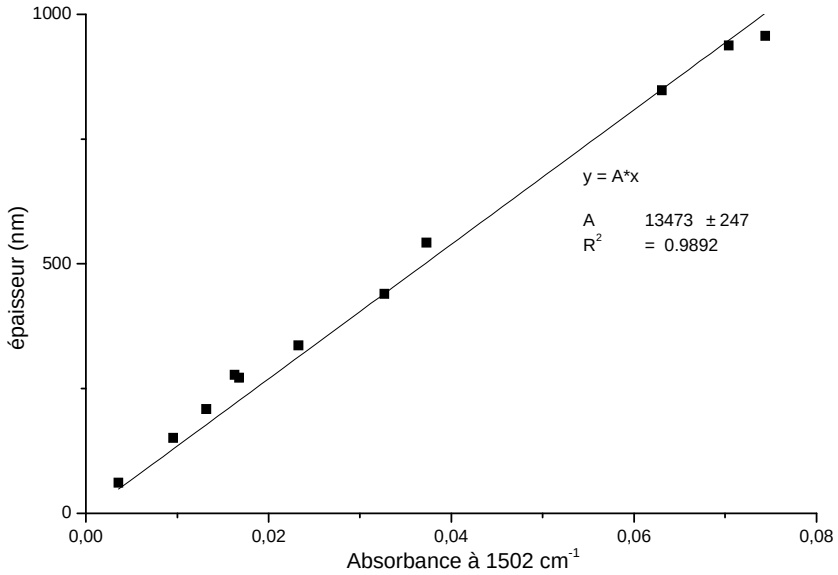


Figure 13 : Courbe d'étalonnage. Epaisseur du dépôt en fonction de la bande IR centrée à 1502 cm^{-1}.

Les spectres d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence ont été acquis soit en phase solide (dépôt de ~200 nm sur substrat verre:ITO) soit en solution ($C_{MDMO-PPV}$ = 0,014 $g.l^{-1}$en solution dans du toluène). Pour les spectres de fluorescence, la longueur d'onde d'excitation était fixée à λ_{ex} = 500 nm pour l'échantillon sous forme solide et λ_{ex} = 490 nm pour le polymère en solution.

Le MDMO-PPV présente, en solution et sous forme solide, une large bande d'absorption centrée à 500 nm due à la structure conjuguée du système. Cependant, dans le cas du dépôt, un l'élargissement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde est observé. Il correspond au recouvrement des orbitales π des chaînes de polymères.

Les deux spectres de fluorescence (dépôt ou solution) sont assez différents. En effet, un décalage de 30 nm est observé entre les deux maxima, *i.e.* 560 nm pour le polymère en solution et 590 pour le polymère sous forme solide. Selon Zheng et coll.[101] la fluorescence à 590 nm correspond à des centres d'émission additionnels tels que des excimères ou à des agrégats avec différents degrés de recouvrement entre les chaînes. Ce type de fluorescence apparaît lorsque la solution est très concentrée ou que le polymère se trouve sous forme de film et donc que le recouvrement des orbitales π devient probable.

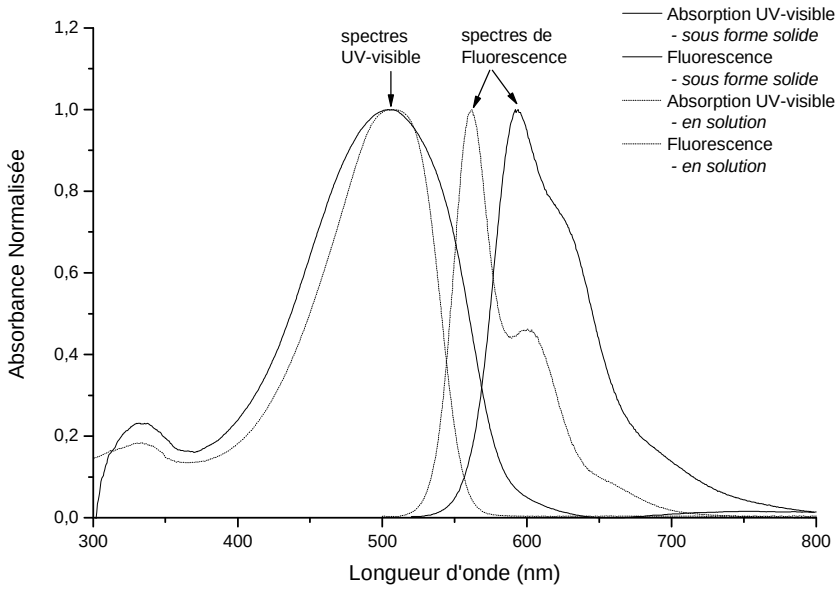


Figure 14 : Spectres UV-visible et de fluorescence du MDMO-PPV

2) Dégradation du MDMO-PPV en milieu oxygéné

a) Photo-oxydation

Sauf pour les cas particuliers indiqués, le vieillissement photo-oxydatif a été effectué dans les enceintes SEPAP 12-24 à l'air ambiant et le polymère utilisé pour cette étude provient d'échantillons fournis par IMEC.

i) Evolution du spectre IR

Sous irradiation en présence d'air, le MDMO-PPV subit de nombreux changements structuraux. En effet, il est possible d'observer l'apparition de nouveaux produits ainsi que la disparition de certaines fonctions du polymère. Les Figure 15-A et Figure 15-B mettent en évidence l'apparition de photo-produits, respectivement dans la zone des carbonyles et des hydroxyles.

De la même façon, il est possible d'observer la disparition de certaines fonctions du polymère comme présentée sur la Figure 16.

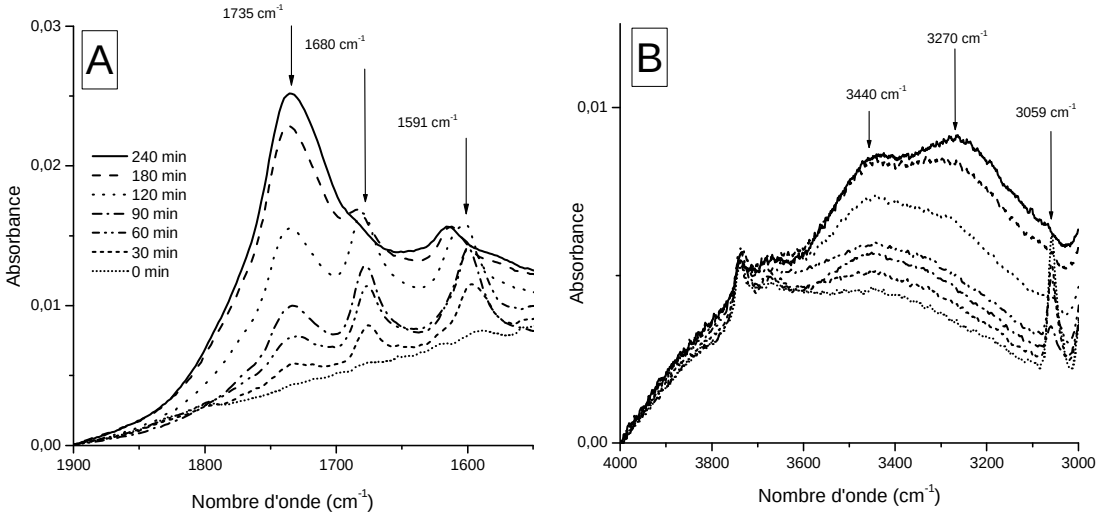


Figure 15 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation. (A) Zone des carbonyles: 1900 – 1550 cm^{-1} et (B) zone des hydroxyles: 4000 – 3000 cm^{-1}.

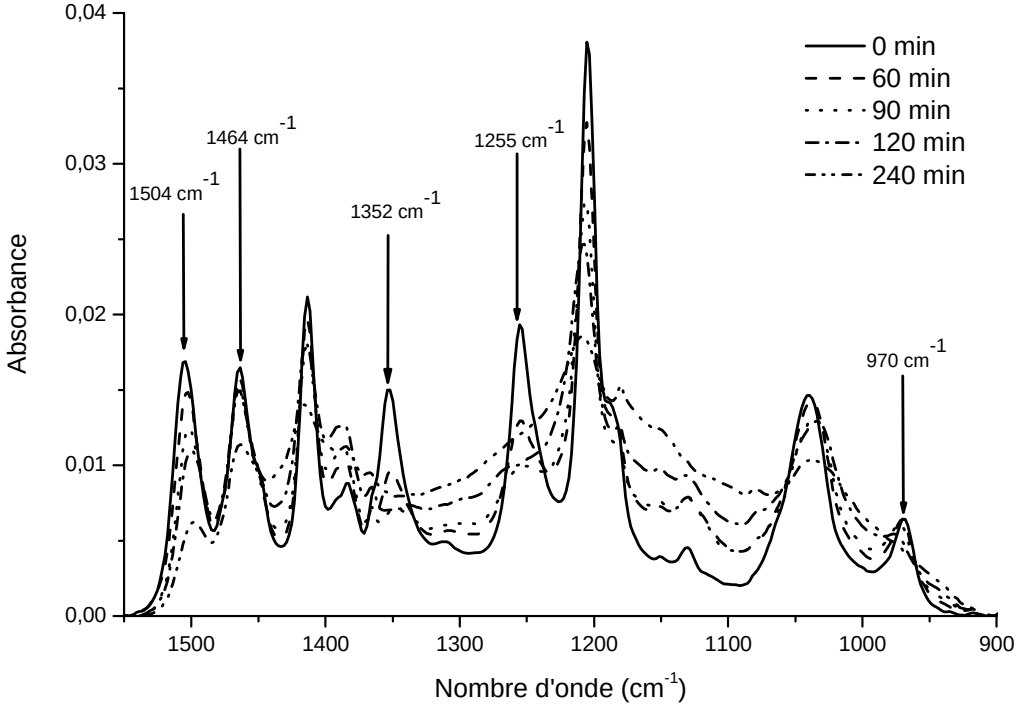


Figure 16 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation. Zone comprise entre 1550 et 900 cm^{-1}.

- Zone d'absorption comprise entre 1900 et 1500 cm^{-1}

Lors d'une irradiation de 240 min, on observe le développement d'un massif composé de deux maxima distincts correspondant à des photo-produits (Figure 15-A). Le premier assez large situé à 1735 cm^{-1} est une enveloppe qui intègre différentes bandes IR. Le second maximum se situe à 1680 cm^{-1}. Dans cette même région, se trouve la bande à 1591 cm^{-1}, bande de vibration propre au polymère. La fréquence et l'intensité de cette bande évoluent en cours d'irradiation.

Massifs à 1735 et 1680 cm^{-1} :

Dans les premières phases du vieillissement, les intensités de ces deux bandes augmentent simultanément. Puis, alors que la bande à 1735 cm^{-1} continue de se développer, la bande à 1680 cm^{-1} atteint un maximum, puis décroît, et se « fond » peu à peu dans le massif centré à 1735 cm^{-1}. La bande à 1680 cm^{-1} n'est plus observée après 240 min d'irradiation.

Bande de vibration à 1591 cm^{-1} :

Cette bande a été attribuée à un mode de vibration du noyau aromatique. Elle possède la caractéristique d'être extrêmement sensible à la substitution du cycle. Si le cycle est substitué

de façon symétrique cette bande est inactive en IR. Au contraire, plus la dissymétrie du système est importante, plus cette bande est intense. La nature des substituants peut aussi affecter la position de la bande, voire la dédoubler dans certains cas.[84, 85]

Ainsi, on peut remarquer qu'à l'état initial l'intensité de la bande à 1591 cm^{-1} est très faible. En effet, le polymère présente une symétrie de sa structure. Cependant, au cours de l'irradiation, l'augmentation de l'intensité et le déplacement du maximum vers 1600 cm^{-1}de cette bande de vibration sont observés. Ceci pourrait traduire la perte de la structure symétrique de l'unité de répétition, c'est à dire une modification au niveau de la substitution du cycle. Nous pouvons donc raisonnablement penser qu'un des deux groupes alkoxyles présents sur le cycle s'est photo-oxydé, provoquant cette dissymétrie quant à la substitution des noyaux aromatiques.

- Zones d'absorption comprise entre 3800 et 3000 cm^{-1}

Sur la Figure 15-B, on observe le développement d'une large bande IR ayant deux maxima : l'un à 3440 cm^{-1} et l'autre 3270 cm^{-1}. Ce massif correspond à la formation de produits hydroxylés liés par liaison hydrogène. Les produits absorbant autour de 3400 cm^{-1} pourraient correspondre à des alcools ou des hydroperoxydes. Ceux qui se trouvent aux alentours de 3200 cm^{-1} sont généralement attribués à des acides carboxyliques.[102]

Dans cette même zone, on observe la diminution de l'absorbance de la bande IR à 3059 cm^{-1}. Celle-ci correspond à la vibration de valence du groupement C-H de la double liaison. Il y a donc consommation des doubles liaisons du MDMO-PPV au cours de l'irradiation en présence d'oxygène, comme le montre la variation su spectre UV-Vis.

- Zone d'absorption entre 1500 et 900 cm^{-1}

Nous allons maintenant nous intéresser à d'autres fonctions caractéristiques du polymère. Lors du vieillissement sous irradiation, certaines bandes de vibration du polymère disparaissent plus rapidement que d'autres, en particulier celles qui correspondent aux fonctions éther (1352 et 1255 cm^{-1}) et aux doubles liaisons (970 cm^{-1}) comme le montre la Figure 16.

La bande à 970 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation hors du plan du groupement C-H de la double liaison dans sa conformation *trans*. Il apparaît sur l'évolution du spectre infrarouge que l'intensité de cette bande décroît rapidement.

De même, la vitesse de disparition des bandes à 1352 et 1255 cm^{-1}, correspondant aux vibrations C-O des éthers, est notable.

ii) Irradiation sous oxygène 18

La photo-oxydation du MDMO-PPV a été menée sous une pression partielle d'oxygène 18 de 207 mbar. Les spectres IR des dépôts vieillis sous $^{18}O_2$ ont été comparés à ceux obtenus dans le cas du photovieillissement sous air (sous $^{16}O_2$) et sont représentés sur la Figure 17.

Les produits formés à 1735 cm^{-1} et 1680 cm^{-1} sous irradiation en présence d'oxygène 16 se retrouvent, dans le cas du vieillissement sous oxygène 18, centrés à 1705 et 1650 cm^{-1}, respectivement. Le décalage observé est de ~30 cm^{-1} et peut être considéré comme assez proche de la théorie (40 cm^{-1}, cf. Chapitre I). Nous avons donc confirmation que ces deux produits carbonylés proviennent de la fixation d'oxygène de l'atmosphère et non d'un quelconque réarrangement faisant intervenir les atomes d'oxygène de la matrice polymère.

A l'opposé, la fréquence de la bande à 1591 cm^{-1} ne change pas que l'irradiation ait été menée sous oxygène 16 ou 18. Nous confirmons ainsi que cette bande correspond à une vibration propre au polymère, dont l'intensité et la fréquence sont modifiées quand la substitution du cycle varie du fait de la photo-oxydation de la matrice polymère.

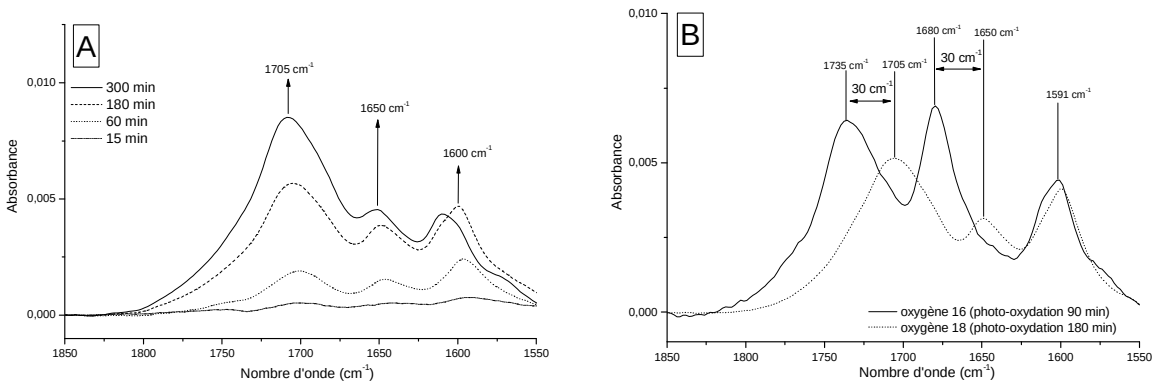


Figure 17 : (A) Evolution du spectre IR du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation sous $^{18}O_2$. (B) Comparaison du spectre IR dans la zone des produits carbonylés d'échantillons vieillis sous $^{16}O_2$ (trait plein) ou sous $^{18}O_2$ (trait pointillé).

iii) Evolution du spectre UV-visible

Comme le montre la Figure 18, la photo-oxydation provoque aussi des modifications notables du spectre UV-visible du polymère.

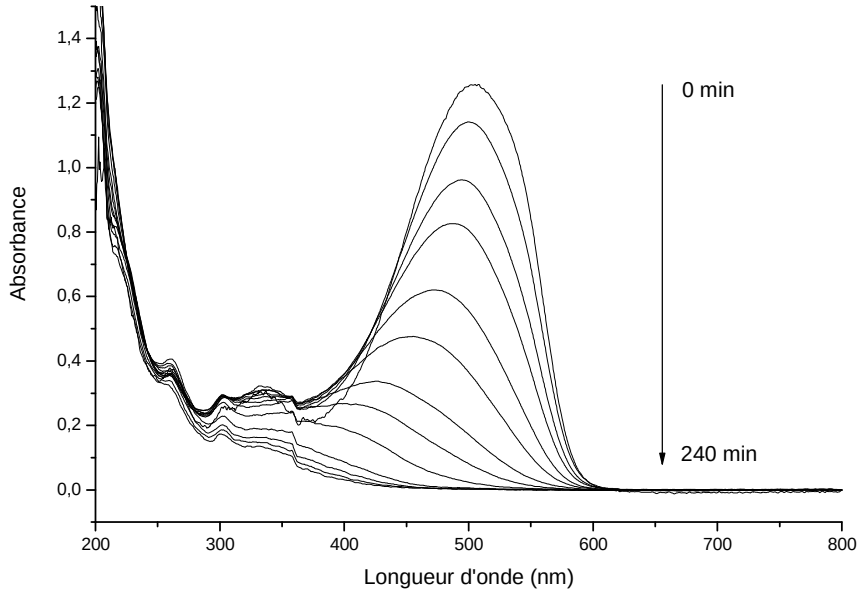


Figure 18 : Evolution du spectre UV-visible du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation.

Avant irradiation, une large bande d'absorption centrée à 500 nm est observée sur le spectre UV-visible. Au cours de l'irradiation, la diminution de l'intensité de la bande d'absorption ainsi que le décalage vers les plus courtes longueurs d'onde sont observés. Ces observations suggèrent la perte des fonctions vinylène, réduisant la longueur de conjugaison du polymère et conduisant ainsi à la décoloration du polymère (perte de l'absorption UV-visible).

iv) Etude cinétique du vieillissement

La Figure 19 représente l'évolution de l'absorbance des bandes de vibration infrarouge caractéristiques du polymère et des photo-produits formés. L'évolution de l'absorbance UV-visible de l'échantillon à 500 nm est aussi montrée. Cette étude cinétique permet d'obtenir des informations particulièrement intéressantes quant à la photo-dégradation du polymère.

Tout d'abord, on observe que les groupements éther sont parmi les premières fonctions qui disparaissent. Comme rappelé dans la partie bibliographie, les éthers sont connus pour être des fonctions particulièrement oxydables du fait de la présence de l'atome d'hydrogène sur le carbone en α de l'éther. Dans le cas du MDMO-PPV, le groupe méthoxyle est en O-CH_3 alors que le second groupe alkoxyle est en O-CH_2-R. Ces deux atomes d'hydrogène sur le carbone (secondaire) en α de l'éther sont plus labiles que les trois du groupe méthoxy (carbone primaire). Le site O-CH_2-R peut être considéré comme le site d'attaque préférentiel.

La Figure 19 montre aussi une décroissance rapide de l'absorbance à 3059 cm^{-1}. Cette bande correspond à la vibration C-H des fonctions vinylène. Le polymère subit donc une perte rapide des doubles liaisons et donc de la conjugaison, confirmée par la perte de l'absorption UV-visible à 500 nm.

L'analyse cinétique montre que l'absorbance à 1735 cm^{-1} croît continuellement alors que celle à 1680 cm^{-1} passe par un maximum lorsque le groupement éther a totalement disparu.

En ce qui concerne la nature des photo-produits responsables du massif de bandes, il est difficile de les identifier clairement. En effet, dans cette région, il est possible de trouver de nombreux produits d'oxydation. De plus, une vibration IR peut être influencée par l'environnement chimique, notamment les groupes en α et les liaisons hydrogènes. Ainsi, une large bande de vibration pourrait être la convolution de différentes bandes d'absorption. Nous utiliserons des méthodes de dérivation chimique pour mettre en évidence les produits formés, et, éventuellement, pour décomposer les bandes d'absorption.

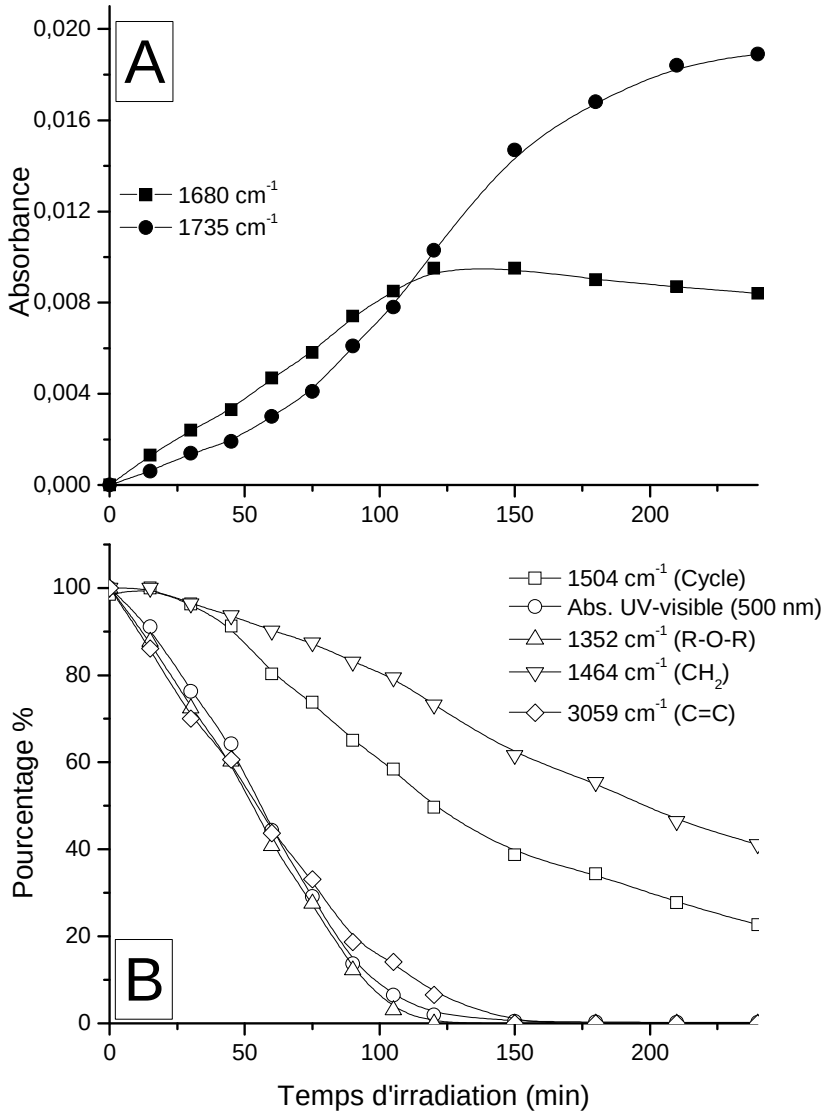


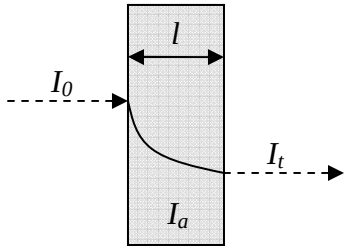
Figure 19 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation. (A) Augmentation de l'absorbance à 1735 cm^{-1} (●) et à 1680 cm^{-1} (■) en fonction du temps d'irradiation. (B) Décroissance normalisée de l'absorbance en IR et en UV-visible du MDMO-PPV : cycle 1504 cm^{-1} (□), absorbance UV-visible à 500 nm (○), éther 1352 cm^{-1} (△), CH_2 1464 cm^{-1} (▽) et double liaison 3059 cm^{-1} (◊).

v) Profil d'oxydation

Avant de présenter les résultats de cette étude, nous allons tout d'abord rappeler la loi de Beer-Lambert:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-Abs} \text{ avec : } Abs = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

$$I_0 = I_t + I_a$$



Lors de l'étude de la photo-oxydation, l'intensité des bandes de vibration caractéristiques de certaines fonctions, plus particulièrement celle des fonctions carbonylées est mesurée. A un temps d'irradiation donné, il est possible de tracer l'absorbance des bandes correspondant aux photo-produits en fonction de l'épaisseur du film irradié. Deux cas existent:

- On observe une droite: la concentration est constante quelque soit la distance depuis la face irradiée; la quantité de produit formée est alors proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon. La formation des photo-produits suit la loi de Beer-Lambert et nous pouvons considérer que nous sommes dans le cas d'une oxydation homogène. La dégradation s'opère de la même façon à cœur et en surface.
- On atteint, au delà d'une certaine épaisseur, un plateau. La formation des photo-produits est alors limitée à une certaine épaisseur. Nous sommes dans le cas d'une oxydation hétérogène. La dégradation ne s'opère que superficiellement, le cœur restant intact.

Dans le cas d'une dégradation photochimique en présence d'oxygène, deux paramètres peuvent limiter la formation des photo-produits dans l'épaisseur des films et engendrer ainsi une dégradation hétérogène.

Le premier est lié à la limitation de la vitesse d'oxydation par la diffusion de l'oxygène. En effet, si dans la matrice la concentration d'oxygène dissous (apporté par diffusion depuis l'atmosphère) est inférieure à la concentration en radicaux formés, un mécanisme de dégradation en absence d'oxygène intervient au cœur du matériau, les processus de photo-oxydation étant limités aux couches superficielles.

Le second est lié à l'absorption de la lumière par le matériau. Ainsi, dans certains cas (polymères "absorbants"), la totalité de l'intensité lumineuse incidente est absorbée par les premières couches et aucune dégradation photochimique n'est observée à cœur.

Pour mettre en évidence un éventuel profil d'oxydation, des échantillons de MDMO-PPV (Aldrich) d'épaisseur variant de 100 à 1000 nm ont été irradiés en SEPAP 12-24. L'intensité

de la bande à 1680 cm^{-1} après 30 min d'irradiation a été tracée en fonction de l'épaisseur du dépôt (Figure 20). La variation de la lumière transmise (I_t/I_0) pour la longueur d'onde 500 nm est aussi représentée sur cette figure.

Les résultats reportés sur la Figure 20 montrent que la courbe représentant l'évolution du produit à 1680 cm^{-1} atteint un plateau pour une épaisseur aux alentours de 300 nm. Au-delà de cette valeur, la même quantité de photoproduits est formée dans les films quelque soit leur épaisseur. Les deux courbes représentées sur la figure, lumière transmise et absorbance à 1680 cm^{-1}, présentent le même profil. Cette observation suggère que c'est la pénétration de la lumière dans l'échantillon qui limite la photo-oxydation. Cet effet doit toutefois être pondéré en raison de l'évolution « dynamique » du profil d'absorption de la lumière. La Figure 21 représente le profil d'absorption de la lumière du polymère (mesuré à 500 nm) pour différentes durées d'irradiation. Cette figure permet de mettre en évidence que l'oxydation s'effectue "couche par couche". En effet, l'oxydation a lieu tout d'abord dans les 300 premiers nanomètres près de la surface. On rappelle que l'oxydation entraîne la "décoloration" du polymère. Donc, l'effet d'écran dû à ces premières couches disparaît progressivement, et l'oxydation peut se propager dans les couches plus internes, c'est à dire plus éloignées de la surface.

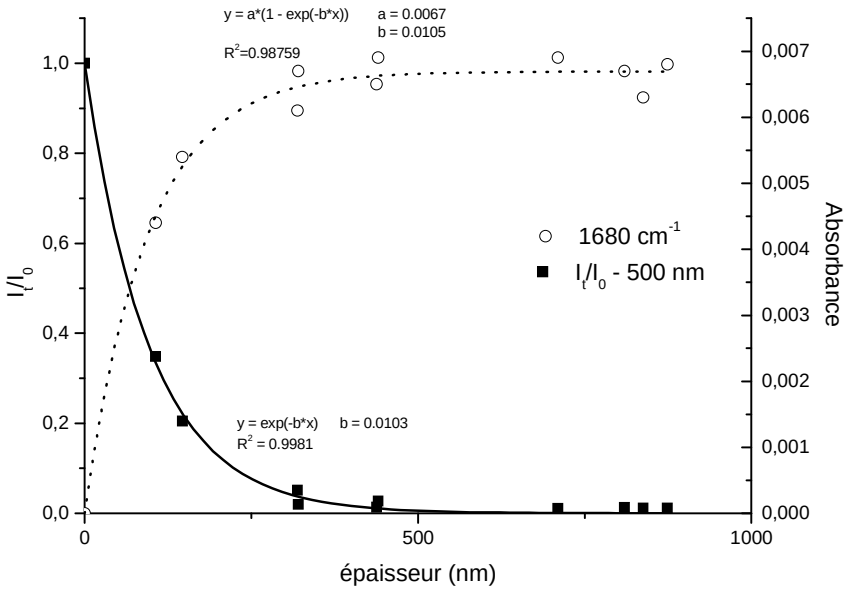


Figure 20 : Profil d'oxydation. Absorbance à 1680 cm^{-1} mesurée au bout de 30 min de photo-oxydation (○ – échelle de droite) et profil de transmission de la lumière pour λ=500 nm (■ – échelle de gauche) en fonction de l'épaisseur.

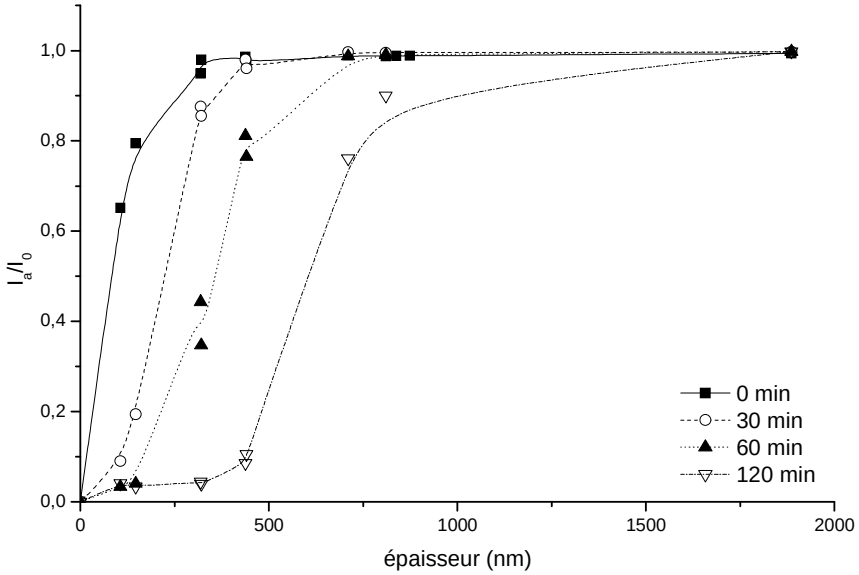


Figure 21 : Evolution du profil d'absorption de la lumière à 500 nm pour différents temps d'irradiation (0, 30, 60 et 120 min).

Cette étude montre donc l'importance qu'il y a de travailler sur des échantillons en couches minces (< 200nm) pour que l'oxydation soit homogène sur toute l'épaisseur du dépôt.

vi) Influence du mode de synthèse

L'influence de l'origine du polymère et donc de son mode de synthèse, sur la dégradation du MDMO-PPV a été étudiée. Comme cela a été rappelé dans la partie expérimentale, trois lots différents de MDMO-PPV ont été utilisés au cours de cette étude : les échantillons fournis par Aldrich et Covion ont été synthétisés en utilisant la méthode dite de « Gilch » alors que le MDMO-PPV en provenance d'IMEC a été synthétisé par la voie dite de « Sulfinyl ». La dégradation des dépôts de MDMO-PPV a été suivie par spectrophotométrie IR.

Aucune différence notable n'a été observée entre les trois échantillons en ce qui concerne la disparition des fonctions ainsi que la formation des produits de dégradation. Ainsi, dans le cas des polymères fournis par Aldrich et Covion, les premières fonctions à disparaître sont les éthers et les doubles liaisons. De même les produits formés au cours de la photo-oxydation sont les mêmes que dans le cas du MDMO-PPV IMEC, *i.e.* 1735 cm^{-1} et 1680 cm^{-1}. Cependant, des différences apparaissent au niveau des cinétiques de dégradation et nous nous proposons de les étudier.

Les échantillons initiaux ne possédant pas exactement la même épaisseur (180 nm pour le dépôt IMEC, 150 nm pour le dépôt Aldrich et 100 nm pour le dépôt Covion), les données ont été ramenées à la même épaisseur pour pouvoir comparer les cinétiques. L'épaisseur des trois dépôts étant inférieure à 200 nm, la dégradation n'est donc pas limitée par la pénétration de la lumière. Il est donc possible de calculer la concentration de produits d'oxydation formés dans les trois cas pour une même épaisseur. Ainsi la Figure 22-B représente l'évolution au cours du temps du photo-produit absorbant à 1680 cm^{-1} pour les trois échantillons, ramenés tous trois à une épaisseur de 180 nm. De la même façon, la Figure 22-A montre l'évolution de la bande éther.

L'analyse de ces courbes permet de mettre en évidence une dégradation plus rapide dans le cas des polymères synthétisés par la voie dite de « Gilch », i.e. Aldrich et Covion. Ainsi, que ce soit la formation du produit absorbant à 1680 cm^{-1} ou la disparition des fonctions éther, la vitesse de dégradation des polymère Aldrich et Covion est accélérée d'un facteur d'environ trois par rapport au polymère IMEC.

Les trois lots de polymères ayant la même structure chimique (MDMO-PPV), ils ne sont différentiables que par deux facteurs : leurs masses molaires moyennes (M_w et M_n) et le nombre de défauts initialement présents. Les polymères Aldrich et Covion n'ont pas les mêmes masses molaires et, pourtant leur vitesse de dégradation est similaire. La différence de masse molaire ne semble pas expliquer les cinétiques de dégradation différentes.

Roex et coll.[103] ont mené une étude afin d'identifier et quantifier les défauts dans le MDMO-PPV. Ainsi, deux types de MDMO-PPV ont été étudiés, le premier synthétisé par la méthode dite « Sulfinyl » et le second par la voie dite de « Gilch ». Il a été montré que les principaux défauts présents dans les polymères étaient de natures différentes. Le polymère « Sulfinyl » présente un nombre important de groupements sulfoxydes non éliminés lors de la conversion thermique. Une procédure d'élimination en deux étapes réduit considérablement la quantité de ces défauts. En revanche, le polymère « Gilch » présente un grand nombre d'unités tolane-bisbenzyl et des triples liaisons.

Il semblerait donc que ces défauts jouent un rôle lors de la photo-dégradation, peut être en générant un plus grand nombre d'intermédiaires réactionnels ($^1O_2$, $O_2^{\bullet -}$) ou de radicaux libres (R•), accélérant ainsi le processus de vieillissement.

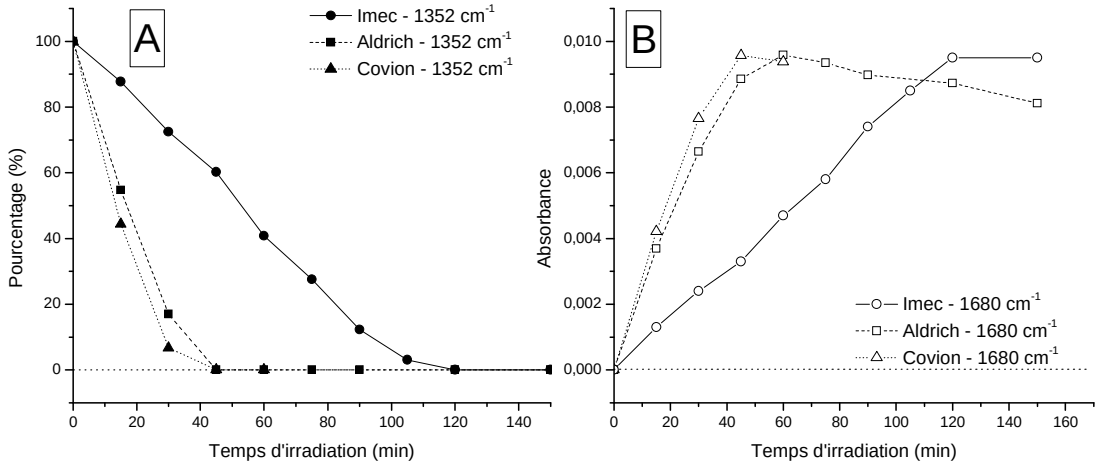


Figure 22 : Cinétiques de vieillissement de trois différents lots de MDMO-PPV. (A) Disparition de la fonction éther et (B) évolution de l'absorbance à 1680 cm^{-1} au cours de la photo-oxydation pour les polymères « Imec » (rond), « Aldrich » (carré) et « Covion » (triangle).

vii) Influence de la pression d'oxygène

La présence d'oxygène pendant l'irradiation est un facteur important contrôlant l'évolution de la structure chimique du polymère. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu, deux types de vieillissement ont été effectués : une irradiation en absence d'oxygène (photolyse, $P=10^{-5}$ mbar) et une irradiation en présence d'une « Faible Quantité d'Oxygène » (FQO, $P=10^{-2}$ mbar). Dans les deux cas, les mêmes modifications du spectre IR ont été observées, mais à des degrés différents.

Ainsi, la perte des fonctions éthers (1352 et 1255 cm^{-1}) et vinylène (3059 cm^{-1}) est observée ; par contre l'intensité de la bande centrée à 1504 cm^{-1} correspondant au cycle, n'a pas subi d'évolution significative. Parallèlement, l'intensité des bandes d'absorption centrées à 2924 et 2854 cm^{-1} a augmentée de manière notable (Figure 23). Ces bandes sont attribuées aux vibrations de valence, symétriques et asymétriques, des liaisons C-H des fonctions CH_2, donc de groupements saturés. Ces observations suggèrent que la saturation des doubles liaisons intervient dans les deux cas. Il est à noter que l'intensité de ces deux bandes diminue au cours du vieillissement à l'air ambiant, *i.e.* en photooxydation. Le Tableau 5 présente l'évolution des bandes caractéristiques du MDMO-PPV au cours des différents

vieillissements effectués (photolyse, FQO et photo-oxydation). Les taux de diminution ou d'accroissement de ces bandes y sont reportés.

Dans le cas de l'échantillon soumis à une irradiation FQO pendant 260h, la perte de ~80% des fonctions éthers et de ~75% des doubles liaisons est observée, entraînant une augmentation de ~60% des groupements saturés. En photolyse, après 540h d'exposition, seulement ~50% des fonctions éthers et ~35% des doubles liaisons ont disparu. La proportion de groupements saturés n'a augmentée que d'environ 20%. Ces résultats suggèrent que l'irradiation en présence d'une faible quantité d'oxygène augmente le taux de disparition des groupements éther, conduisant à la formation d'espèces radicalaires susceptibles de s'additionner sur les doubles liaisons provoquant la formation de groupes saturés.

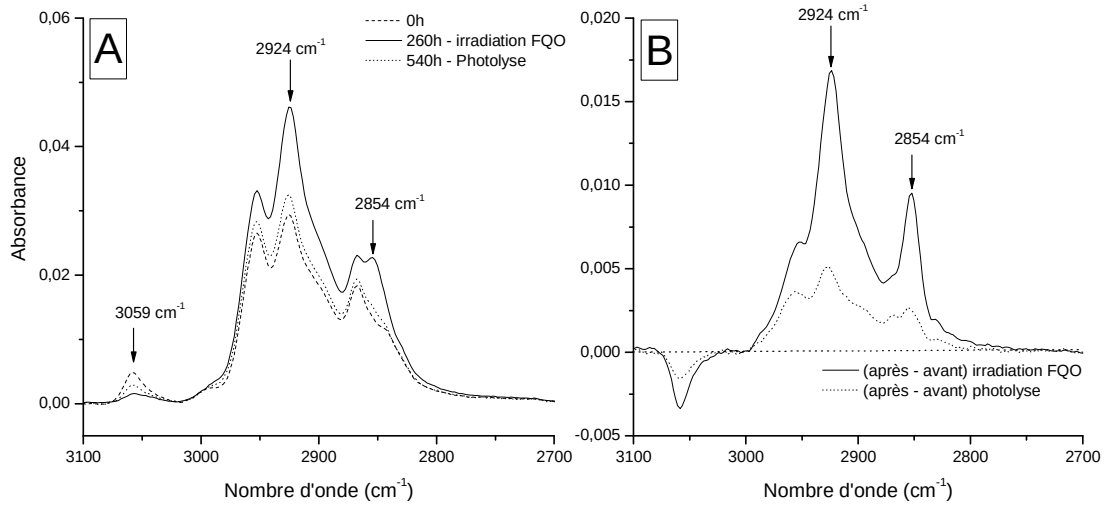


Figure 23 : Spectres IR dans la zone 3100 – 2700 cm-1 du MDMO-PPV après photolyse et irradiation FQO. (A) spectres directs des échantillons : initial (ligne en tirets), soumis à une photolyse (ligne en pointillés) et soumis à une irradiation FQO (ligne pleine). (B) spectres de différence des échantillons : soumis à une photolyse (ligne en pointillés) et soumis à une irradiation FQO (ligne pleine).

Bande IR	Augmentation ou diminution de l'intensité des bandes du MDMO-PPV		
	photolyse 540h	Irradiation FQO 260h	photo-oxydation 90 min
1504 cm^{-1} (Cycle)	5%	5%	-35%
1352 cm^{-1} (R-O-R)	-50%	-80%	-90%
1255 cm^{-1} (R-O-R)	-45%	-80%	-80%
3059 cm^{-1} (=CH)	-35%	-75%	-80%
2924 cm^{-1} (-CH_2)	20%	60%	-12%
2854 cm^{-1} (-CH_2)	20%	70%	-12%
Bande IR	produits carbonylés formés (mmol .kg-1)		
	photolyse 540h	Irradiation FQO 260h	photo-oxydation 90 min
1735 cm^{-1}	260	360	970

Tableau 5 : Modification du MDMO-PPV après photolyse, irradiation sous faible quantité d'oxygène et irradiation en présence d'oxygène (photo-oxydation).

Une faible concentration de produits carbonylés absorbant à 1735 cm^{-1}, se forme au cours de ces deux types de vieillissement. Elle peut être calculée en utilisant la loi de Beer-Lambert, avec une valeur du coefficient d'absorption molaire (ε) de 350 $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ (correspond à un ε moyen pour des produits carbonylés). Les épaisseurs ont été calculées en utilisant la courbe de calibration et une valeur de masse volumique du polymère égale à 1 $kg.L^{-1}$a été considérée. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 5. On observe que la concentration de produits carbonylés au cours de l'irradiation FQO est plus importante que dans le cas de la photolyse. De plus, la bande centrée à 1680 cm^{-1} ne se forme pas au cours de ces deux types de vieillissement, contrairement à la photo-oxydation.

Par comparaison avec la photo-oxydation, les résultats obtenus indiquent que selon la concentration d'oxygène, le devenir des doubles liaisons au cours du vieillissement peut être modifié. En effet, la dégradation des liaisons vinylène conduit soit à la saturation, détectée par l'augmentation de l'intensité des bandes de vibration des groupes –CH_2, soit à la fixation d'oxygène conduisant à la formation du photoproduit absorbant à 1680 cm^{-1}.

Ces résultats confirment que les groupements éthers du MDMO-PPV sont les fonctions les plus réactives avec l'oxygène et donnent naissance au photo-produit absorbant à 1735 cm^{-1}.

b) Thermo-oxydation du MDMO-PPV

La dégradation du MDMO-PPV a été également suivie en thermo-oxydation. L'échantillon, déposé en couche mince sur un substrat de KBr, a été placé à l'air ambiant dans une enceinte régulée à la température de 60°C.

i) Evolution du spectre IR

Comme dans le cas de la photo-oxydation, le matériau subit des changements structuraux au cours du vieillissement thermique, mais la cinétique dans ce cas est d'un tout autre ordre de grandeur. Les modifications de la structure chimique du matériau sont mises en évidence par l'analyse par spectrophotométrie infrarouge. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux zones correspondant aux produits carbonylés (Figure 24-A) et hydroxylés (Figure 24-B) ainsi qu'à la région correspondant aux bandes de vibration caractéristiques du polymère (Figure 25).

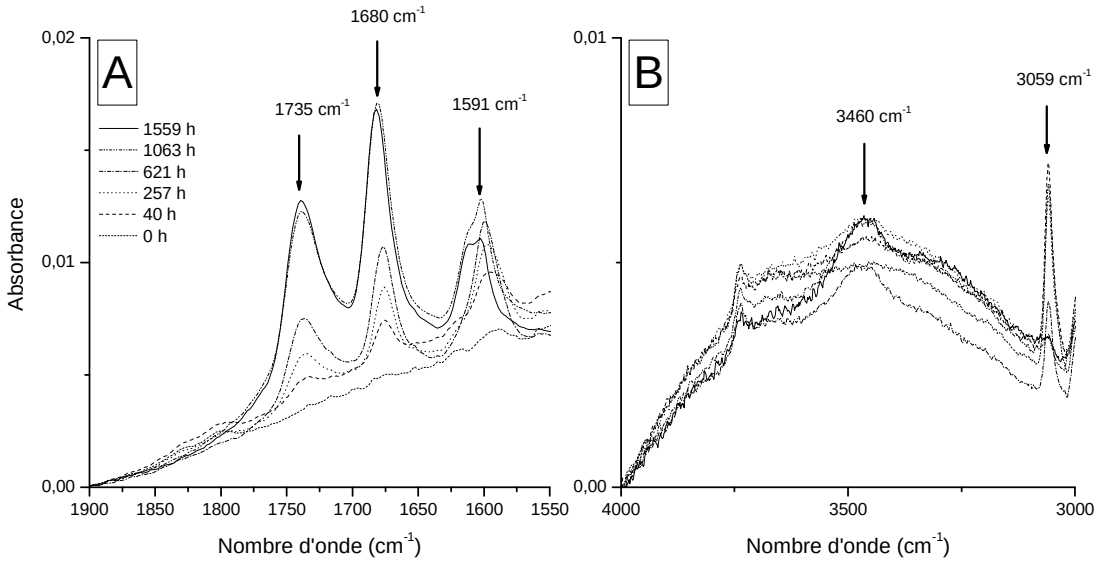


Figure 24 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV au cours de la thermo-oxydation. (A) Zone des carbonyles: 1900 – 1550 cm^{-1} et (B) zone des hydroxyles: 4000 – 3000 cm^{-1}.

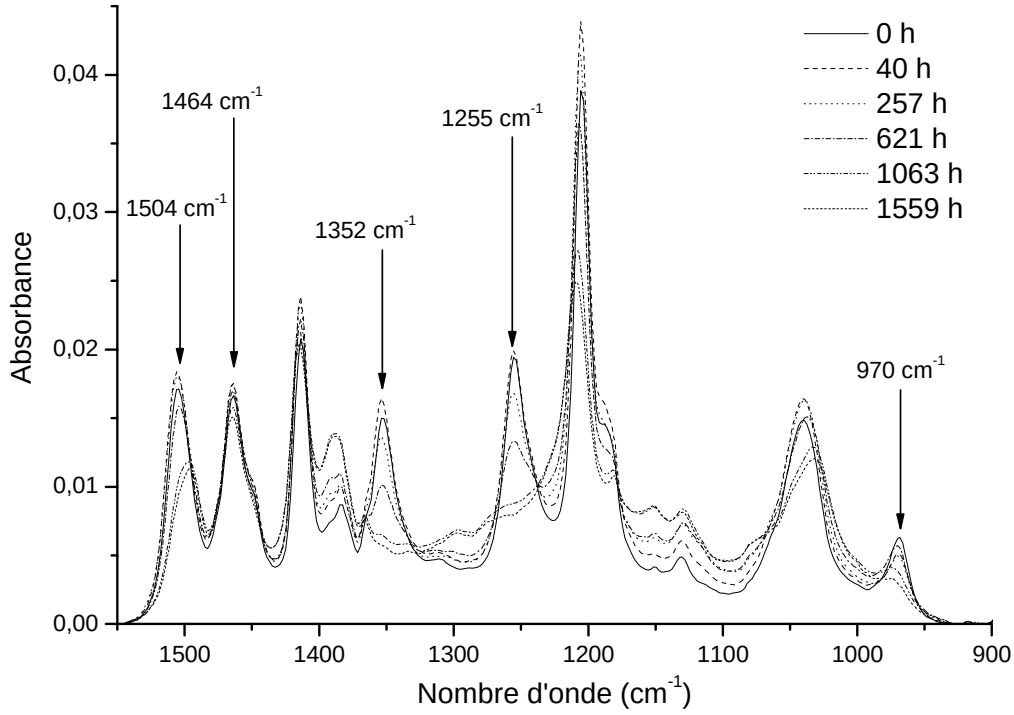


Figure 25 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV dans la région 1550 – 900 cm^{-1} au cours de la thermo-oxydation.

- Zone d'absorption comprise entre 1900 et 1500 cm^{-1}

Dans cette zone d'absorption, il est possible d'observer le développement des mêmes produits d'oxydation que lors du vieillissement photochimique.

Photo-produits à 1735 et 1680 cm^{-1}:

Le photo-produit à 1680 cm^{-1} s'accumule tout au long du processus de vieillissement et, contrairement au cas de la photo-oxydation, semble être stable dans les conditions du vieillissement thermique. La bande à 1735 cm^{-1} se développe de façon continue.

Bande de vibration à 1591 cm^{-1}:

Cette bande, caractéristique du noyau aromatique, évolue au cours du temps. Nous pouvons observer une forte augmentation de son intensité ainsi qu'un léger déplacement du maximum. Cette observation laisse à supposer que les changements structuraux contribuent à la perte de symétrie du cycle.

- Zone d'absorption comprise entre 3800 et 3000 cm^{-1}

Au cours de la dégradation, le développement d'une bande IR avec un maximum à 3460 cm^{-1} se produit dans la région des hydroxyles (Figure 24-B). Cette bande d'absorption pourrait correspondre à des alcools ou des hydroperoxydes. Cependant, nous pouvons remarquer qu'aucune bande correspondant à des acides carboxyliques ne se développe vers 3200 cm^{-1}.

Dans cette même zone, on observe la diminution de l'absorbance de la bande IR à 3059 cm^{-1}. Il y a donc consommation des doubles liaisons du MDMO-PPV au cours du vieillissement thermique en présence d'oxygène.

- Zone d'absorption comprise entre 1550 et 900 cm^{-1}

Nous allons maintenant nous intéresser à la région où se situent les vibrations des fonctions caractéristiques du polymère (Figure 25). L'observation du spectre IR révèle, comme dans le cas de la photo-oxydation, la rapide disparition des éthers et des doubles liaisons. En effet, les bandes à 1352, 1255 et 970 cm^{-1} sont les premières fonctions à disparaître.

ii) Etude cinétique – comparaison avec la photo-oxydation

La Figure 26 rassemble les évolutions des bandes caractéristiques des fonctions du polymère (B) ainsi que celles relatives aux produits d'oxydation formés (A).

Concernant les fonctions du polymère, comme dans le cas de la photo-oxydation, les bandes de vibration infrarouge correspondant aux éthers (1352 cm^{-1}) et aux liaisons vinylène (970 cm-1) disparaissent simultanément avec l'absorption UV-visible. Dans ces conditions de vieillissement, ces fonctions sont encore les plus sensibles du polymère.

Dans la zone IR correspondant aux produits carbonylés, les produits d'oxydation formés dans le cas du vieillissement thermique correspondent à des bandes d'absorption de mêmes fréquences, i.e. 1680 cm^{-1} et 1735 cm^{-1}, que ceux formés lors du vieillissement photo-chimique. Cependant, il convient de remarquer certaines différences :

- Première observation, le produit centré à 1680 cm^{-1} augmente continuellement jusqu'à atteindre un palier. Ce produit est donc stable thermiquement alors qu'il est instable photo-chimiquement.
- La seconde différence importante entre les deux types de vieillissement concerne le ratio des absorbances 1735 cm^{-1} / 1680 cm^{-1}. En effet, il est moins important en

thermo-oxydation qu'en photo-oxydation. De la même façon, en portant une attention particulière à la zone des produits hydroxylés (Figure 24-B), la bande OH acide centrée à 3200 cm^{-1}, détectée en photo-oxydation, n'est plus observable au cours du vieillissement thermique.

Ces deux observations sont à relier avec la remarque précédente, à savoir que le produit d'oxydation centré à 1680 cm^{-1}, instable photo-chimiquement, se transforme, sous irradiation et en présence d'oxygène, en acides carboxyliques participant ainsi au développement du massif centré à 1735 cm^{-1} et à la formation de la bande de vibration des liaisons OH acide à 3200 cm^{-1}.

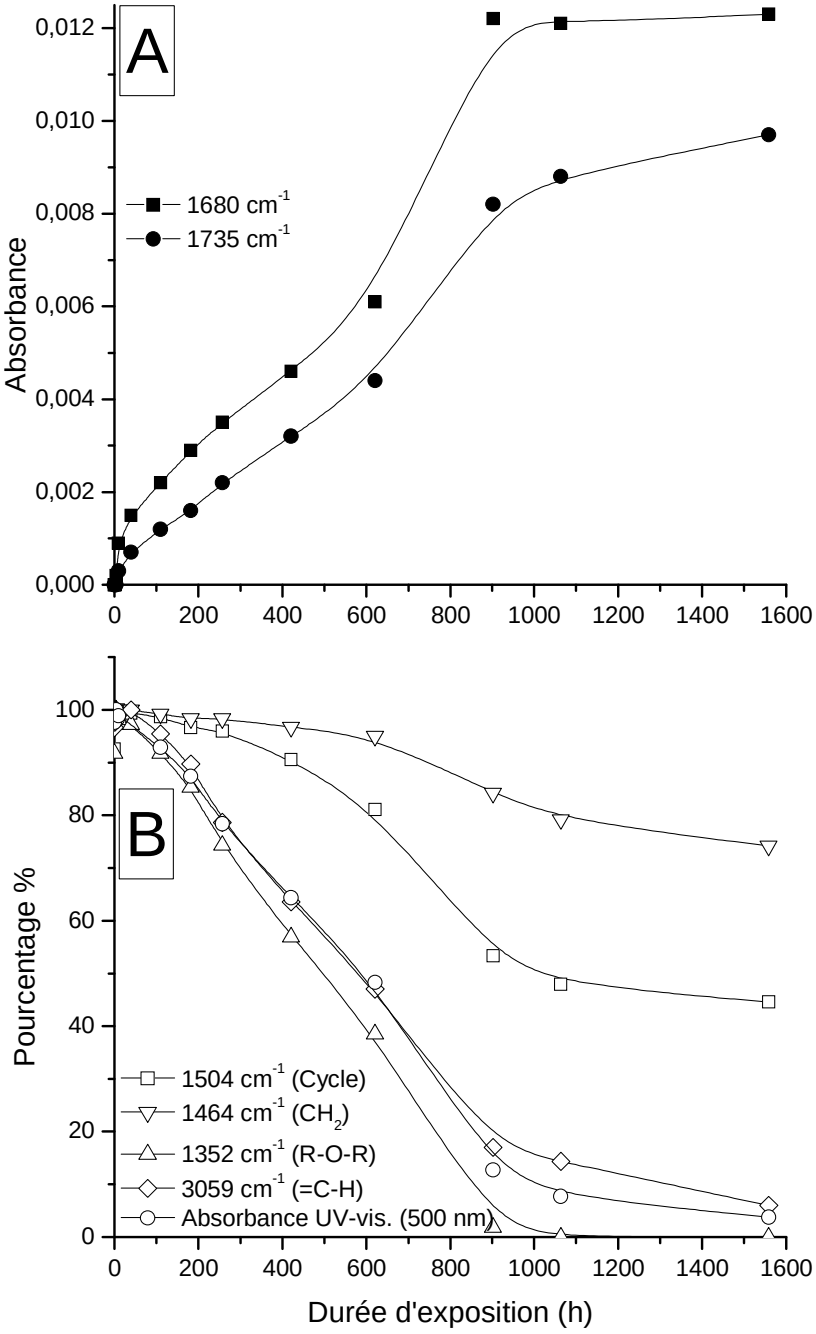


Figure 26 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV au cours de la thermo-oxydation. (A) Augmentation de l'absorbance à 1735 cm^{-1} (●) et à 1680 cm^{-1} (■) en fonction du temps d'irradiation. (B) Décroissance normalisée de l'absorbance en IR et en UV-visible du MDMO-PPV : cycle 1504 cm^{-1} (□), absorbance UV-visible à 500 nm (○), éther 1352 cm^{-1} (△), CH_2 1464 cm^{-1} (▽) et double liaison 3059 cm^{-1} (◊).

c) Identification des photo-produits

Ce paragraphe est consacré à l'identification des produits d'oxydation, afin de proposer un mécanisme général rendant compte de la dégradation du MDMO-PPV en présence d'oxygène.

i) Traitement NH_3

Ce traitement chimique, effectué sur un dépôt de MDMO-PPV de 180 nm d'épaisseur irradié pendant 120 min en présence d'oxygène, permet de préciser la nature de certains produits formés au cours de l'irradiation (esters, formiates et acides). La Figure 27-A compare les spectres du polymère dans la région des carbonyles avant et après traitement. Le spectre de différence, représenté sur la Figure 27-B, permet d'observer plus facilement les variations d'intensité des bandes. Un échantillon de MDMO-PPV de 160 nm d'épaisseur thermo-oxydé pendant 448h à 100°C a été, de la même façon, soumis au traitement NH_3. Les Figure 27-C et 16-D illustrent la réactivité de cet échantillon en présentant les spectres directs et de différence. Il est à noter que le polymère vierge ne réagit pas avec NH_3.

Concernant les échantillons photo-oxydés, il apparaît clairement une très forte diminution de la bande à 1735 cm^{-1} ainsi que l'apparition d'une bande intense centrée à 1585 cm^{-1} et de deux épaulements à 1635 et 1665 cm^{-1}. Au cours de ce traitement, les acides carboxyliques se transforment en sels d'ammonium quaternaire. La bande à 1585 cm^{-1} est attribuée à la vibration des fonctions COO^- de carboxylates. Les deux épaulements, à 1635 et 1665 cm^{-1}, correspondent à des vibrations caractéristiques des groupements amide primaire (amide I et amide II respectivement). Les amides proviennent de la dérivation chimique d'esters et/ou formiates, leur formation est ainsi corrélée par la diminution de la bande à 1735 cm^{-1}. Nous pouvons conclure de ce traitement que dans le massif à 1735 cm^{-1}, nous sommes en présence d'au moins deux espèces: des acides carboxyliques et des esters et/ou formiates. La bande à 1680 cm^{-1} qui ne réagit pas au cours du traitement de même que l'absorption résiduelle à 1735 cm^{-1} correspondent à des fonctions de type cétones ou aldéhydes.

Dans le cas des échantillons thermo-oxydés, on observe une faible diminution des bandes correspondant aux produits d'oxydation après traitement mais aucune formation de composés dérivés. Il est donc difficile de conclure sur les résultats de ce traitement.

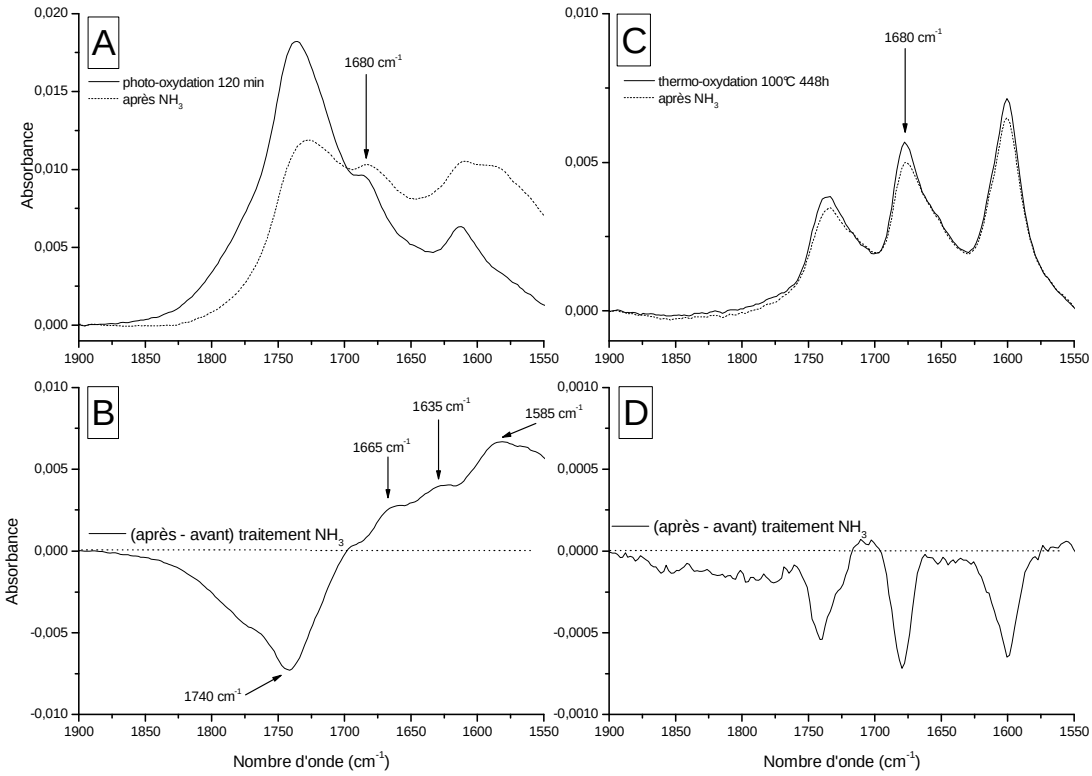


Figure 27 : Spectres IR entre 1900 et 1550 cm^{-1} d'échantillons de MDMO-PPV photo- et thermo- oxydés. Echantillon photo-oxydé : avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 (A), et spectre de différence (après – avant) (B). Echantillon thermo-oxydé : avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 (C), et spectre de différence (après – avant) (D).

ii) Traitement SF_4

La structure chimique et la concentration des acides carboxyliques formés au cours de l'irradiation peuvent être estimées par traitement SF_4. La Figure 28 représente les spectres directs et de différence d'un échantillon de 360 nm d'épaisseur photo-oxydé pendant 105 min avant et après traitement ainsi que ceux d'un échantillon de 210 nm d'épaisseur thermo-oxydé pendant 254h à 100°C.

Dans le cas de la photo-oxydation, il apparaît une forte diminution du massif à 1735 cm^{-1}. Parallèlement, il se forme un massif composé de deux bandes principales à 1842 et 1811 cm^{-}

[1]. Ces deux bandes sont attribuées à des fluorures d'acide formés après dérivation chimique d'acides carboxyliques. La première (1842 cm^{-1}) peut être attribuée à des acides saturés et la seconde (1814 cm^{-1}) à des acides α,β-insaturés et/ou aromatiques. Il est à noter que la bande à 1680 cm^{-1} ne réagit pas au cours de ce traitement.

L'analyse de l'échantillon thermo-oxydé apporte la confirmation que la bande à 1680 cm^{-1} ne réagit pas avec SF_4. La bande centrée à 1735 cm^{-1} diminue et la formation de fluorures d'acides est observée. Ceci indique qu'une faible quantité d'acides carboxyliques est formée au cours de la thermo-oxydation.

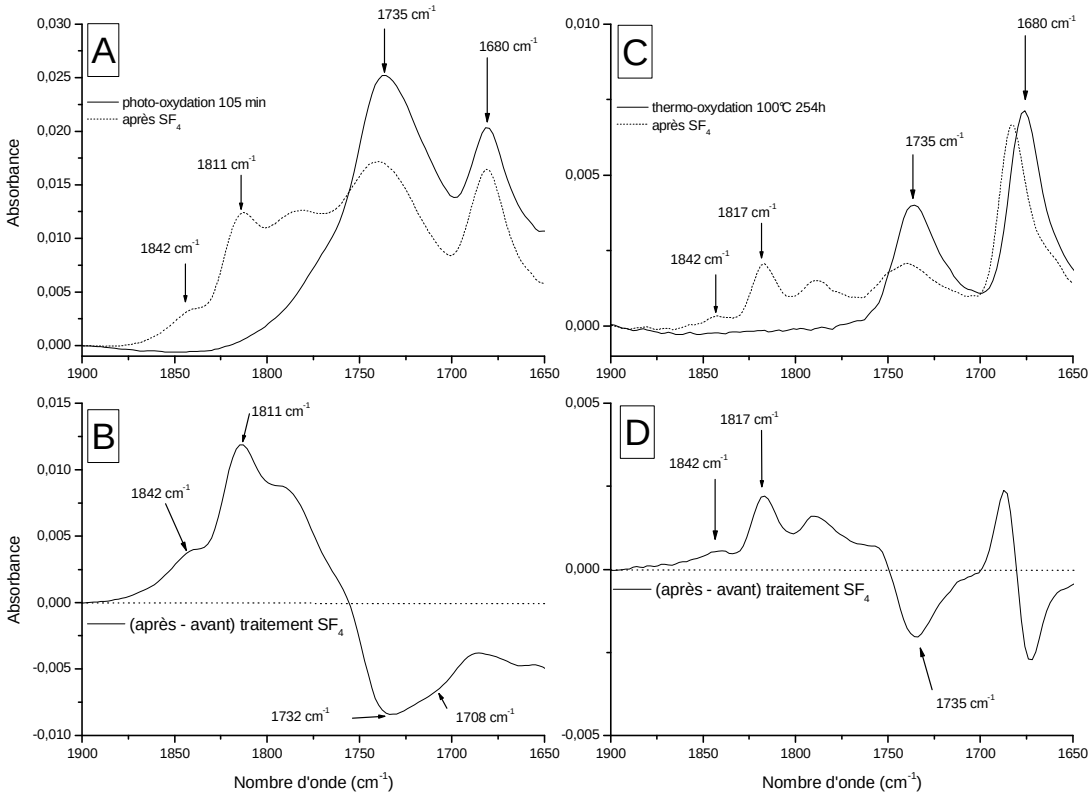


Figure 28 : Spectres IR entre 1900 et 1650 cm^{-1} d'échantillons photo- et thermo- oxydés. Echantillon photo-oxydé : avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 (A), et spectre de différence (après – avant) (B). Echantillon thermo-oxydé : avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 (C), et spectre de différence (après – avant) (D).

- Traitement SF_4 en fonction du temps

Comme il a été remarqué lors de l'analyse cinétique, la concentration du produit d'oxydation centré à 1680 cm^{-1} semble passer par un maximum au cours de l'irradiation avant de se « fondre » dans le massif centré à 1735 cm^{-1}.

Nous allons exploiter la non-réactivité avec SF_4 du produit d'oxydation à 1680 cm^{-1} pour effectuer une décomposition chimique et isoler cette bande du massif des produits carbonylés. En effet, la bande à 1735 cm^{-1}, du fait de sa forte réactivité avec le traitement, diminue et permet, de ce fait, de mieux observer la bande à 1680 cm^{-1}. Cette non-réactivité est mise en évidence en comparant la zone des carbonyles avant et après traitement de plusieurs échantillons ayant subi des temps d'irradiation différents (Figure 29).

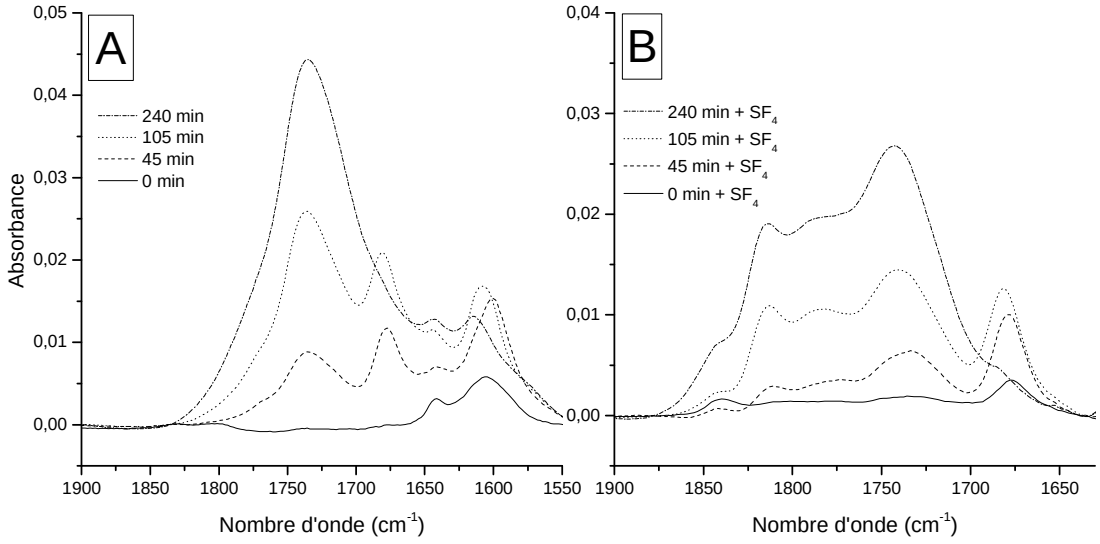


Figure 29 : Spectres IR entre 1900 et 1550 cm^{-1} d'échantillons photo-oxydés pendant 0, 45, 105 et 240 min avant (A) et après (B) traitement SF_4.

A partir de ces résultats, il est possible de tracer la courbe représentative de l'évolution de l'intensité de la bande à 1680 cm^{-1} en s'affranchissant ou non de la contribution du massif centré sur 1735 cm^{-1}(Figure 30). Les évolutions des intensités des bandes éther (1352 cm-1) et UV-visible (500 nm) ont été ajoutées à titre comparatif.

Dans le cas de la « mesure directe » de l'intensité de la bande à 1680 cm^{-1}, la ligne de base utilisée est délimitée par les valeurs 1836 cm^{-1} et 1549 cm^{-1}. Pour la mesure après le traitement SF_4, la ligne de base a été prise entre 1703 cm^{-1} et 1645 cm^{-1}.

Nous remarquons qu'après un traitement SF_4, il est possible de minimiser la contribution du massif centré sur 1735 cm^{-1} lors de la mesure de l'intensité de la bande à 1680 cm^{-1}. En effet, la figure 16 montre l'évolution de la bande à 1680 cm^{-1} mesurée sur les spectres directs, et l'évolution de cette même bande en s'affranchissant de la contribution du massif à 1735 cm^{-1}. De cette façon, nous confirmons que la concentration du produit d'oxydation absorbant à 1680 cm^{-1} passe par un maximum avant de décroître.

Ainsi, il est possible de conclure que le photo-produit absorbant à 1680 cm^{-1} est une espèce photochimiquement instable.

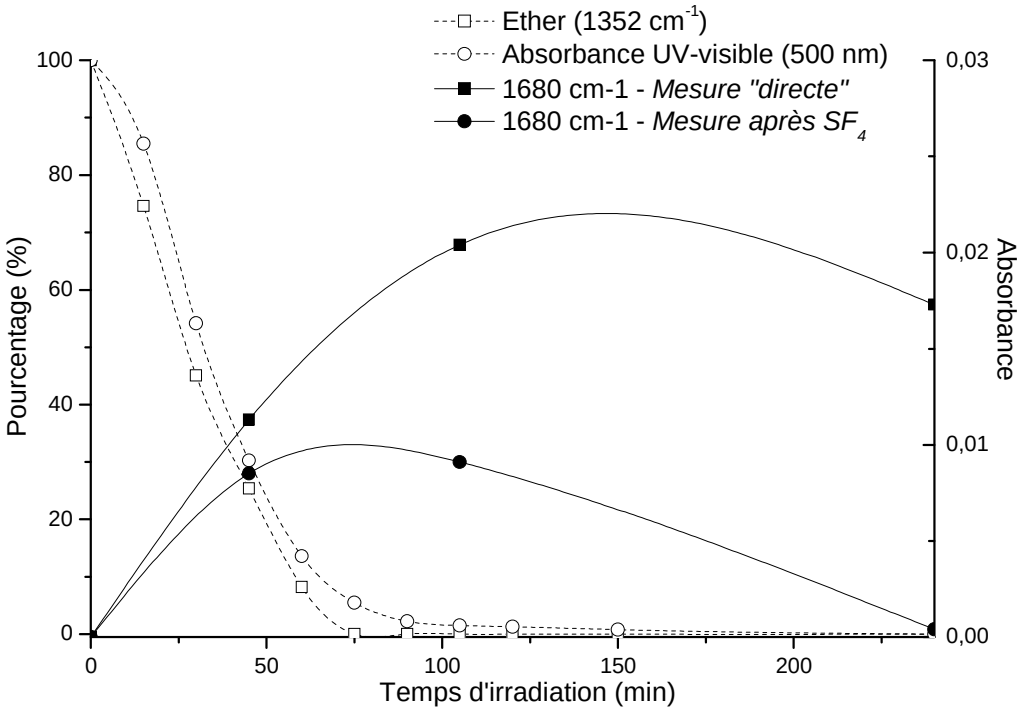


Figure 30 : Evolution de l'intensité de la bande centrée à 1680 cm^{-1} (■ et ●), des fonctions éther (1352 cm^{-1} - □) et de la bande UV-visible à 500 nm (○) au cours de la photo-oxydation.

iii) Traitement Méthanol

Dans le but de mettre en évidence la formation de produits de faible masse molaire au cours de la photo-oxydation, des échantillons de MDMO-PPV, déposés sur des substrats verre:ITO et vieillis pendant 90 min, ont été immergés dans du méthanol pendant 24h. Un échantillon non irradié, soumis au même traitement, sert de référence.

Etant donné que le MDMO-PPV n'est initialement pas soluble dans le méthanol, aucune différence des spectres IR et UV-visible avant et après traitement dans le cas de la référence n'a été observée.

Concernant les échantillons vieillis, des modifications importantes des spectres IR et UV-visible ont été observées. L'intensité totale des spectres UV-visible et IR des échantillons vieillis diminue après le traitement. Inversement, la solution de méthanol résultante présente une absorption dans le domaine UV-visible, indiquant que des espèces absorbantes ont été extraites de la matrice polymère. La Figure 31 montre les spectres IR du polymère avant et après traitement (A) et le spectre UV-visible de la solution résultante (B).

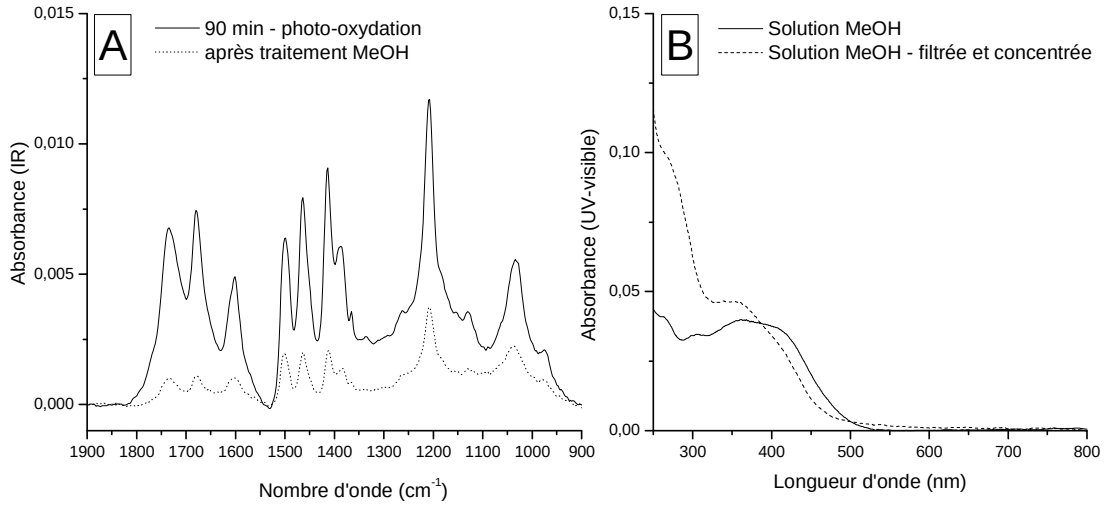


Figure 31 : (A) Spectres IR d'échantillons de MDMO-PPV photo-oxydés 90 min avant (trait plein) et après (trait pointillé) traitement méthanol. (B) Spectres UV-visible de la solution d'extraction méthanolique (B).

Le calcul de l'aire de la large bande infrarouge dans la zone d'absorption des produits carbonylés avant et après traitement a permis de mettre en évidence que ~80% des photoproduits étaient extraits par le méthanol. De la même façon, une importante quantité de la matière est passée en solution. En effet, l'intensité de la bande IR à 1504 cm^{-1} (attribuée aux cycles) subit une diminution d'environ 60%.

Des analyses en chromatographie liquide à haute performance (CLHP) ont été effectuées sur la solution d'extraction méthanolique pour tenter d'identifier les produits de faible masse molaire extraits. Les expériences ont révélé la formation de nombreux produits résultant des

nombreuses possibilités de combinaison. Une étude plus approfondie en GC-MS permettrait d'identifier clairement les principaux produits extraits.

En conclusion, le traitement au méthanol a révélé qu'une partie importante des produits formés pendant le vieillissement photo-oxydatif est soluble dans le méthanol et peut être extrait de la matrice polymère. Sur la base de ces observations, il est légitime de supposer que la plupart des produits d'oxydation sont de faible masse molaire et que le mécanisme de photo-oxydation met en jeu des coupures de chaînes.

iv) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Afin d'étudier l'évolution des masses molaires moyennes (M_w, M_n) du matériau au cours de la photo-oxydation, des analyses en SEC ont été effectuées. Plusieurs dépôts de MDMO-PPV ont été exposés en SEPAP 12-24 à différents temps d'irradiation. Le matériau a ensuite été récupéré puis dissous dans du THF. Après filtration, les solutions résultantes ont été analysées. La figure montre l'évolution de la masse molaire moyenne en poids (M_w) en fonction du temps d'irradiation. L'évolution du spectre UV-visible a été ajoutée pour comparaison.

Les résultats indiquent que la masse molaire moyenne en poids décroît conjointement à l'absorption UV-visible au cours du vieillissement photochimique. Il semble donc que le mécanisme de dégradation mette en jeu des coupures de chaînes, conformément à ce qui a été observé précédemment.

Cependant, il est à noter qu'au cours de la photo-oxydation une partie insoluble apparaît. Celle-ci est probablement due à un phénomène de réticulation et/ou à la perte des fonctions chimiques conférant au polymère sa solubilité. Les résultats ne rendent donc pas compte de l'évolution du polymère dans sa globalité puisque une partie non négligeable du matériau n'a pu être analysée en SEC.

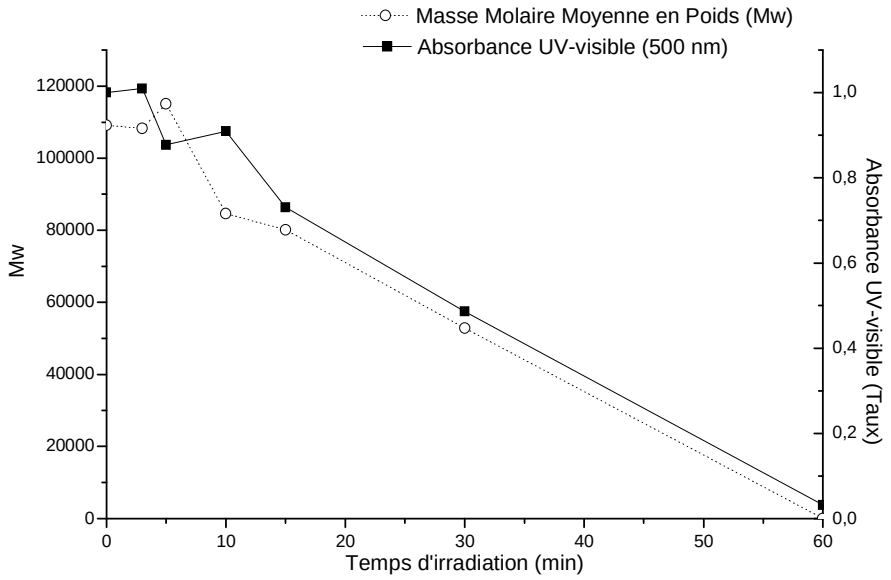


Figure 32 : Evolution de la masse molaire moyenne en poids (M_w - ■) et de l'absorbance UV-visible à 500 nm du MDMO-PPV (○) au cours de la photo-oxydation.

v) Bilan sur les traitements

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette première partie nous permettent de tirer certaines conclusions sur la nature des produits formés en corrélation avec les fonctions chimiques ayant réagit.

- Massif centré à 1735 cm^{-1}

Les photo-produits correspondant à ce massif réagissent au cours des deux traitements chimiques, pour former non seulement des fluorures d'acides (avec SF_4) et des sels d'ammonium (avec NH_3) mais aussi des amides (avec NH_3). Ces résultats nous indiquent la présence d'acides carboxyliques, certains saturés et d'autres insaturés, et d'esters/formiates. Les produits non-réactifs peuvent être attribués à des cétones et/ou aldéhydes saturés du fait de leur fréquence IR. En outre, les traitements d'extraction ont révélé la formation de produits de faible masse molaire.

Ces résultats, en particulier ceux obtenus en irradiation sous faible pression d'oxygène, suggèrent qu'une partie des produits correspondant à ce massif sont le résultat de l'oxydation radicalaire des substituants éthers du MDMO-PPV. En prenant en compte les travaux menés sur la dégradation des polyéthers[24-27], l'oxydation des éthers du MDMO-PPV conduirait à la

formation d'esters aromatiques, de formiates aromatiques, de phénols et d'acides aliphatiques de faible masse molaire.

D'après les travaux menés par Rivaton et coll.[104] sur la photo-dégradation de résines de type phénoxy, le phényle formiate a été identifié à 1739 cm^{-1}. De même, sur la base de données de la littérature[85], la vibration C=O dans un groupe Aryl-O-CO-Alkyl est susceptible de se situer dans une région comprise entre 1740-1760 cm^{-1}. Ces bandes de vibration correspondent en effet aux bandes réagissant avec le traitement NH_3.

Tenant compte de toutes ces informations, nous suggérons que les esters et les formiates formés au cours de la photo-oxydation se retrouvent dans le massif centré à 1735 cm^{-1}.

- Bande à 1680 cm^{-1}

Ce composé ne réagit ni avec SF_4 ni avec NH_3, il ne peut donc s'agir ni d'un ester/formiate ni d'un acide carboxylique. Cependant, ce produit est instable photochimiquement mais stable thermiquement.

Les cétones sont connues pour être instables photo-chimiquement (réactions de Norrish)[49, 97]. En matrice polymère, les aldéhydes peuvent aussi présenter une instabilité photo-chimique et thermique pour s'oxyder en acides carboxyliques.[93, 105-107]

En terme de fréquence IR, une bande de vibration à 1680 cm^{-1} correspondrait plus à une cétone aromatique qu'à un aldéhyde aromatique. En effet, d'après la littérature[84, 85], la fréquence moyenne de la vibration C=O dans un groupe Aryl-alkyl-cétone se situe à 1690 cm^{-1}, alors que cette même vibration dans un groupe Aryl-CH=O se situe plutôt 1705 cm^{-1}. Malgré tout, il est difficile de conclure étant donné que l'instabilité photo-chimique de ce produit n'est pas clairement prouvée.

vi) Traitements physiques post-oxydation

Pour mettre en évidence le caractère instable de la bande à 1680 cm^{-1} sous irradiation, des dépôts de MDMO-PPV ont, dans un premier lieu été photo- ou thermo- oxydés. Ensuite, ces échantillons ont été soumis à une thermolyse ou à une photolyse, i.e. vieillissements en absence d'oxygène. L'analyse infrarouge du matériau avant et après traitement a permis de révéler les éventuelles stabilités et/ou instabilités des produits formés lors du vieillissement oxydatif.

Ainsi, la Figure 33 montre les spectres infrarouges dans la zone 1900 – 1550 cm^{-1} d'échantillons tout d'abord photo- ou thermo- oxydés puis soumis a de la photo- ou thermolyse. Dans le cas des échantillons ayant subi un traitement photolytique, le produit d'oxydation dont la bande infrarouge est centré à 1680 cm^{-1} disparaît totalement après 111h d'irradiation sous vide. En revanche, les échantillons soumis au traitement thermolytique ne présentent pas de modification significative de leur spectre infrarouge.

Ces résultats confirment que le produit d'oxydation à 1680 cm^{-1} est thermiquement stable et photochimiquement instable. Etant donné que ce produit ne réagit ni avec SF_4 ni avec NH_3, les résultats obtenus indiquent que cette bande d'absorption infrarouge correspond à celle d'une cétone,[49, 97] et que, compte tenu de la fréquence de vibration observée, elle est conjuguée.

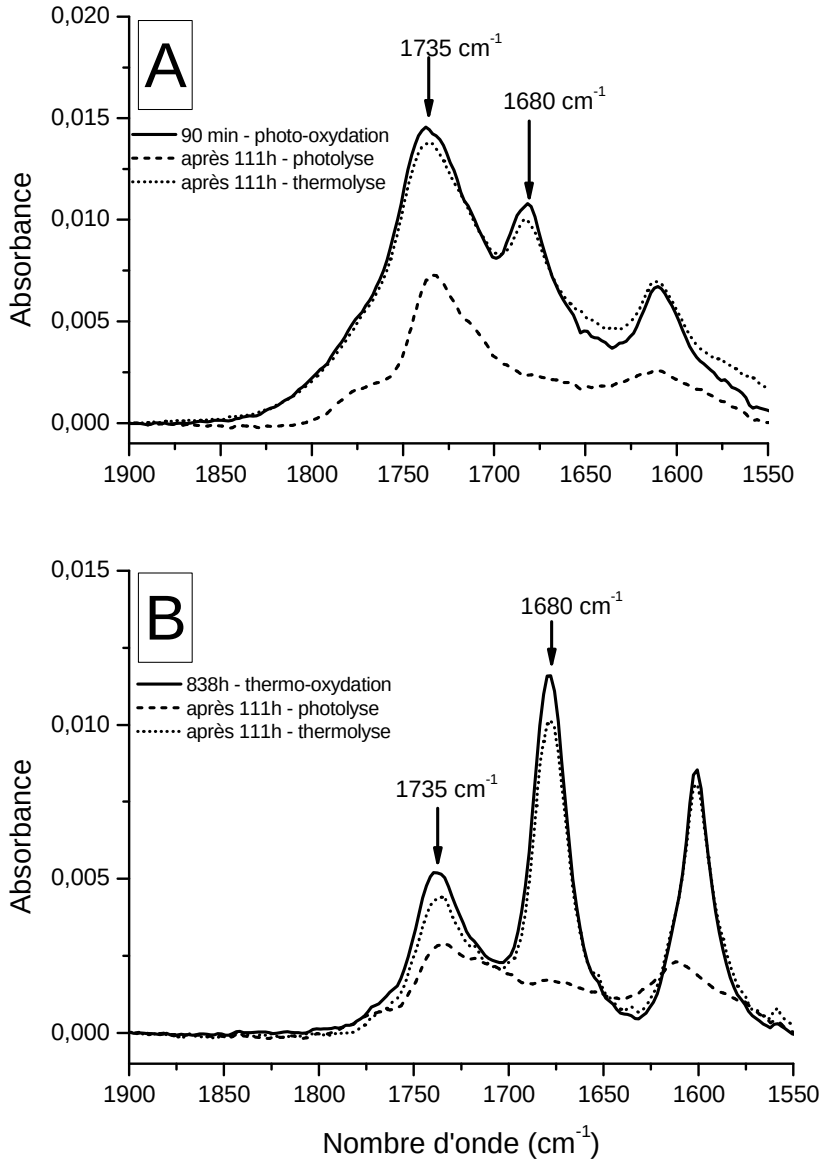


Figure 33 : Spectres IR d'échantillons de MDMO-PPV photo- ou thermo-oxydé puis soumis à de la photo- ou thermolyse. (A) échantillon ayant subis 90 min de photo-oxydation: initial (ligne pleine); soumis à la photolyse (ligne en tirets) et soumis à la thermolyse (ligne en pointillé). (B) échantillon ayant subis 838h de thermo-oxydation: initial (ligne pleine); soumis à la photolyse (ligne en tirets) et soumis à la thermolyse (ligne en pointillés).

Nous nous sommes aussi intéressés au devenir de ce produit en photo-oxydation : une autre expérience a donc été menée à partir d'un échantillon pré- thermo-oxydé. Ainsi un dépôt, soumis pendant 1559h à une thermo-oxydation et présentant une intense bande d'absorption à

1680 cm^{-1}, a ensuite été irradié en présence d'oxygène pendant 90 min. Les spectres IR avant et après irradiation sont reportés sur la Figure 34.

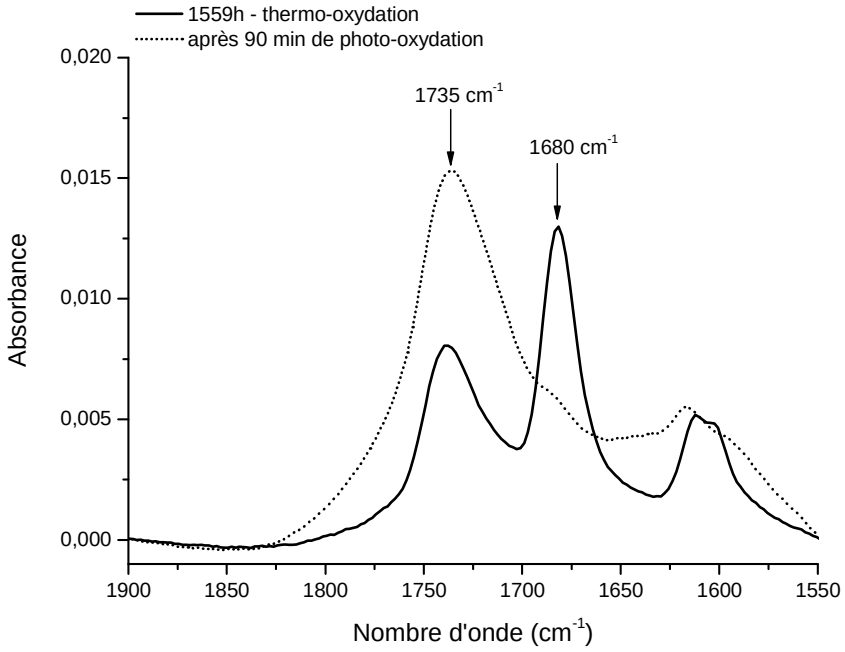


Figure 34 : Spectres IR (zone des carbonyles : 1900 – 1550 cm^{-1}) d'un échantillon de MDMO-PPV thermo-oxydé pendant 1559h (ligne en pointillés) puis soumis à 90 minutes de photo-oxydation (ligne pleine).

On observe sur la Figure 34 la diminution de l'intensité de la bande à 1680 cm^{-1} avec en parallèle l'augmentation de l'intensité du massif centré sur 1735 cm^{-1}. Cette observation vient conforter l'hypothèse de la formation de cétones aromatiques, observées à 1680 cm^{-1}, qui sous irradiation se décomposent par la réaction de Norrish type I. Celle-ci fait intervenir les états excités du groupe carbonylé et conduit à la formation de radicaux. Après coupure de la liaison C-C, les macroradicaux ainsi formés peuvent réagir avec l'oxygène et se transformer en acides carboxyliques, participant de la sorte au développement du massif centré à 1735 cm^{-1}.

d) Mécanisme de dégradation

Les résultats expérimentaux ont montré la perte rapide des fonctions éthers et vinylène lors du vieillissement du MDMO-PPV en photo-oxydation et en thermo-oxydation. L'irradiation

sous faible pression d'oxygène a mis en évidence deux processus distincts entrant en jeu au cours du vieillissement oxydatif : l'oxydation des fonctions éthers et la saturation des doubles liaisons.

En se basant sur l'identification des produits d'oxydation formés, l'ensemble des résultats obtenus permet de proposer un mécanisme d'oxydation radicalaire conforme à ce qui est généralement proposé pour interpréter le photo-vieillissement des polymères.

i) Oxydation des fonctions éthers

Les résultats expérimentaux obtenus avec le MDMO-PPV ont montré que les éthers sont des fonctions très photo-oxydables et se dégradent rapidement. L'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le carbone en α de la fonction éther conduit à la formation d'un macroradical alkyle. Après fixation d'oxygène, un radical peroxyle est formé et se transforme, après arrachement d'un atome d'hydrogène labile, en hydroperoxyde propageant ainsi la dégradation.[24] La décomposition thermique et photochimique de ces hydroperoxydes conduit à la formation des radicaux alkoxyles et hydroxyles (Schéma 20).

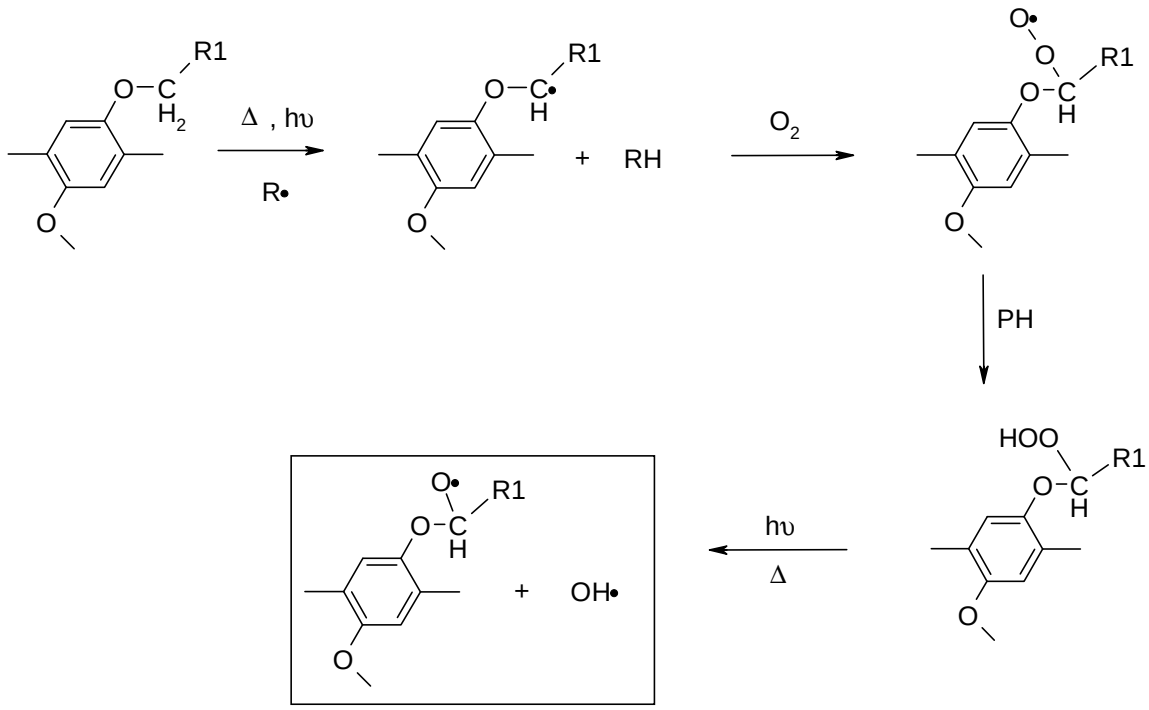


Schéma 20 : Formation et décomposition des hydroperoxydes sur les fonction éther.

D'après la littérature, la voie majoritaire d'évolution des radicaux alkoxyles est la coupure en β (Schéma 21) conduisant à la formation de fonctions de type formiate et des radicaux alkyles (a). Les radicaux alkoxyles peuvent aussi évoluer par réaction en cage et donner lieu à la formation d'esters (b).

Dans le cas du MDMO-PPV, les formiates formés seraient de type formiate de phényle. Ce dernier a été détecté comme photo-produit lors de la photo-oxydation de résines phénoxy[104] et observé à 1739 cm^{-1}. Les esters aromatiques formés seraient de type Aryl-O-CO-R. D'après la littérature[85], ces composés présentent une absorption dans la région 1740-1760 cm^{-1}. Ces observations sont cohérentes avec les résultats expérimentaux. En effet, il a été remarqué que le massif centré sur 1735 cm^{-1} est asymétrique vers les hautes fréquences. Les traitements de dérivation ont montré que ces produits, absorbant dans fréquences plus élevées de la bande centrée à 1735 cm^{-1}, réagissent avec NH_3 mais pas avec SF_4. Ces observations suggèrent qu'au cours du processus de photo-oxydation des formiates et des esters se forment, leurs réactivités avec NH_3 ayant été mises en évidence respectivement à 1740 cm^{-1} et vers 1760 cm^{-1}.

Les radicaux alkyles produits par la coupure en β peuvent évoluer par la voie (c) par fixation d'oxygène et arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un hydroperoxyde, thermiquement et photochimiquement instable, qui se transforme en acide carboxylique saturé (1732 cm^{-1}).[108] Ce composé a été identifié par les traitements NH_3 et SF_4 et contribuent à la formation de la large bande IR centrée à 1735 cm^{-1}.

La troisième voie d'évolution possible des macroradicaux alkoxyles est l'arrachement d'un atome d'hydrogène conduisant à la formation d'hémiacétales (d). Ce produit est instable thermiquement et se décompose pour former un phénol (3460 cm^{-1}) et un acide carboxylique aliphatique.

Le Schéma 21 résume les différentes voies de dégradation possibles, mettant en évidence les photo-produits identifiés par les différents traitements chimiques et physiques.

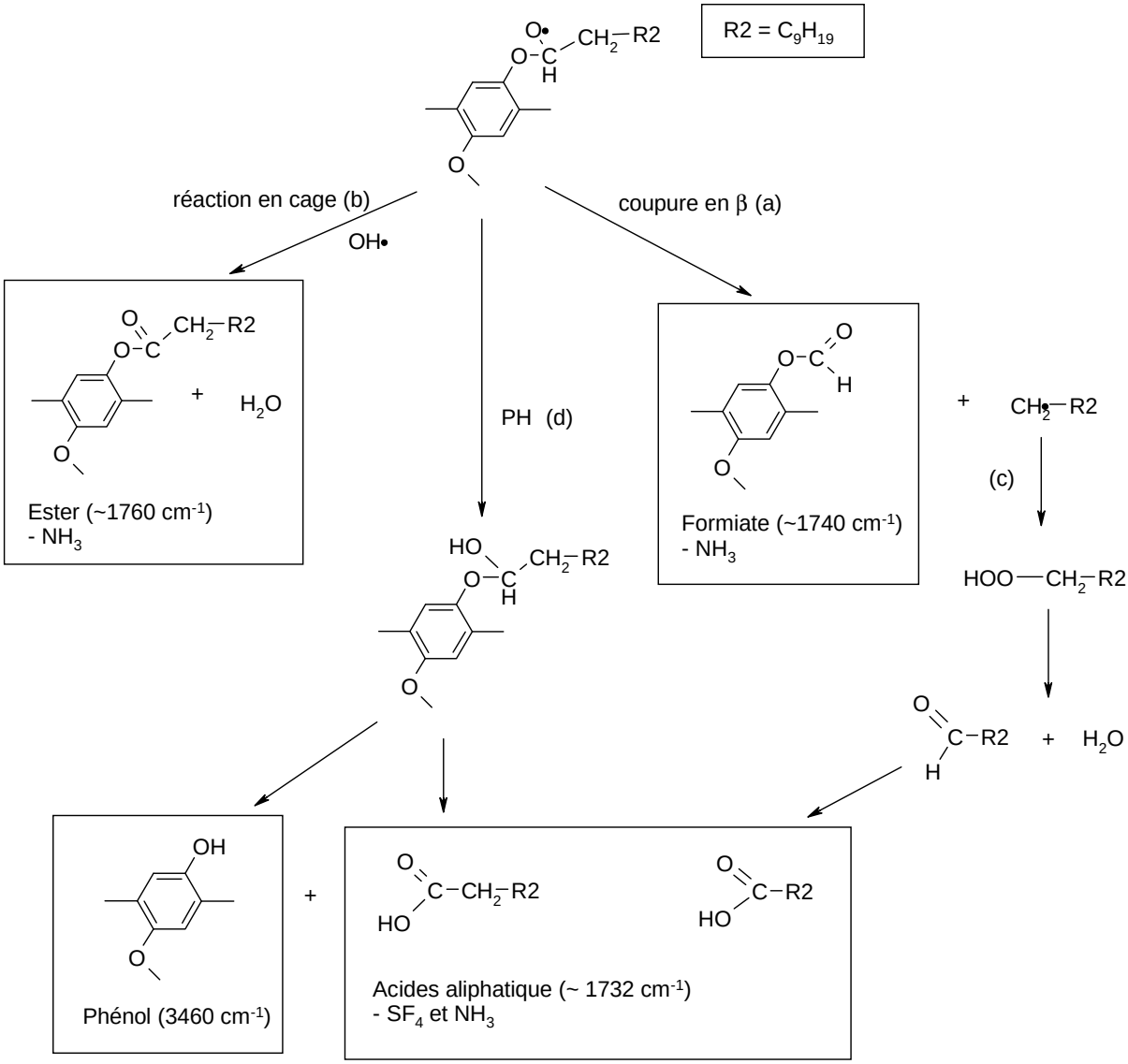


Schéma 21 : Oxydation des fonctions éther.

ii) Saturation des doubles liaisons

Cette étape met en jeu l'attaque radicalaire des doubles liaisons par addition directe des radicaux impliqués lors de la photo-oxydation de l'éther. Le radical ainsi formé conduirait à la formation d'un hydroperoxyde instable. Le schéma 10 montre l'attaque radicalaire sur la double liaison.

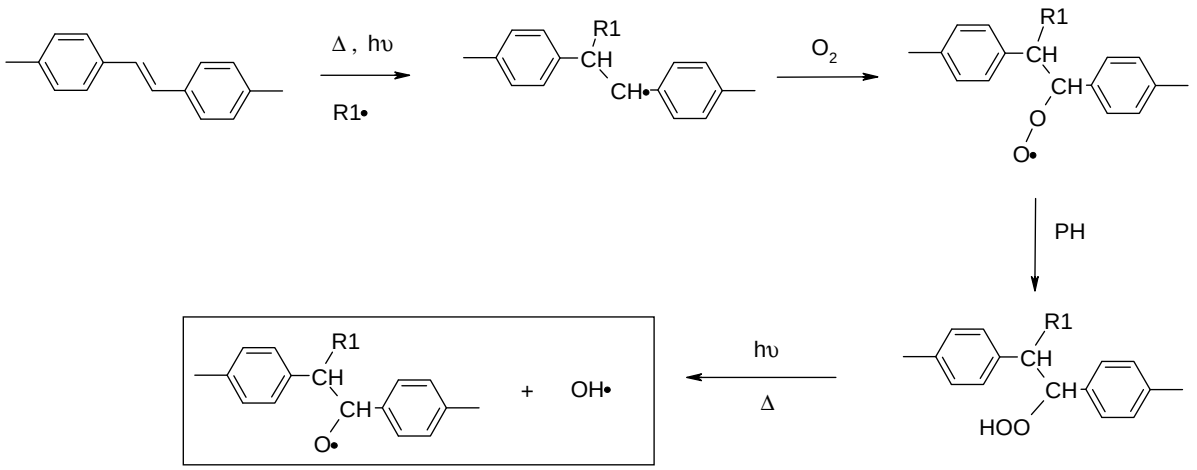


Schéma 22 : Formation et décomposition des hydroperoxydes sur les doubles liaisons.

Après homolyse de l'hydroperoxyde et formation du macroradical alkoxyle et du radical hydroxyle, trois voies d'évolution sont possibles :

- la réaction en cage conduisant à la cétone aromatique (voie (a))
- la coupure en β conduisant à l'aldéhyde aromatique (voie (b))
- l'arrachement d'un atome d'hydrogène conduisant à l'alcool (voie (c))

D'après la littérature, lorsque l'oxydation intervient sur un carbone secondaire, la réaction en cage est favorisée, par rapport à la coupure en β. Cette information est cohérente avec les résultats de nos expériences. En effet, compte tenu de ses propriétés, le produit correspondant à la bande d'absorption à 1680 cm^{-1} formé lors de la dégradation du MDMO-PPV a été attribuée à cétone aromatique. Cette cétone, instable photochimiquement, se transforme en présence d'oxygène et par la réaction de Norrish type I en acide aromatique (~1708 cm^{-1}) identifié par traitement SF_4 dans la large bande centrée à 1735 cm^{-1}.

De plus, le phénomène de coupure de chaîne a été confirmé par le traitement méthanol. En effet, il a été montré que la plupart des photo-produits étaient de faible masse molaire et qu'une grande quantité de matière pouvait être extraite de la matrice polymère après photo-oxydation. Ce processus de coupure de chaîne a aussi été mis en évidence par la chromatographie d'exclusion stérique.

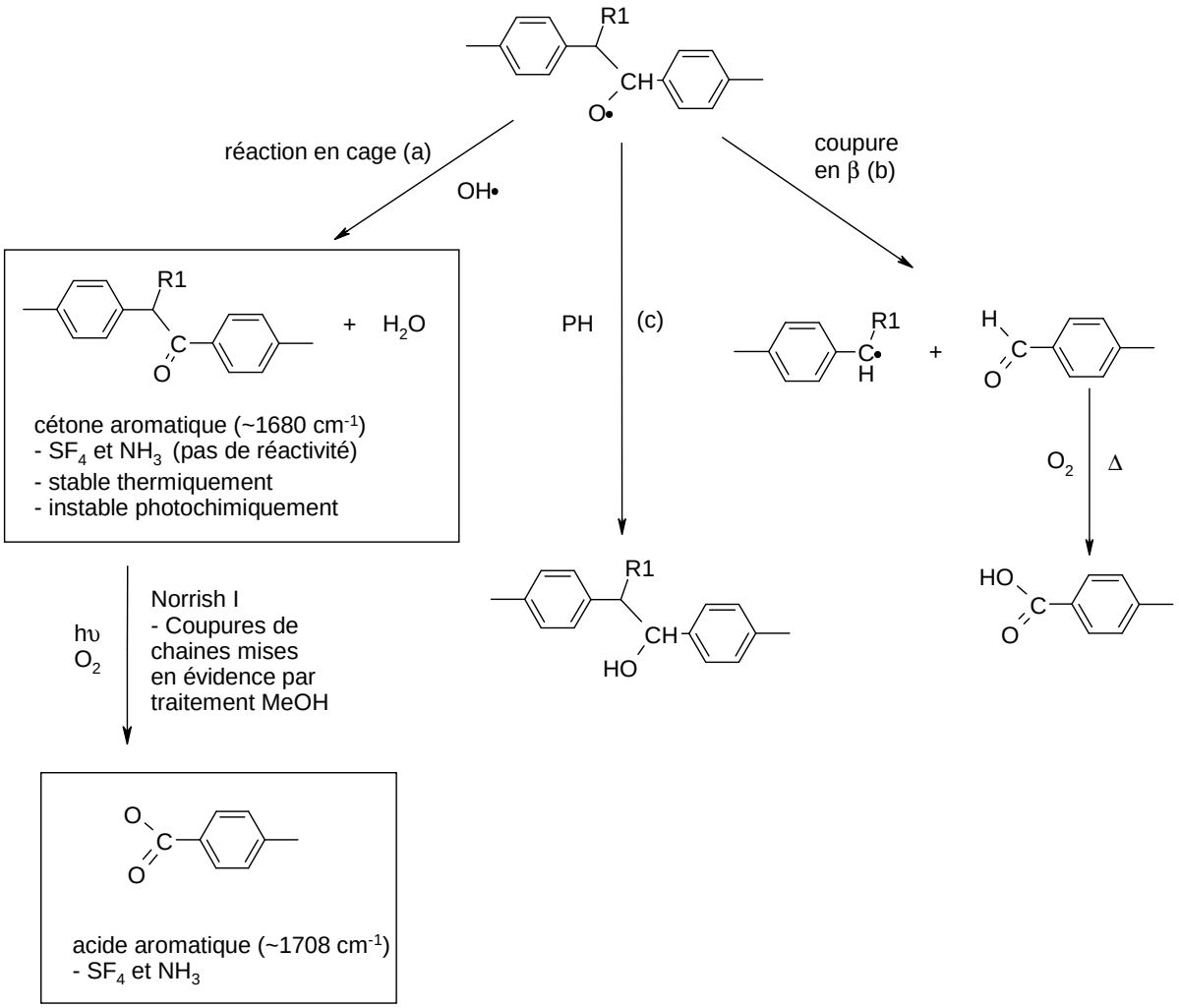


Schéma 23 : Saturation et oxydation des doubles liaisons.

3) Intermédiaires réactionnels

L'étude des processus de vieillissement en présence d'oxygène a permis de proposer un mécanisme de dégradation basé sur l'identification des produits issus de l'oxydation du polymère. De nombreuses études ont été consacrées à l'étape d'amorçage du processus de photo-oxydation, sans pour autant définitivement proposer des réponses satisfaisantes à la question posée. De nombreux auteurs se sont intéressés aux intermédiaires réactionnels pouvant entrer en jeu au cours du photovieillissement.[41, 43, 44]. Rappelons que l'oxygène singulet est considéré comme principal intermédiaire dans la dégradation des polymères conjugués. L'intervention de l'anion superoxyde ($O2^{\bullet -}$) n'est cependant pas exclue.

Si l'on prend en compte les résultats expérimentaux exposés précédemment, il apparaît que le mécanisme mis en jeu au cours de la photo-oxydation est de type radicalaire. En effet, les mêmes types de produits d'oxydation sont obtenus que ce soit en conditions d'amorçage photochimique ou thermique. Le rôle de l'oxygène singulet dans le cas du vieillissement photochimique peut être remis en question.

Nous nous proposons donc d'étudier le rôle de différents intermédiaires potentiellement impliqués dans le vieillissement oxydatif.

a) Etats excités du MDMO-PPV

i) Etat singulet – rôle du PCBM

Le PCBM désactive l'état singulet du MDMO-PPV par un phénomène de transfert électronique.[74-76] Ce phénomène est mis en évidence par le piégeage de la fluorescence du polymère.

Deux types de dépôts ont été effectués : MDMO-PPV seul et MDMO-PPV dopé avec du PCBM (ratio 1:4 en masse). Les spectres de fluorescence initiaux ont été enregistrés (Figure 35-B). La désactivation de la fluorescence par le PCBM est à remarquer.

Les échantillons ont été soumis à un vieillissement photo-oxydatif qui a été analysé par spectrophotométrie IR et UV-visible. L'irradiation du mélange s'est faite en lumière polychromatique et les deux composants sont susceptibles d'absorber le rayonnement incident

(Figure 35-A). Les cinétiques de dégradation ont été tracées : la bande d'absorption UV-visible à 500 nm et la bande IR correspondant aux fonctions éthers (1352 cm^{-1}) sont utilisées comme marqueurs de dégradation (Figure 36).

La vitesse de disparition des deux bandes (UV-vis et IR) est diminuée d'un facteur 15 environ quand le polymère est dopé par le PCBM. Certains auteurs, ayant observé ce phénomène, l'ont expliqué par le piégeage rapide de l'état singulet du polymère,[14, 73] empêchant ainsi la formation d'espèces intermédiaires de courte durée de vie, tel que l'oxygène singulet, ralentissant de ce fait le processus de photo-oxydation.

D'après ces résultats, il semble que l'état excité singulet entre en jeu dans le vieillissement photo-chimique. Cependant, comme indiqué dans l'étude bibliographique, les propriétés anti-oxydantes du fullerène et de ses dérivés sont connues. Le ralentissement de la dégradation du polymère en présence de PCBM pourrait ne pas être uniquement dû à la désactivation de l'état singulet mais pourrait aussi être lié à ses propriétés de « piégeage » des radicaux.

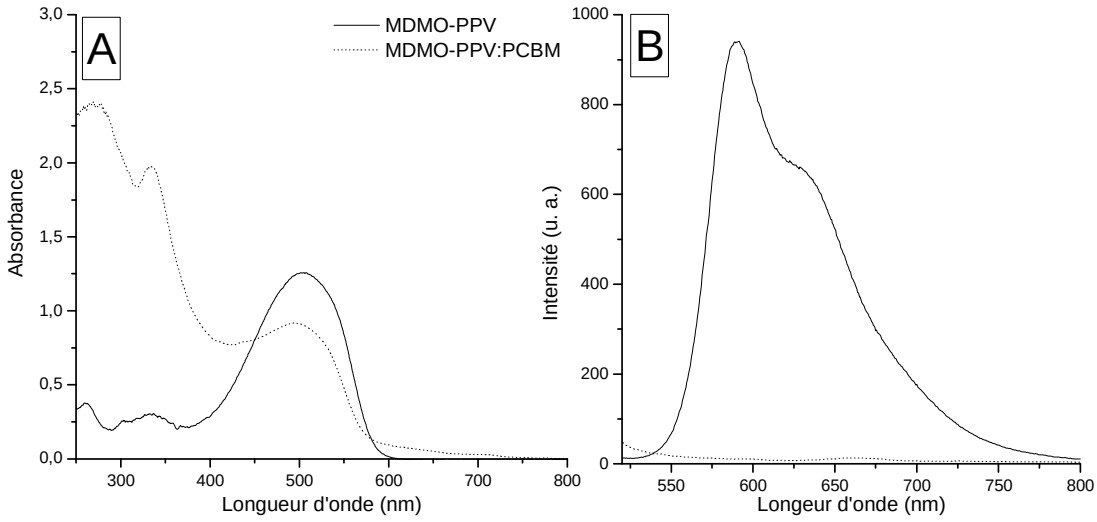


Figure 35 : Spectres UV-visible (A) et de fluorescence (B) des échantillons de MDMO-PPV et MDMO-PPV:PCBM

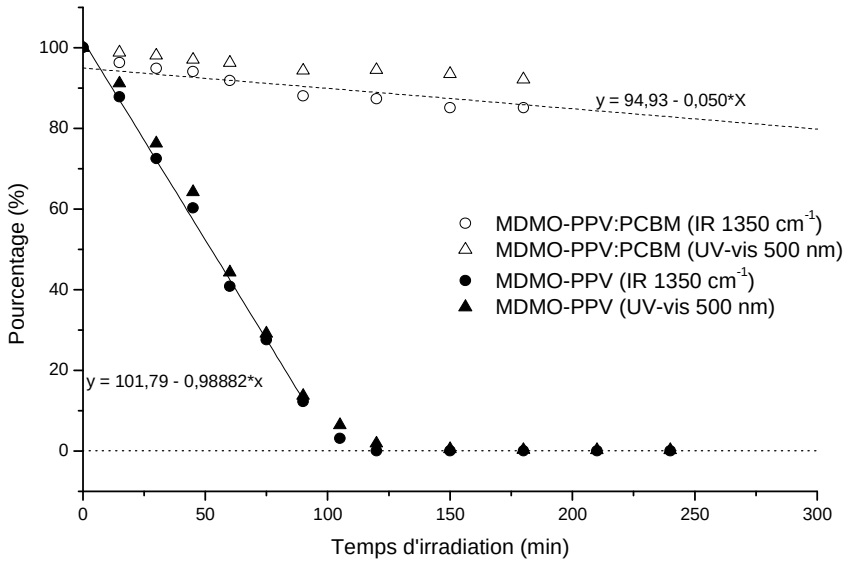


Figure 36 : Influence de la présence de PCBM sur la vitesse de dégradation du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation. Evolution normalisée de l'absorbance de la bande UV-visible (500 nm -△) et de la bande IR à 1352 cm-1 (Ether - ○) d'échantillons de MDMO-PPV (marques noires) et de MDMO-PPV:PCBM (marques blanches).

ii) Etat triplet – rôle du DABCO

D'après la littérature, le DABCO possède non seulement la capacité de piéger l'oxygène singulet, mais aussi de désactiver l'état triplet.[41, 44] L'influence du DABCO sur la vitesse de dégradation du polymère a donc été étudiée.

La mise en œuvre du mélange MDMO-PPV:DABCO sous forme solide a été compliquée en raison de l'incompatibilité des matériaux. En effet, très rapidement après dépôt, le DABCO migre hors de la matrice polymère. Nous avons donc choisi d'effectuer cette étude en solution.

Cinq solutions ont été préparées. La concentration en polymère est, dans chaque cas, égale à $C_{MDMO\text{-}PPV}$ = 0,014 g.l^{-1}. Cinq concentrations de DABCO sont utilisées C_{DABCO} = 0 g.l^{-1}; 3,5 g.l^{-1}; 9,5 g.l^{-1}; 17,5 g.l^{-1}; 33,5 g.l^{-1}. Les échantillons sont vieillis dans l'enceinte SUNTEST puis analysés par spectrophotométrie UV-visible. Le DABCO possède une bande d'absorption dans le domaine UV centrée à 283 nm (Figure 37-A). L'irradiation a été effectuée à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm, la majeure partie de la lumière est

donc absorbée par le MDMO-PPV. Les spectres de fluorescence initiaux ont, de la même façon, été enregistrés (Figure 37-B). Les cinétiques de dégradation ont été tracées en mesurant l'évolution de la bande d'absorption UV-visible à 500 nm (Figure 38).

La fluorescence du MDMO-PPV n'est pas piégée par le DABCO quelque soit sa concentration. Cette observation met en évidence que l'état singulet du polymère n'est pas désactivé par le DABCO.

En revanche les cinétiques montrent que la dégradation du polymère est ralentie d'un facteur d'environ 2,5, la concentration en DABCO de la solution n'ayant pas d'influence significative. Il apparaît donc clairement que l'état triplet du polymère intervient au cours de la photo-oxydation, probablement en générant des intermédiaires réactionnels ($^1O_2$, $O_2^{\bullet-}$) amorçant l'oxydation du polymère.

Cependant, l'étude a été menée en solution et il est possible que le mécanisme de photo-oxydation soit différent lorsque le polymère est en phase solide. De plus, le DABCO est un désactivant connu de l'oxygène singulet. Bien que son intervention n'ait pas été prouvée, l'effet inhibiteur du DABCO sur la vitesse de dégradation du MDMO-PPV pourrait être aussi expliqué de cette manière.

Malgré les différents processus pouvant intervenir lorsque le polymère est mélangé avec un quelconque désactivant (PCBM, DABCO), il semble évident que les états excités entrent en jeu dans la dégradation du MDMO-PPV. Cependant, leur rôle reste encore à déterminer. Il semble qu'ils sensibilisent des intermédiaires réactionnels, tels que l'oxygène singulet ou l'anion superoxyde, amorçant ainsi l'oxydation du polymère. L'étude qui suit porte sur l'étude du vieillissement du MDMO-PPV en présence de différents sensibilisateurs afin de déterminer lesquels induisent la dégradation. Une attention particulière sera donnée au rôle l'oxygène singulet.

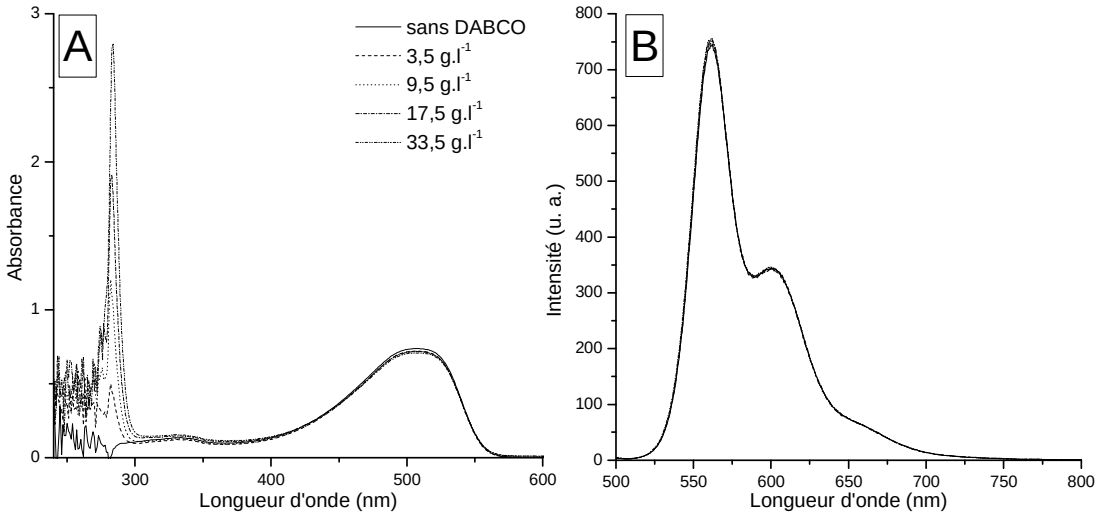


Figure 37 : Spectres UV-visible (A) et de fluorescence (B) des échantillons de MDMO-PPV et MDMO-PPV:DABCO.

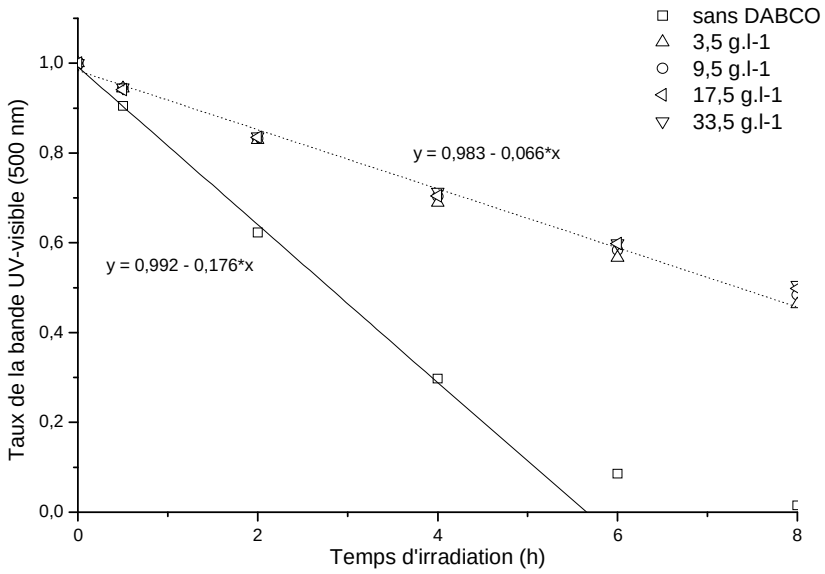


Figure 38 : Evolution de l'absorbance normalisée de la bande UV-visible à 500 nm d'échantillons de MDMO-PPV (□) et de MDMO-PPV:DABCO (△ - ▽ - ◁ - ○) au cours de la photo-oxydation.

b) Sensibilisation

i) Production d'oxygène singulet – utilisation du Bleu de Méthylène

Rappelons donc que l'intervention de l'oxygène singulet est généralement proposée pour expliquer la dégradation des polymères conjugués.[8, 41] Il a été montré précédemment que la présence de DABCO ralentit la dégradation du polymère. Cependant, ce composé est non seulement un piége de l'oxygène singulet mais aussi un désactivant de l'état triplet du MDMO-PPV.[44] L'étude en solution de la dégradation du polymère avec ou sans DABCO nous a permis de prouver que l'état triplet joue un rôle dans le photo-vieillissement du polymère sans pour autant conclure quant au rôle de l'oxygène singulet, d'autres types d'espèces intermédiaires pouvant être formées.

Pour répondre à cette question, nous avons décidé de considérer le problème dans le sens inverse. Ainsi, au lieu de piéger l'oxygène singulet qui serait produit par le MDMO-PPV à l'état excité, nous avons voulu en produire de manière extrinsèque et suivre alors la dégradation du MDMO-PPV. Pour ceci, nous avons utilisé le Bleu de Méthylène (BDM), connu pour être un sensibilisateur d'oxygène singulet. Le maximum d'absorption du BDM se situe à 670 nm, il est donc possible d'irradier un film de MDMO-PPV contenant du Bleu de Méthylène dans la bande d'absorption du colorant et minimiser ainsi l'excitation directe du polymère.

Deux types de film ont été préparés à partir d'une solution de chloroforme. Ils ont ensuite été irradiés à des longueurs d'onde supérieures à 620 nm dans l'enceinte de vieillissement SUNTEST ; le premier dépôt est une couche de MDMO-PPV seul, servant de référence, et le second une couche mince de MDMO-PPV contenant du Bleu de Méthylène. Pour avoir un rendement de production d'oxygène singulet important et homogène sur toute l'épaisseur du film, nous avons ajouté le Bleu de Méthylène de sorte que l'absorbance soit de 0,5 à λ=670 nm (~70% des photons sont absorbés). La Figure 39-A montre les spectres d'absorption UV-visible des deux échantillons superposés au domaine de longueur d'onde émise par la source lumineuse. L'évolution du produit d'oxydation à 1735 cm^{-1} dans les deux échantillons est représentée sur la Figure 39-B.

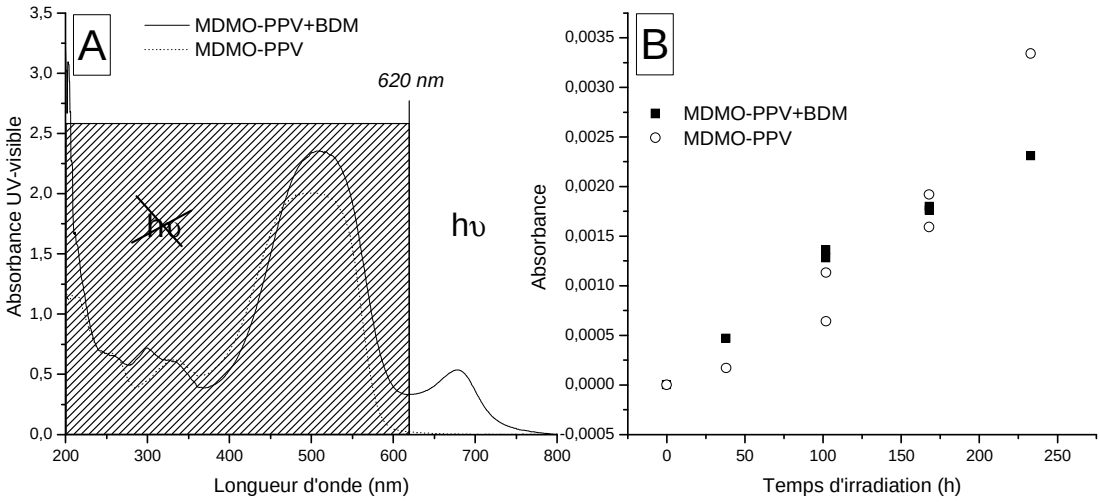


Figure 39 : Irradiation du MDMO-PPV en présence de Bleu de Méthylène. (A) Spectres UV-visible d'échantillons de MDMO-PPV et de MDMO-PPV:BDM. (B) Evolution de l'absorbance du photoproduit absorbant à 1735 cm^{-1} pour des échantillon de MDMO-PPV(○) et de MDMO-PPV:BDM (■) au cours de la photo-oxydation à $\lambda > 630$ nm.

La Figure 39-B montre que les vitesses d'apparition du photo-produit centré à 1735 cm^{-1} sont sensiblement identiques dans les deux cas. A partir du résultat de cette expérience où l'oxygène singulet est produit de façon extrinsèque via l'excitation du Bleu de Méthylène, il apparaît que l'oxygène singulet n'est pas un intermédiaire prépondérant mis en jeu dans la photo-dégradation du MDMO-PPV.

ii) Production $O_2^{\bullet -}$

Le dicyanoantracène (DCA) est un composé connu pour favoriser le transfert électronique et donc la formation de $O_2^{\bullet -}$. L'irradiation du MDMO-PPV en présence de ce produit devrait permettre d'observer l'influence de l'anion superoxyde sur la vitesse de dégradation. Toutefois, deux problèmes majeurs se sont posés :

- Ce composé absorbe dans la même région spectrale que le MDMO-PPV. Il est donc impossible d'exciter sélectivement le DCA. Nous avons travaillé en lumière polychromatique et le MDMO-PPV est aussi excité.

- L'introduction de DCA dans la couche de MDMO-PPV conduit au piégeage de 50% de la fluorescence de ce dernier. Cet effet ne peut être distingué de celui de $O_2^{\bullet -}$.

Afin de résoudre ces problèmes, nous avons eu recours à un autre composé, le Rose de Bengale (RDB). L'introduction de ce produit dans une couche de MDMO-PPV conduit aussi au piégeage de 50% de la fluorescence. Ce composé est aussi connu pour favoriser le transfert énergétique et donc la formation de $^1O_2$.

Nous comparerons ainsi l'influence de ces deux sensibilisateurs sur la dégradation du MDMO-PPV tout en sachant que la formation d'oxygène singulet par le RDB n'aura pas d'effet sur la vitesse de dégradation du polymère.

Le THF et le chloroforme ont été utilisé comme solvant pour le réaliser les dépôts de MDMO-PPV:RDB et MDMO-PPV:DCA, respectivement. Des dépôts de MDMO-PPV seul, préparés à partir de ces deux solvants et selon la même procédure, ont servi de référence. Les échantillons ont été vieillis sous irradiation polychromatique en SEPAP 12-24. Les cinétiques de vieillissement sont suivies en traçant l'évolution de la bande à 3059 cm^{-1}, attribuée aux doubles liaisons. La Figure 40 représente l'évolution du taux des doubles liaisons dans les mélanges MDMO-PPV:sensibilisateur en fonction de celui mesuré dans la référence MDMO-PPV. La figure en insert présente les évolutions en fonctions du temps.

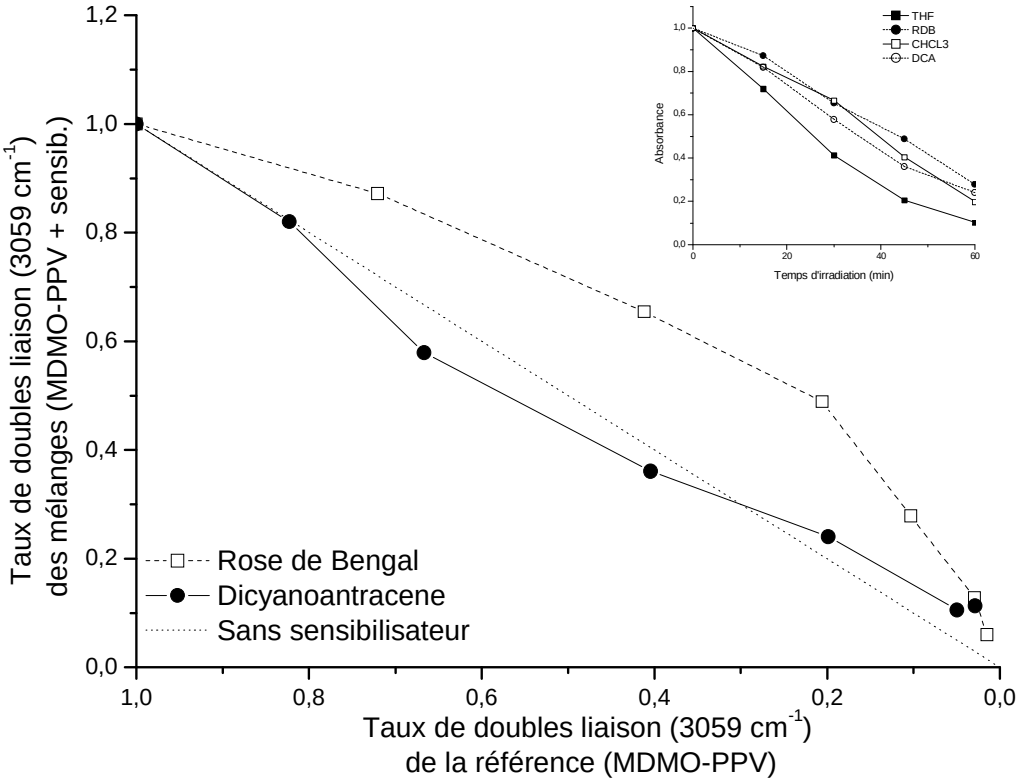


Figure 40 : Irradiation du MDMO-PPV en présence de DCA ou de RDB. Evolution du taux de doubles liaisons du MDMO-PPV dans les mélanges MDMO-PPV:DCA (●) et MDMO-PPV:RDB (□) en fonction du taux de doubles liaisons de leurs références respectives. En insert, évolution du taux de doubles liaisons des différents échantillons en fonction du temps.

Les résultats montrent que le dicyanoantracène augmente légèrement la vitesse de disparition des doubles liaisons comparativement au rose de Bengale. Il semble que l'anion superoxyde ($O_2^{\bullet -}$) soit un intermédiaire impliqué dans la dégradation du polymère.

Cependant ces résultats sont à prendre avec précaution puisque l'intensité de fluorescence du MDMO-PPV est réduite en présence de ces deux sensibilisateurs. Des réactions de transfert électronique et/ou énergétique sont possibles entre les deux composés et peuvent entrer en compétition avec le « mécanisme de dégradation ». De même, les solvants utilisés étant différents, il est probable que la morphologie des couches résultantes soit modifiée, ce qui serait un paramètre influençant la vitesse du processus de dégradation.

Au terme de ces expériences de sensibilisation, certaines conclusions semblent avérées : l'oxygène singulet n'intervient pas comme intermédiaire principal dans la dégradation du MDMO-PPV et l'anion superoxyde généré de façon extrinsèque induit la dégradation du polymère.

Afin de relier les états excités du polymère à la formation d'espèces intermédiaires de courte durée de vie, tel que $O_2^{\bullet-}$, des expériences de spectrophotométrie résolue dans le temps ont été réalisées. En effet, elles permettent en particulier de mettre en évidence la formation de l'état triplet du polymère et la formation du radical cation MDMO-PPV$^{\bullet+}$.

c) Détection d'espèces transitoires

Le transfert de charge photo-induit entre les polymères conjugués et le fullerène, mis en évidence par Sariciftci et coll.[74], a fait l'objet de nombreuses études. Au cours de ce phénomène, le polymère conjugué, dans le cas qui nous intéresse le MDMO-PPV, cède un électron au fullerène et devient le radical cation MDMO-PPV$^{\bullet+}$, aussi appelé polaron. Cette espèce de courte durée de vie a été détectée et identifiée par différentes méthodes spectroscopiques comme l'absorption photo-induite (analyse en fréquence) et la spectrophotométrie résolue dans le temps.[88, 109, 110] L'absorption à 960 nm (1,3 eV) a été attribuée au radical cation.

Lors de mesures d'absorption photo-induite (PIA) du MDMO-PPV à 100 K, le spectre d'absorption enregistré s'est révélé différent de celui du mélange avec le PCBM. En effet, la bande d'absorption correspondant au polaron (960 nm) n'a pas été observée : la bande d'absorption observée à 900 nm (1,38 eV) a été attribuée à l'absorption de l'état triplet du polymère.[109]

Des mesures en spectrophotométrie résolue dans le temps ont été effectuées sur le MDMO-PPV seul à température ambiante.[88] Les résultats ont révélé la formation, bien que faible, du radical cation MDMO-PPV$^{\bullet+}$ généré par séparation photo-induite de charge. Cependant, l'espèce récupérant l'électron n'a pas été pour autant clairement identifiée.

Nous nous proposons d'étudier dans cette partie la formation des espèces transitoires (transients) du MDMO-PPV (état triplet, radical cation) dans différentes conditions, en particulier en présence ou en absence d'oxygène. Tous les dépôts ainsi que les solutions ont été réalisés en boîte à gant. Les spectres présentés résultent d'une excitation à λ = 540 nm et

l'acquisition du signal a été réalisée entre 1 µs et 1ms. L'analyse a été effectuée sous N_2, sous air ou sous O_2.

i) Influence de l'atmosphère d'analyse sur la formation des transients

La première étape de cette étude a pour but de détecter et d'identifier les espèces transitoires formées lors de l'excitation de dépôts de MDMO-PPV sous azote. Les signaux à 900 nm et à 960 nm, correspondant respectivement à l'état triplet et au radical cation du MDMO-PPV, ont été enregistrés. Ils sont présentés sur la Figure 41.

Dans les deux cas, les signaux enregistrés sont de très faible intensité. Il y a donc formation d'un ou plusieurs transients au cours de l'excitation sous N_2. Cependant il est difficile de conclure quant à la nature de ces derniers, les absorptions enregistrées pouvant correspondre aussi bien à l'état triplet, qu'au radical cation, voir même au deux.

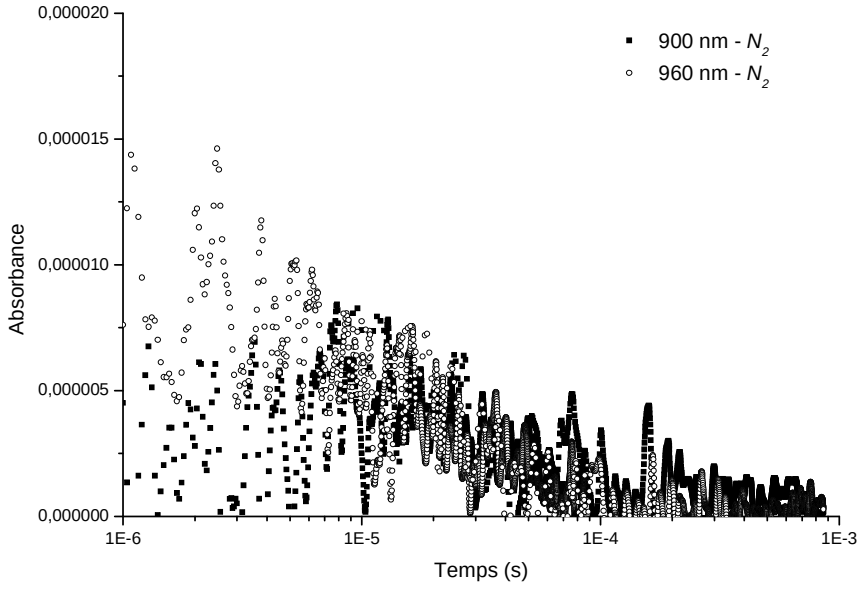


Figure 41 : Evolution cinétique de l'absorbance à 900 (■) et 960 nm (○) après excitation à 540 nm sous N_2 d'échantillons de MDMO-PPV.

La suite de l'étude porte sur la formation des transients en fonction des conditions d'analyse. Ainsi la longueur d'onde d'analyse a été fixée à 960 nm et les analyses ont été effectuées soit sous azote soit sous oxygène. Les évolutions du signal dans les deux cas ont été reportées sur la Figure 42.

Lorsque l'échantillon est analysé en présence d'oxygène, le signal à 960 nm est plus important que lorsque l'analyse est faite sous azote. La formation de l'état triplet ne peut être favorisée par la présence d'oxygène, ce signal correspond donc au radical cation. On peut déduire de ce résultat que l'absorption à 960 est attribuable à MDMO-PPV$^{\bullet+}$ et que sa formation est favorisée sous atmosphère oxygénée. Il est donc probable qu'un transfert électronique photo-induit s'opère entre le MDMO-PPV et l'oxygène, donnant ainsi naissance à MDMO-PPV$^{\bullet+}$ et à $O_2^{\bullet-}$.

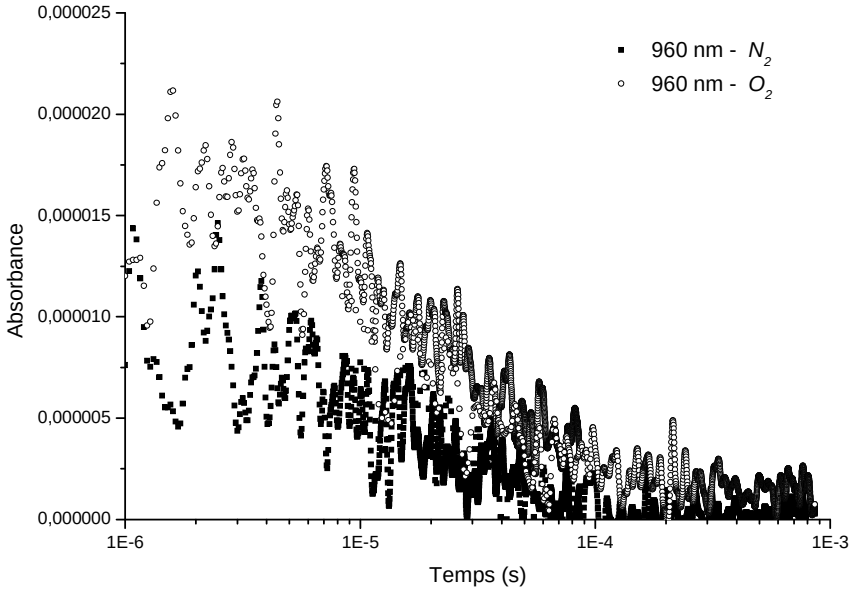


Figure 42 : Evolution cinétique de l'absorbance à 960 nm sous azote (■) ou sous oxygène (○) après excitation à 540 nm d'échantillons de MDMO-PPV.

ii) Influence du vieillissement du polymère sur la formation des transients

Il s'est avéré qu'après plusieurs « *pulses* » d'excitation sur une même zone de l'échantillon, le signal à 960 nm (correspondant au radical cation) était modifié. C'est pourquoi des analyses d'un même échantillon mais sur des zones différentes ont été effectuées. Ainsi, il a été possible de distinguer les zones dites « dégradées », *i.e.* ayant été soumises aux pulses de la source d'excitation, des zones « non irradiées ». Les signaux à 960 nm obtenus sous air dans les différents cas sont présentés sur la Figure 43.

L'intensité de la bande d'absorption à 960 nm est beaucoup plus importante lorsque l'analyse est faite sur les zones dégradées que lorsqu'elle est réalisée sur les zones « non irradiées ». Le taux de formation du radical cation est donc plus important lorsque le polymère est déjà vieilli. On peut donc en déduire que la dégradation du MDMO-PPV favorise le phénomène de transfert électronique photo-induit. Il semble que les photo-produits formés au cours du vieillissement aient la capacité de piéger les électrons, favorisant le phénomène de transfert de charge.

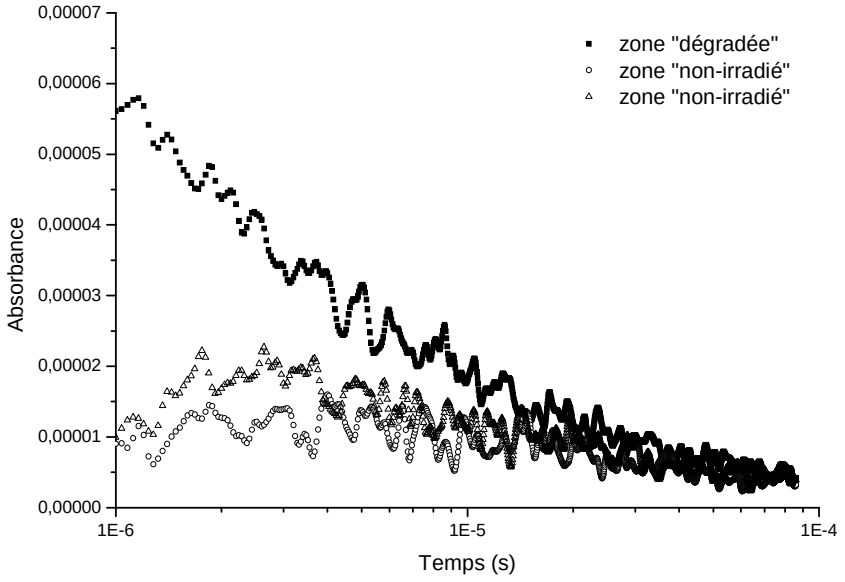


Figure 43 : Evolution cinétique de l'absorbance à 960 nm pour des zones « dégradées » (■) ou vierges (○ & Δ) après excitation sous N_2 à 540 nm d'échantillons de MDMO-PPV.

Cette observation est à corréler avec l'évolution du spectre de fluorescence du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation. La Figure 44 représente l'évolution des spectres UV-visible et de fluorescence d'un échantillon de MDMO-PPV vieilli en SEPAP 12-24. On peut noter que la fluorescence disparaît beaucoup plus rapidement que l'absorbance UV-visible. Il semble donc que la disparition de la fluorescence ne soit pas uniquement due à la diminution de la bande UV-visible à 500 nm. Les espèces formées au cours de la photo-oxydation semblent avoir la capacité de désactiver l'état excité singulet du polymère. Les résultats décrits précédemment permettent de confirmer l'hypothèse de la formation de photoproduits capables de piéger des électrons et de favoriser de ce fait un phénomène de transfert électronique photo-induit avec le MDMO-PPV à l'état excité.

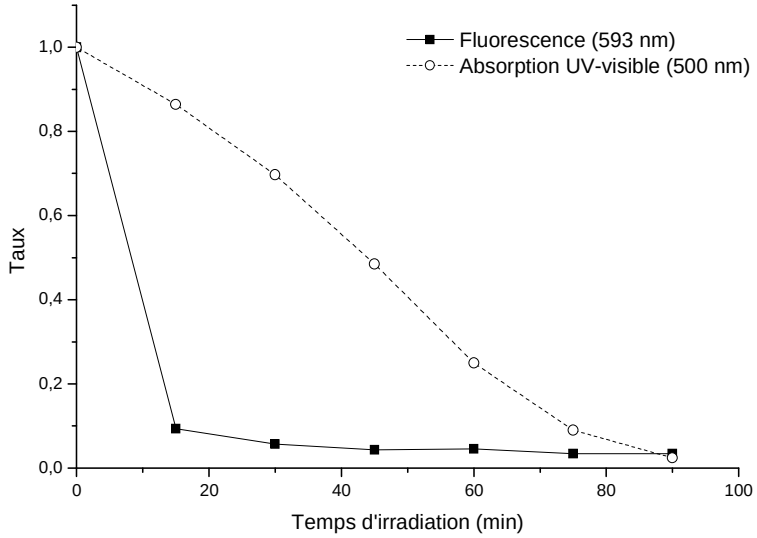


Figure 44 : Evolution de l'absorbance à 500 nm (○) et de l'intensité de fluorescence à 593 nm (■) du MDMO-PPV au cours de la photo-oxydation.

d) Bilan

Cette étude sur les intermédiaires réactionnels nous a permis de mettre en évidence certains faits probants :

- L'oxygène singulet ne provoque pas spécifiquement la dégradation du polymère. Il n'est donc pas l'intermédiaire principal impliqué dans le processus de photo-oxydation.
- L'anion superoxyde augmente la vitesse de dégradation du MDMO-PPV. D'autre part, la présence d'oxygène favorise la formation du radical cation. L'espèce acceptant initialement la charge négative serait donc la molécule d'oxygène. L'amorçage du mécanisme radicalaire proposé pourrait être attribué à $O_2^{\bullet -}$.
- La photo-oxydation du polymère se traduit d'une part par une augmentation du taux de polarons positifs (MDMO-PPV$^{\bullet +}$) et d'autre part par le piégeage de la fluorescence du MDMO-PPV. Le photo-vieillissement oxydatif provoque la formation d'espèces capables de désactiver l'état singulet en captant un électron. Cette hypothèse a d'ailleurs déjà été avancée au cours de précédentes études.[77-81] Nous pouvons supposer que l'électron ainsi piégé est ensuite transféré à l'oxygène, formant ainsi l'anion superoxyde capable d'amorcer l'oxydation de la matrice polymère.

4) Dégradation du MDMO-PPV en absence d'oxygène

L'étude bibliographique a montré que la présence d'oxygène était la principale cause de dégradation des composants électroniques à base de matériaux organiques. Dans le but de nous rapprocher de conditions d'utilisation des cellules photovoltaïques - cellules encapsulées -, le comportement du MDMO-PPV sous irradiation en absence d'oxygène (photolyse) a donc été étudié. La modification de la structure chimique ainsi que les propriétés photo-physiques, telles que l'absorption UV-visible et la fluorescence, ont été suivies.

Le vieillissement photolytique a été précédemment exposé, en particulier dans le cas de l'étude comparative d'une irradiation en présence, en absence et sous faible quantité d'oxygène. Certains faits ont notamment été observés tels que la disparition des fonctions éther et vinylène ainsi que l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption correspondant au CH_2, indiquant le phénomène de saturation.

De même, au cours des expériences réalisées en spectrophotométrie résolue dans le temps, il a été montré que sous azote, le radical cation se forme.

Cette partie est dédiée à l'interprétation de ces évolutions, non seulement à titre comparatif par rapport à la photo-oxydation, mais aussi en tant que telles.

a) Evolution des spectres IR et UV-visible

Plusieurs dépôts de MDMO-PPV ont été préparés sur des substrats verre:ITO à partir d'une solution de chlorobenzène. Les échantillons ainsi préparés ont été insérés dans des tubes en pyrex puis scellés sous un vide de 10^{-5} mbar. Ils ont ensuite été placés dans une enceinte de vieillissement SEPAP 12-24. Les spectres IR des différents échantillons après irradiation sont présentés sur la Figure 45. L'évolution des bandes IR propres au polymère ainsi que son absorption UV-visible à 500 nm ont été mesurées puis reportées sur la Figure 46.

La première observation est que la vitesse de photolyse du polymère est considérablement ralentie par rapport à la photo-oxydation. Un rapide calcul montre que celle-ci est réduite de trois ordres de grandeur.

Cependant, malgré l'absence d'oxygène, le polymère se dégrade. Comme dans le cas de la photo-oxydation, les premières fonctions qui disparaissent sont les éthers (1352 cm^{-1}) et les doubles liaisons (970 cm^{-1}). Parallèlement, aucun changement significatif n'a été observé dans la région des produits carbonylés. Ceci montre, d'une part, que la méthode de vieillissement

en absence d'oxygène est efficace et, d'autre part, qu'un éventuel réarrangement de la matrice ne conduit pas à la formation de produit de type C=O.

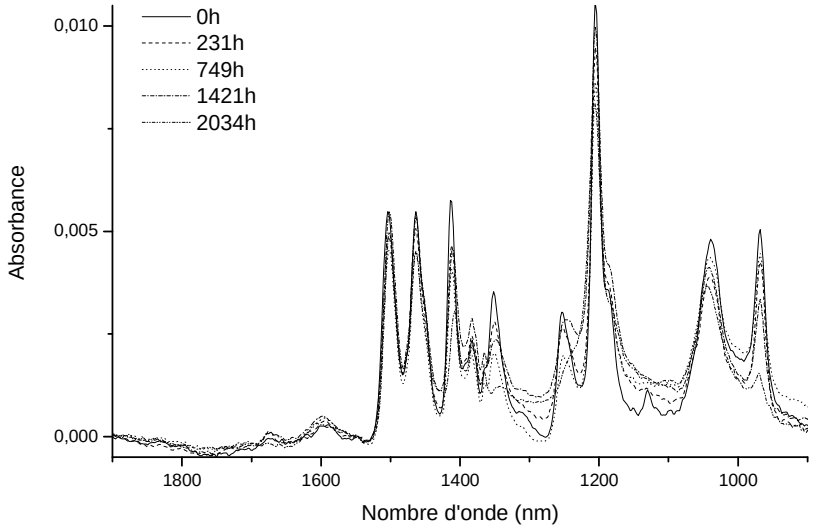


Figure 45 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV au cours de la photolyse. Zone comprise entre 1900 et 900 cm^{-1}.

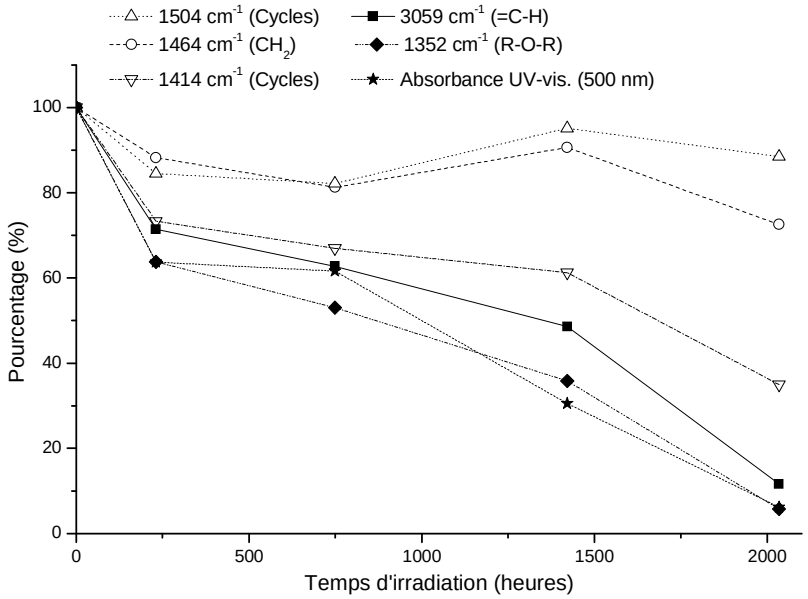


Figure 46 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV au cours de la photolyse. Décroissance normalisée de l'absorbance en IR et en UV-visible du MDMO-PPV : cycles 1504 cm^{-1} (△ - ▽), absorbance UV-visible à 500 nm (★), éther 1352 cm^{-1} (♦), CH_2 1464 cm^{-1} (○) et double liaison 3059 cm^{-1} (■).

Le vieillissement photolytique conduit au réarrangement de la matrice polymère, provoquant la perte des fonctions éther et vinylène. La très faible épaisseur des échantillons, et donc la faible intensité des bandes IR, ne nous ont peut être pas permis de mettre en évidence des modifications minimes de la structure chimique qui pourraient être masquées par le bruit de fond.

Pour palier ce problème, un échantillon de forte épaisseur (~2 µm) a été préparé puis irradié dans les mêmes conditions. Le spectre IR obtenus après 5713h (~8 mois) d'irradiation est présenté sur la Figure 47.

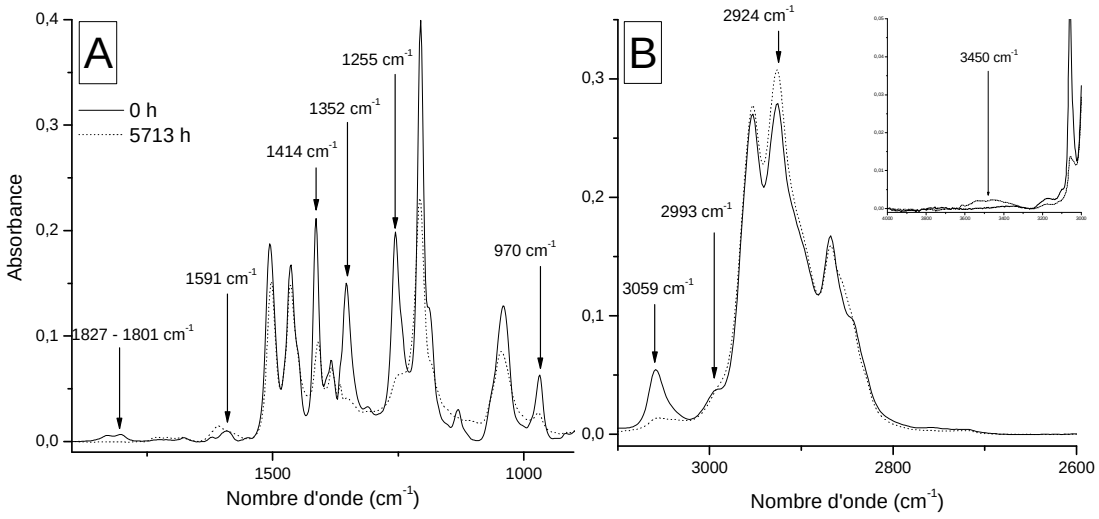


Figure 47 : Evolution du spectre IR d'un échantillon épais de MDMO-PPV avant (trait plein) et après 5713h de photolyse (trait pointillé). (A) Zone comprise entre 1900 et 900 cm^{-1}. (B) Zone comprise entre 3200 et 2700 cm^{-1}. En insert, région des hydroxyles (4000 – 3000 cm^{-1}).

Comme nous l'avons constaté dans le cas des vieillissements photolytiques de dépôts minces (< 1 µm) effectués précédemment, les éthers (1352 et 1255 cm^{-1}) et les doubles liaisons (3059 et 970 cm^{-1}) disparaissent au cours de l'irradiation.

En ce qui concerne les bandes de plus faible intensité, on remarque le changement de substitution du cycle, mis en évidence par une augmentation de l'intensité de la bande à 1591 cm^{-1}, ainsi que la diminution de l'intensité des vibrations C-H du noyau aromatique (2993 et

1827 – 1801 cm^{-1}). Parallèlement, l'augmentation de la bande à 2924 cm^{-1} est observée traduisant le phénomène de saturation. Dans la région du spectre IR comprise entre 4000 et 3000 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons O-H, la formation d'une bande d'absorption de faible intensité centrée à 3450 cm^{-1} est notable.

La quantification de la diminution / augmentation de ces différentes bandes est résumée dans le Tableau 6.

Bande IR	Augmentation ou diminution de l'intensité des bandes du MDMO-PPV		
	0h	5713h	%
1504 cm^{-1} (Cycle)	0,156	0,117	-25%
1414 cm^{-1} (Cycle)	0,172	0,047	-73%
1352 cm^{-1} (R-O-R)	0,113	0,005	-96%
1255 cm^{-1} (R-O-R)	0,155	0,01	-94%
970 cm^{-1} (R-O-R)	0,055	0,011	-80%
3059 cm^{-1} (=CH)	0,046	0,007	-85%
2924 cm^{-1} ($-CH_2$)	0,268	0,298	11%

Tableau 6 : Evolutions des différentes bandes caractéristiques du MDMO-PPV au cours de la photolyse.

b) Mécanisme de dégradation

Ces différentes observations montrent qu'un réarrangement de la matrice polymère intervient. En effet, la perte des fonctions éthers est à corréler à la saturation des doubles liaisons ainsi qu'à la disparition des vibrations des liaisons C-H du noyau aromatique. Nous pouvons proposer l'intervention d'un mécanisme de type photo-Fries pour interpréter le vieillissement en absence d'oxygène. En effet les résultats ont révélé la formation de produit hydroxylés, bien que peu intense, caractéristique du réarrangement de photo-Fries. La très faible intensité de cette bande est due à la fois à une concentration de groupes O-H formés peu importante et au faible coefficient d'absorption molaire de la bande correspondante.

Au cours de l'irradiation, la coupure homolytique de la liaison $O-CH_2$ interviendrait conduisant à la formation des macroradicaux ϕ-O• et $\bullet CH_2$-R. Le radical $\bullet CH_2$-R peut soit s'additionner sur les doubles liaisons provoquant la saturation (a), soit évoluer suivant le

mécanisme de photo-Fries (b). Le Schéma 24 résume les différentes voies possibles d'évolution du radical alkyle.

De même, nous pouvons rappeler que la spectroscopie résolue dans le temps a révélé la formation du radical cation MDMO-PPV•+ lors de l'excitation sous azote. Bien que nous ne l'ayons pas détecté, nous pouvons supposer qu'une impureté ou autre segment de la chaîne macromoléculaire agisse comme accepteur d'électron. Les radicaux anions et cations ainsi formés pourraient être des intermédiaires dans la photo-dégradation du MDMO-PPV en absence d'oxygène. Il existe plusieurs voies d'évolution possibles de ces radicaux chargés,[111] nous allons en évoquer quelques unes qui pourraient expliquer les modifications observées par spectroscopie infrarouge.

Une réaction classique des radicaux cations est la fragmentation en un radical et un cation. Si la charge positive est située sur l'atome d'oxygène de la fonction éther, nous pouvons suggérer que celles-ci évoluent par coupure de la liaison C-O en un cation ϕ-O^+ et un radical •CH_2-R, expliquant ainsi la perte de ces fonctions. Il est à noter que les radicaux cations sont aussi susceptibles de s'additionner sur les doubles liaisons, provoquant la saturation.

Le radical anion peut lui aussi évoluer par fragmentation et donner naissance à un radical et à un anion. Nous pouvons supposer que le radical résultant de cette coupure pourrait s'additionner sur les doubles liaisons. Une autre hypothèse serait l'addition nucléophile du radical anion sur la double liaison pour expliquer la perte de ces fonctions.

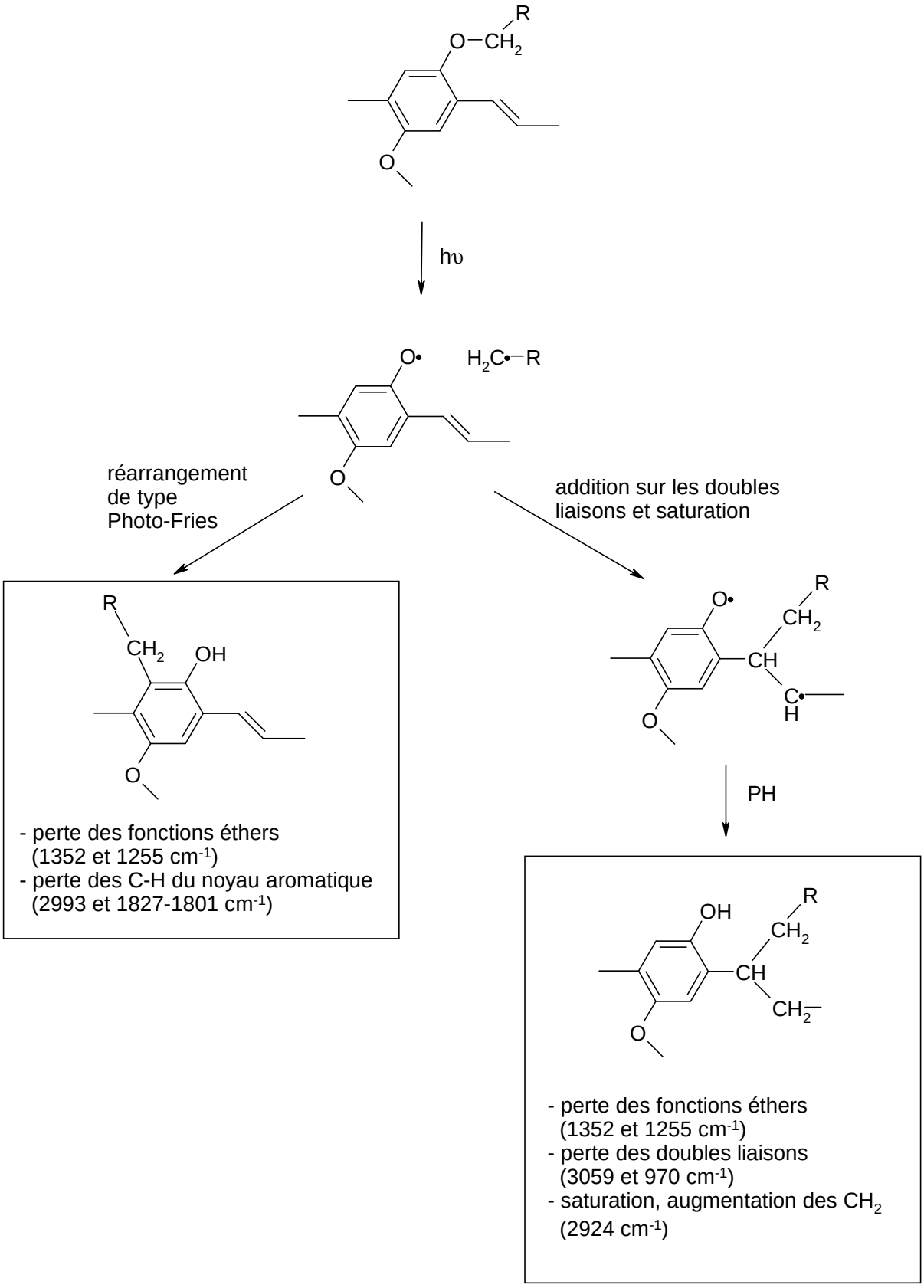


Schéma 24 : Mécanisme de dégradation photolytique du MDMO-PPV.

c) Evolution du spectre de fluorescence

La fluorescence du MDMO-PPV a été suivie au cours de la photolyse, tout comme les spectres IR et UV-visible. La Figure 48 montre les spectres de fluorescence (λ_{ex} = 500 nm) obtenus après vieillissement (A) ainsi que la comparaison de l'évolution de la fluorescence à 590 nm avec celle de la bande d'absorption UV-visible à 500 nm (B).

Il apparaît que l'intensité de la fluorescence enregistrée est très variable. Contrairement à la bande UV-visible qui décroît de façon régulière, la fluorescence varie de façon « chaotique » et ne présente pas une évolution linéaire. Il est malgré tout possible de mettre en évidence le comportement général de la fluorescence du polymère.

Tout d'abord, nous pouvons observer que les premières étapes de la dégradation n'entraînent pas la perte totale de la fluorescence, contrairement à ce qui est observé dans le cas de la photo-oxydation. Afin d'illustrer ce phénomène, l'évolution de l'intensité du maximum de fluorescence au cours des vieillissements photolytique et photo-oxydatif a été enregistrée en excitant à la longueur d'onde λ=350 nm. Comme le montre la Figure 49, l'absorbance du polymère à 350 nm évolue peu au cours des deux types de vieillissement. De ce fait, l'intensité absorbée peut être considérée comme constante, ce qui permet de s'affranchir de ce paramètre lors de l'analyse quantitative du taux de fluorescence. L'évolution UV-visible à 500 nm a été prise comme référence pour tracer la Figure 49. Alors qu'en photo-oxydation, la fluorescence est piégée dès les premières phases de la dégradation, le vieillissement photolytique n'entraîne pas de diminution drastique de l'intensité d'émission. Au contraire, l'intensité de fluorescence croît tout au long du processus. Nous pouvons donc supposer que le vieillissement photolytique ne conduit pas à la formation d'espèces capables de désactiver l'état singulet du MDMO-PPV comme c'est le cas en photo-oxydation. L'augmentation du taux de fluorescence au cours du vieillissement photolytique pourrait traduire un phénomène de réorganisation/réarrangement de la matrice entraînant une modification des propriétés photo-physiques du matériau.

L'examen attentif de la Figure 48-A permet de mettre en évidence un léger décalage du maximum de fluorescence dans le cas des échantillons photolysés vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). Ce phénomène pourrait être attribué à une réorganisation physique de la matrice polymère permettant un meilleur recouvrement des orbitales, abaissant ainsi les niveaux d'énergie.

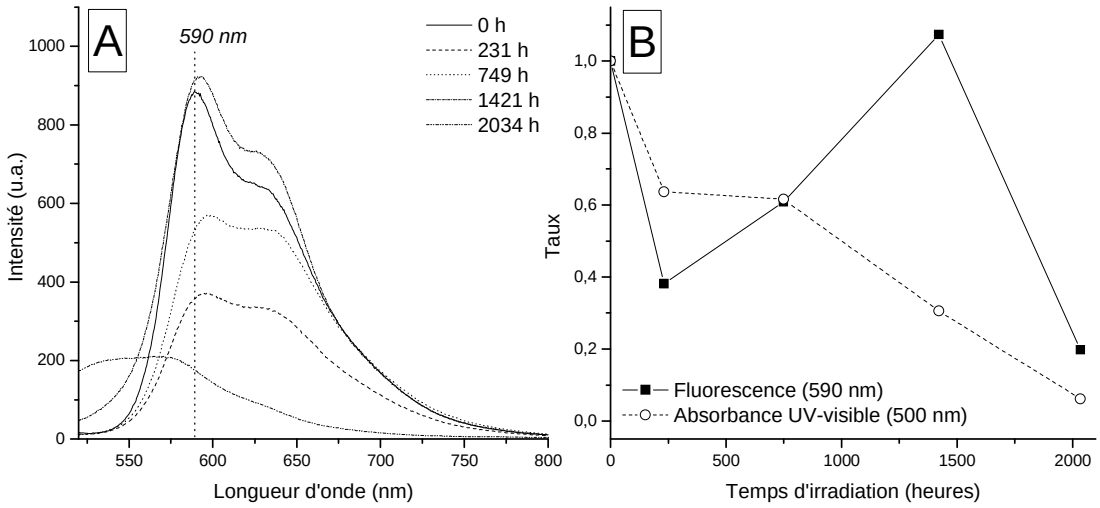


Figure 48 : (A) Evolution du spectre de fluorescence d'échantillons de MDMO-PPV au cours de la photolyse. (B) Evolution de l'absorbance à 500 nm (○) et de l'intensité de l'émission de fluorescence à 590 nm (■) au cours de la photolyse.

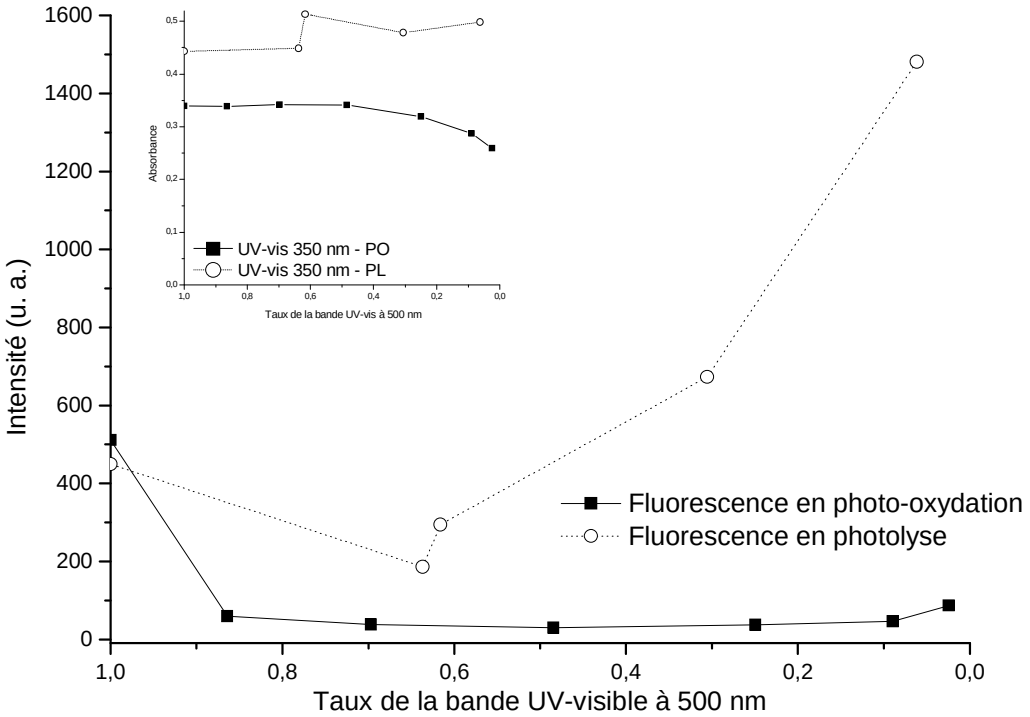


Figure 49 : Evolution de l'intensité de fluorescence après excitation à 350 nm au cours de la photolyse (○) et au cours de la photo-oxydation (■). En insert, évolution de la bande UV-visible à 350 nm au cours de la photolyse et de la photo-oxydation.

5) Bilan

L'étude de la dégradation du MDMO-PPV en présence et en absence d'oxygène a permis de mettre en évidence un certain nombre de mécanismes, résumés dans le Schéma 25.

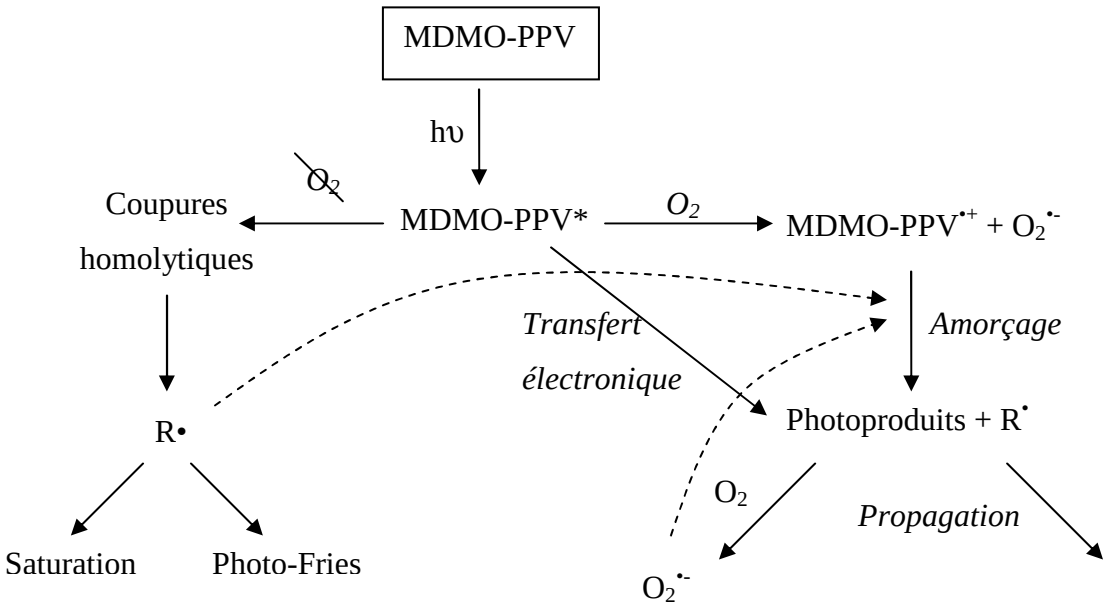


Schéma 25 : Mécanisme de dégradation général du MDMO-PPV.

L'étude en photo-oxydation a mis en évidence la formation de nombreux produits d'oxydation au cours du vieillissement. L'identification de ces produits a permis de proposer un mécanisme général de dégradation en présence d'oxygène. L'anion superoxyde $O_2^{\bullet-}$, généré via les états excités du polymère, participe à l'amorçage de la dégradation. L'intervention du réarrangement de type photo-Fries, mis en évidence au cours du vieillissement photolytique, pourrait aussi être une des sources de radicaux amorçant la dégradation. Le processus de propagation résulte de la formation de radicaux libres susceptibles d'arracher des hydrogènes labiles du polymère et propager la réaction d'oxydation. Les produits d'oxydation formés agissent comme des accepteurs d'électrons et peuvent, à leur tour générer l'anion superoxyde. La perte des propriétés photo-physiques (fluorescence) intervient dans les toutes premières phases de la dégradation.

Le vieillissement en absence d'oxygène, bien que beaucoup plus lent et entraînant de moindre modification de la structure chimique, provoque aussi à la dégradation du MDMO-PPV. L'état excité et les radicaux chargés ainsi engendrés sont susceptibles d'entrer en jeu dans le processus de dégradation photolytique. Plusieurs types de réarrangements interviennent, conduisant à la saturation des doubles liaisons. Cependant, contrairement à la photo-oxydation, le polymère conjugué conserve ses propriétés de fluorescence même lorsque la dégradation est avancée.

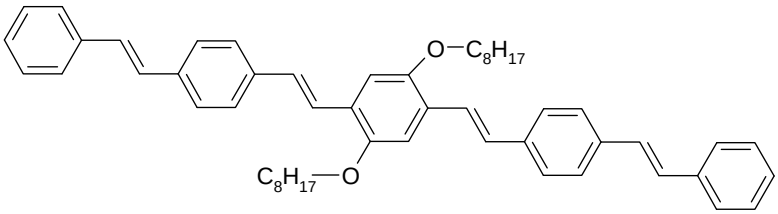
Chapitre IV :

Vieillissement de matériaux donneurs : Ooct-OPV5 et PPV

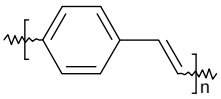
Parallèlement à l'étude de la dégradation du MDMO-PPV, les vieillissements oxydatifs d'un oligomère de type phénylène vinylène (Ooct-OPV5) ainsi que celui du poly-(phénylène vinylène) (PPV) ont été étudiés (Schéma 26). Ces études ont été menées afin d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation du MDMO-PPV.

En effet, l'étude du PPV, sans substituant éther, devrait permettre de préciser le rôle des fonctions éther non seulement en terme de produits d'oxydation formés mais aussi en terme de vitesse d'oxydation de la matrice.

L'oligomère, possédant des substituants alkoxyles, devrait lui aussi permettre de mettre en évidence l'influence des liaisons éthers dans la dégradation du MDMO-PPV.



Ooct-OPV5



PPV

Schéma 26 : Structures chimiques de l'Ooct-OPV5 et du PPV

1) Dégradation de Ooct-OPV5

a) Evolution du spectre IR en photo- et en thermo- oxydation

La modification de la structure chimique de l'oligomère a été étudiée au cours de la photo- et de la thermo- oxydation à 60°C. Comme dans le cas du MDMO-PPV, la diminution de l'intensité des bandes caractéristiques du polymère ainsi que la formation de produits d'oxydation est observée. Les éthers et les doubles liaisons sont les premières fonctions à disparaître. La Figure 50 présente l'évolution du spectre IR dans la région des produits carbonylés lors de ces deux vieillissements.

Outre le fait que la vitesse de dégradation est plus lente dans le cas de la thermo-oxydation, nous pouvons remarquer que l'évolution du spectre IR est différente en fonction du type de vieillissement.

La photo-oxydation conduit à la formation d'une large bande présentant deux maxima : le premier à 1725 et le second à 1698 cm^{-1}. Dans le cas de la thermo-oxydation, la formation d'une bande intense à 1675 cm^{-1} est observée, accompagnée d'une bande plus large, possédant deux maxima à 1735 et 1725 cm^{-1}. Au cours des deux types de vieillissement, la bande d'absorption initiale à 1591 cm^{-1}, attribuée à un mode de vibration du noyau aromatique, subit quelques changements. Il est notamment possible d'observer un décalage de cette bande vers 1610 cm^{-1}. Ce phénomène traduit la modification de la substitution du cycle.

La principale différence entre les deux types de vieillissement est donc le produit principalement formé. Le vieillissement thermique conduit à la formation d'un produit absorbant à 1675 cm^{-1} alors que le vieillissement photochimique induit la formation d'un composé dont la bande d'absorption est centrée à 1698 cm^{-1}. Il semble que dans le premier cas, nous soyons en présence d'une cétone et que dans le second il s'agisse d'un acide carboxylique ; ces deux composés étant conjugués de par leurs fréquences.

Cette attribution n'est pas inattendue. En effet, les cétones sont stables thermiquement et instables photochimiquement. Elles se transforment sous irradiation en présence d'oxygène en acides carboxyliques. Nous pouvons donc supposer que les acides carboxyliques observés en photo-oxydation proviennent de la décomposition de cétone, via une réaction de Norrish, comme dans le cas du MDMO-PPV.

Les traitements chimiques et physiques devraient nous permettre de confirmer ou infirmer ces hypothèses.

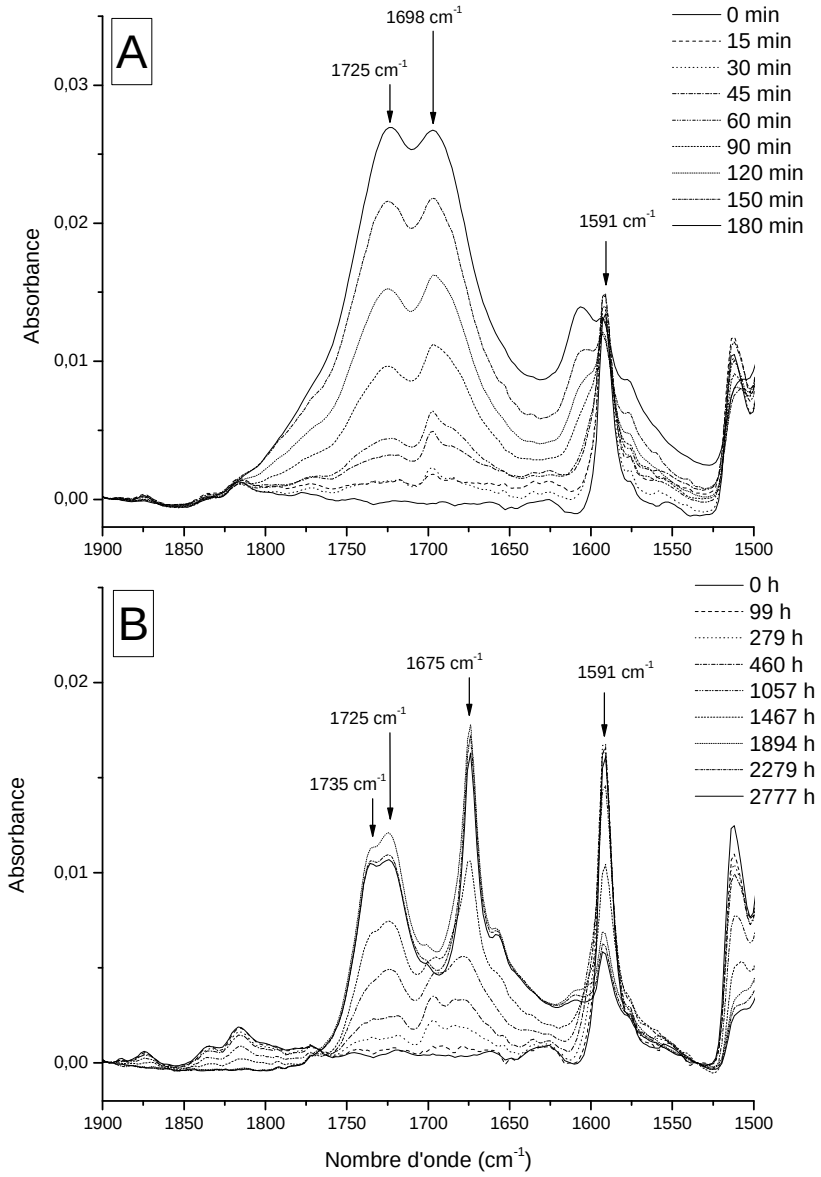


Figure 50 : Evolution du spectre IR de l'Ooct-OPV5 dans la zone des produits carbonylés (1900 – 1500 cm^{-1}) au cours de la photo-oxydation (A) et de la thermo-oxydation à 60°C (B).

b) Identification

i) Traitement NH_3

Un dépôt d'Ooct-OPV5, après 120 min d'irradiation en présence d'oxygène, a été soumis au traitement à l'ammoniac. La Figure 51 représente les spectres IR avant et après traitement (A) et ainsi que le spectre de différence (B) dans la zone d'absorption 1900 – 1500 cm^{-1}.

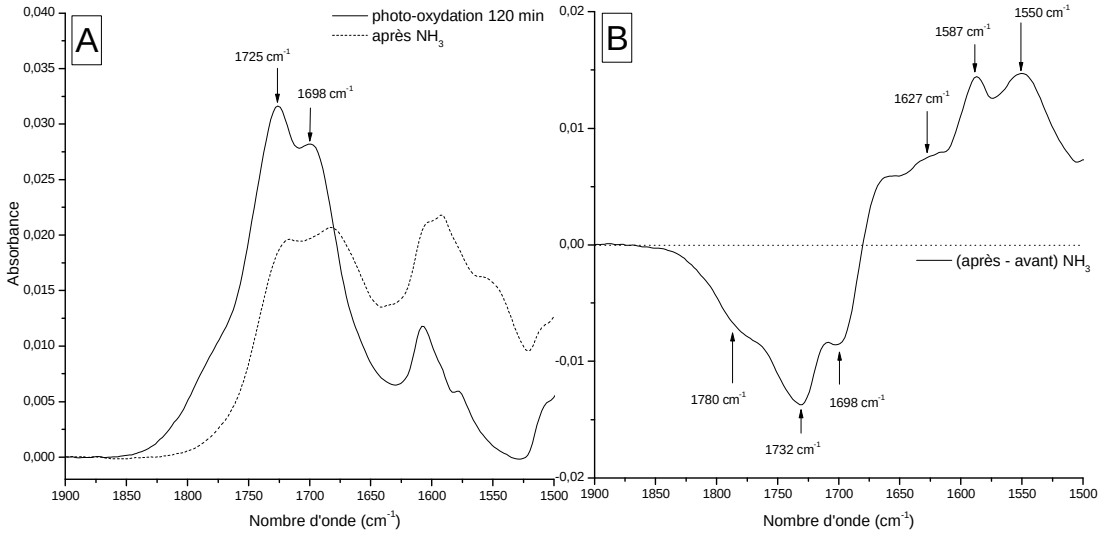


Figure 51 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de Ooct-OPV5 photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 et (B) spectre de différence (après – avant).

La bande d'absorption correspondant aux produits carbonylés a fortement diminué. Il est notamment possible d'observer la diminution de l'intensité des bandes centrées à 1698 et à 1732 cm^{-1} ainsi que celle d'un épaulement à 1780 cm^{-1}.

Parallèlement, des produits dérivés se forment : on notera les carboxylates (bandes d'absorption à 1550 et 1587 cm^{-1}) provenant principalement de la dérivation des acides carboxyliques. De même, la présence d'amide est détectée (1627 cm^{-1}). Ils résultent de la dérivation d'ester, de formiate ou de composé de type anhydride.

D'après les fréquences de vibration, la bande à 1698 cm^{-1} pourrait correspondre à des acides aromatiques qui seraient responsables des bandes de dérivation de type carboxylates. De plus, il est probable que la bande d'absorption centrée à 1725 cm-1 soit composée de nombreux produits d'oxydation : esters, formiate, anhydride ou acide. Ces produits sont mis en évidence par la formation des bandes de dérivation amide et carboxylate.

ii) Traitement SF_4

Le traitement au tétrafluorure de soufre a été effectué sur un échantillon photo-oxydé pendant 120 min. Les spectres IR avant et après traitement (A) et de différence (B) sont présentés sur la Figure 52.

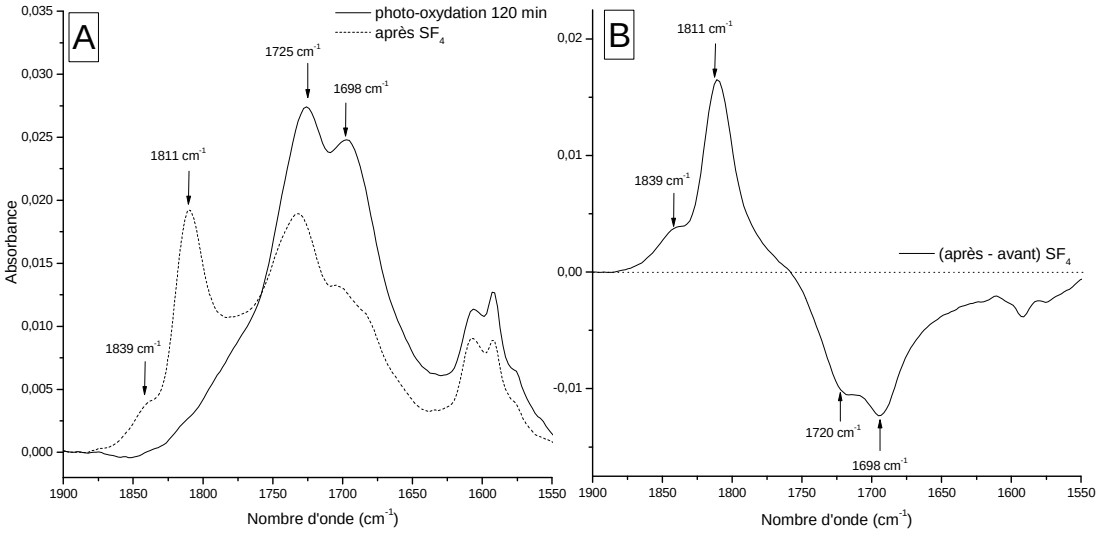


Figure 52 : Spectres IR entre 1900 et 1550 cm^{-1} d'échantillons de Ooct-OPV5 photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 et (B) spectre de différence (après – avant).

Les résultats mettent en évidence la forte réactivité du produit correspondant à la bande centrée à 1698 cm^{-1} ainsi que celle, moins importante, de celui correspondant à la bande centrée à 1725 cm^{-1}. Parallèlement, la formation de fluorures d'acides est détectée. D'après les fréquences observées, il se forme majoritairement des fluorures d'acides conjugués (1811 cm^{-1}). Néanmoins, un épaulement à 1839 cm^{-1}, correspondant aux fluorures d'acides saturés, est aussi détecté.

Ce traitement nous permet de confirmer certaines hypothèses émises précédemment :

- En effet, nous pouvons maintenant dire avec certitude que le produit d'oxydation absorbant à 1698 cm^{-1} correspond à des acides carboxyliques conjugués.
- De même, une quantité moindre d'acide saturé se forme aussi au cours de la photo-oxydation. Ils participent au développement de la bande centrée à 1725 cm^{-1}.
- Les bandes n'ayant pas réagi avec ce traitement correspondent aux esters, formiate et anhydride mis en évidence lors du traitement NH_3.

iii) Photolyse post- irradiation

Afin de mettre en évidence l'instabilité photochimique du produit se développant à 1675 cm^{-1} au cours du vieillissement thermique, un échantillon thermo-oxydé a été soumis au vieillissement photolytique. Les spectres avant et après irradiation sont présentés sur la Figure 53.

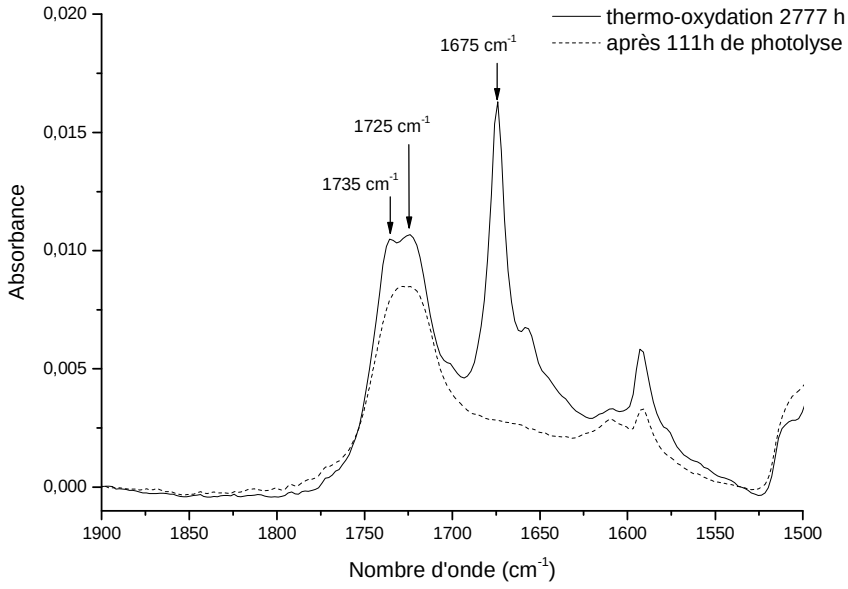


Figure 53 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de Ooct-OPV5 soumis à 2777h de thermo-oxydation (ligne pleine) puis soumis à 111h de photolyse (ligne pointillée).

Les résultats indiquent de manière formelle que le produit à 1675 cm^{-1} est instable photochimiquement : après 111 heures d'irradiation, la bande centrée à 1675 cm^{-1} a totalement disparu.

Nous pouvons donc conclure que ce composé est une cétone, conjuguée de par sa fréquence. Il est probable qu'au cours de la photo-oxydation, ce produit se forme dans un premier temps, mais se décompose rapidement pour former des acides carboxyliques aromatiques. Ceci explique le fait que le produit à 1675 cm^{-1} (cétone) soit observé en thermo-oxydation mais pas en photo-oxydation et que le produit à 1698 cm^{-1} (acide) soit observé en photo-oxydation mais pas au cours du vieillissement thermique.

c) Bilan – Mécanisme

Les différents résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de mettre en évidence certains résultats importants :

- La photo-oxydation et la thermo-oxydation conduisent à la formation de différents types de produits de dégradation.
- Les traitements de dérivation chimique ont révélés la présence d'acides carboxyliques, majoritairement conjugués, dans le matériau photo-oxydé. La présence d'ester, formiate et/ou anhydride a aussi été mis en évidence.
- Le produit d'oxydation formé au cours du vieillissement thermique et absorbant à 1675 cm^{-1} est une cétone aromatique. Ce composé, instable photochimiquement, évolue rapidement en acide lorsqu'il est soumis au rayonnement UV-visible en présence d'oxygène.

Du fait d'une chaîne plus courte et d'une substitution différente, l'étude du vieillissement de l'oligomère permet de mieux distinguer la cétone et l'acide conjugué des autres produits d'oxydation. Nous obtenons ainsi la confirmation de la conversion de la cétone aromatique en acide carboxylique. Il apparaît donc que le mécanisme général de dégradation de l'Ooct-OPV5 est similaire à celui du MDMO-PPV. Le processus de vieillissement conduit à la formation d'une cétone aromatique issue de l'oxydation de la double liaison. Celle-ci se transforme, sous irradiation et en présence d'oxygène, en acide carboxylique aromatique.

Comme dans le MDMO-PPV, la dégradation des liaisons éthers conduit à la formation de composé de type ester et/ou formiate et serait la source des radicaux qui engendrent la perte des doubles liaisons.

2) Dégradation du PPV

En ce qui concerne ce polymère qui ne possède pas de substituants éther, on peut s'attendre a priori à la simplification de l'évolution du spectre IR, qui ne relèverait que de l'oxydation des doubles liaisons. De même, l'absence de groupements éther sur la chaîne macromoléculaire pourrait améliorer la stabilité du matériau. Ces deux points sont étudiés au cours de ce travail.

a) Photo-oxydation

L'échantillon étudié est un dépôt mince de PPV sur substrat KBr. Le vieillissement a été effectué en SEPAP 12-24.

i) Spectre IR

La Figure 54 présente respectivement les évolutions du spectre IR du PPV dans la région des produits carbonylés (A), hydroxylés (B), et dans la région comprise entre 1500 et 900 cm^{-1}. L'échantillon a été irradié jusqu'à 180 min.

- Zone d'absorption comprise entre 3800 et 2700 cm^{-1}

Dans cette région du spectre IR, nous observons le développement d'un massif centré à 3200 cm^{-1}. Cette bande est généralement attribuée aux fonctions O-H d'acides carboxyliques liées par liaison hydrogène.

Cette première observation nous permet de noter une première différence avec la photo-oxydation du MDMO-PPV. En effet, la bande attribuée a des OH d'alcools ou d'hydroperoxydes vers 3460 cm^{-1} est beaucoup moins intense dans le cas du PPV que dans celui du MDMO-PPV.

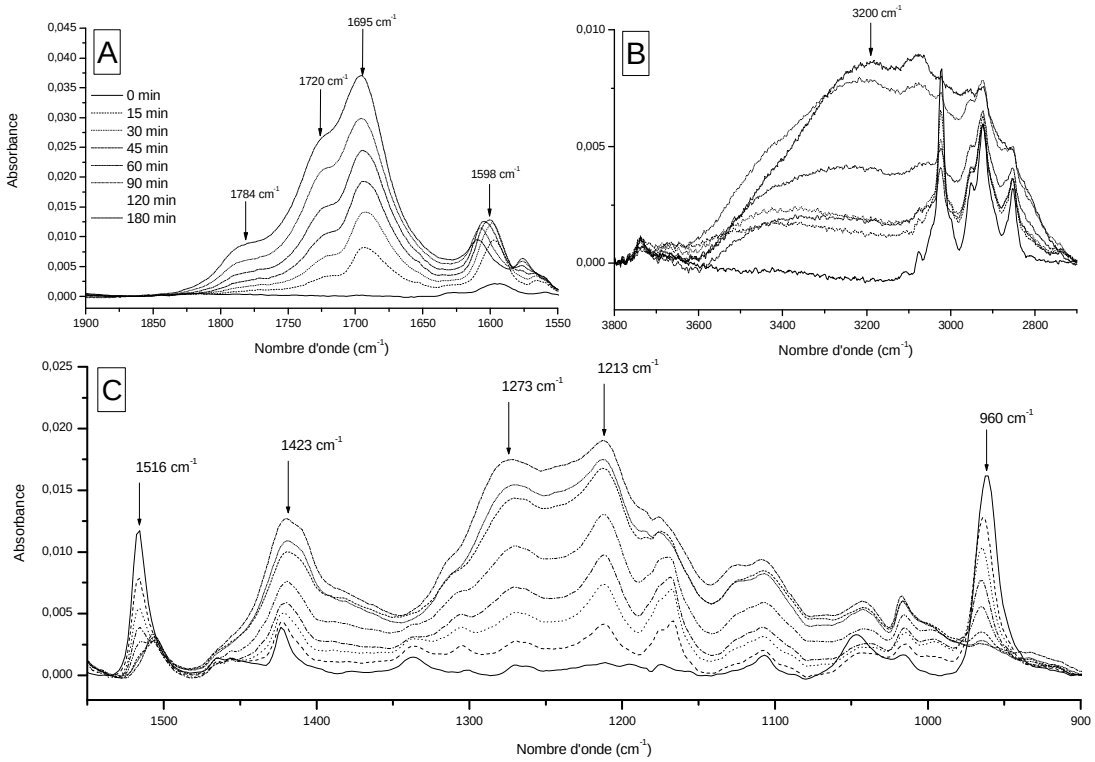


Figure 54 : Evolution IR du spectre IR du PPV au cours de la photo-oxydation. (A) Zone des carbonyles: 1900 – 1550 cm^{-1}. (B) Zone des hydroxyles: 3800 – 2700 cm^{-1}. (C) Zone comprise entre 1550 et 900 cm^{-1}.

- Zone d'absorption comprise entre 1900 et 1550 cm^{-1}

Le développement d'une large bande IR est observé. Cette dernière est centrée autour d'un maximum se trouvant à 1695 cm^{-1}. Deux épaulements sont aussi observés : le premier se trouve à 1728 cm^{-1}, le second à 1784 cm^{-1}. Sur la seule base des fréquences observées et de leur stabilité photochimique, nous pouvons proposer les attributions suivantes :

1695 cm^{-1}: vibration C=O d'un acide aromatique

1720 cm^{-1}: vibration C=O d'un acide aliphatique. Les cétones aliphatiques absorbent aussi à cette fréquence mais sont instables photochimiquement.

1780 cm^{-1}: vibration souvent observée dans la dégradation des polymères et généralement attribuée à des fonctions de type anhydride.

A nouveau, nous mettons en évidence une différence entre le PPV et le MDMO-PPV. En effet, les produits d'oxydation du PPV ne correspondent ni par leur fréquence de vibration ni par leur comportement, à ceux observés dans le cas du MDMO-PPV. En effet, la bande à

1695 cm^{-1} est stable dans le PPV et toujours observable même quand il n'y a plus de doubles liaisons.

- Zone d'absorption comprise entre 1550 et 900 cm^{-1}

Un massif se développe dans la zone d'absorption entre 1500 et 1000 cm^{-1}. Il est possible d'observer deux maxima caractéristiques, le premier à 1275 cm^{-1} et le second à 1213 cm^{-1}.

D'après les données de la littérature,[84, 85] ces deux maxima pourraient correspondre aux vibrations C-O d'un acide aromatique (1275 cm^{-1}) et d'un acide aliphatique (1213 cm^{-1}).

L'évolution du spectre UV-visible du PPV traduit la perte de l'absorption UV-visible du polymère, comme dans le cas du MDMO-PPV.

D'après ces premières observations, il semblerait donc que les photo-produits formés lors du vieillissement photo-chimique du PPV sont principalement de type acide carboxylique, majoritairement aromatique mais aussi aliphatique.

ii) Spectres UV-visible et de Fluorescence

L'évolution des spectres d'absorption UV-visible (A) et d'émission sous excitation à 415 nm (B) est présentée sur la Figure 55.

L'intensité et la position du maximum d'absorption UV-visible évoluent au cours du temps d'irradiation. En effet, l'intensité décroît continuellement et le maximum se décale vers les courtes longueurs d'onde. Ces observations suggèrent la perte de la conjugaison du matériau.

En ce qui concerne l'évolution du spectre d'émission, il est à noter une perte rapide de la fluorescence. Après les premières minutes du vieillissement (15 min), l'intensité de la fluorescence à 554 nm a diminué de ~90%. De plus, le simple fait de laisser l'échantillon pendant 25 minutes dans le faisceau d'analyse provoque la diminution de l'intensité de fluorescence de près de 30%.

L'évolution des spectres UV-visible et de fluorescence du PPV présente des similitudes avec le MDMO-PPV. En effet, la photo-oxydation du polymère entraîne la perte de la conjugaison mise en évidence par le spectre UV-visible. Par ailleurs, la fluorescence disparaît lors des premières étapes de la photo-oxydation, alors que l'absorption UV-visible est encore relativement intense.

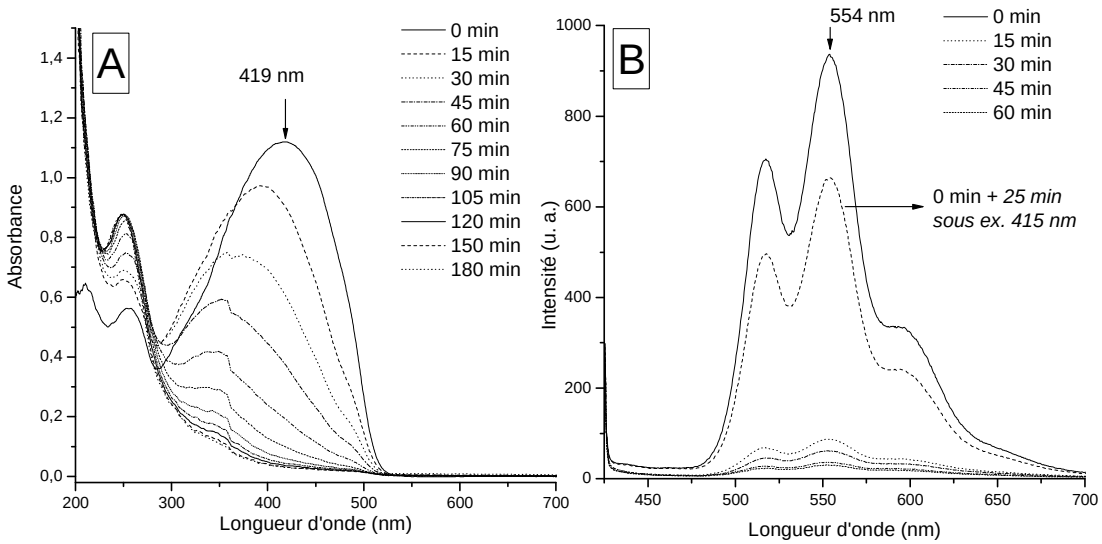


Figure 55 : Evolution des spectres d'absorption UV-visible (A) et de fluorescence (B) du PPV au cours de la photo-oxydation.

iii) Cinétique de dégradation du PPV

L'évolution de l'absorbance IR des différentes fonctions du polymère et l'apparition des photo-produits sont reportées sur la Figure 56. L'apparition du photo-produit absorbant à 1695 cm^{-1} peut être corrélée à la disparition des doubles liaisons (960 cm^{-1}) ainsi qu'à la perte de l'absorbance UV-visible à 419 nm. La Figure 57 illustre la forte dépendance du composé absorbant à 1695 cm^{-1} avec les liaisons vinylène. Ces résultats indiquent que le produit de dégradation (1695 cm^{-1}) est issu de la dégradation de la double liaison.

L'intensité au maximum de fluorescence (554 nm) diminue de 90% alors que l'absorption UV-visible à 419 nm n'a diminuée que de 20%. La perte de conjugaison du polymère n'est donc pas la seule cause de la perte de fluorescence. Il est probable que, comme dans le cas du MDMO-PPV, l'irradiation en présence d'oxygène conduise à la formation d'espèces capables de désactiver l'état singulet du polymère. Nous pouvons suggérer qu'un phénomène de transfert électronique photo-induit est mis en jeu.

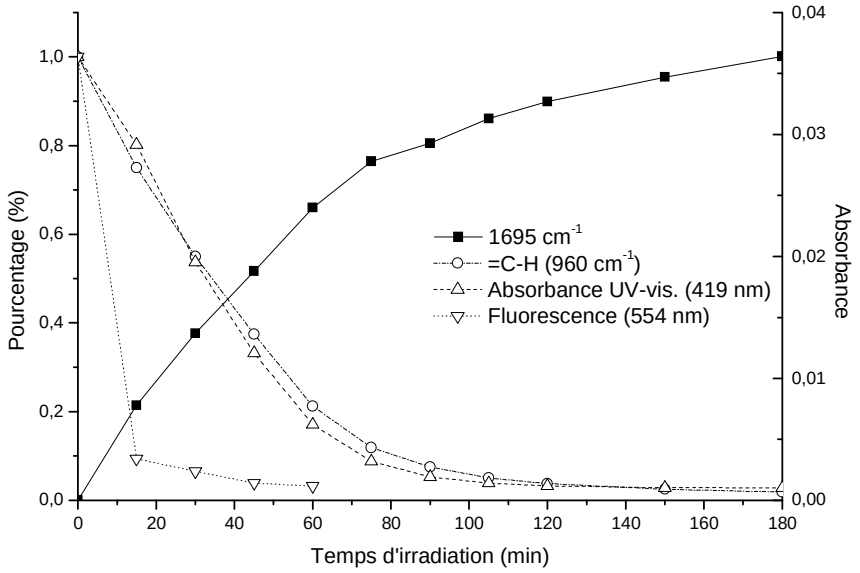


Figure 56 : Cinétique de dégradation du PPV au cours de la photo-oxydation. Evolution des absorbances IR à 1695 cm^{-1} (photo-produits, ■) et 960 cm^{-1} (doubles liaisons, ○), de l'absorbance UV-visible à 419 nm (△) et de l'intensité de fluorescence à 554 nm (▽).

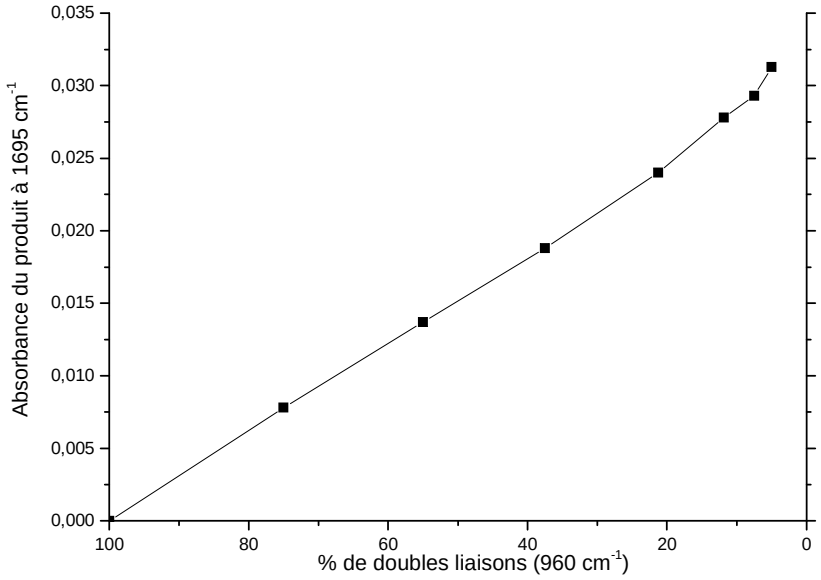


Figure 57: Evolution au cours de la photo-oxydation de l'absorbance à 1695 cm^{-1} en fonction du pourcentage de doubles liaisons (960 cm^{-1}) dans le PPV.

b) Thermo-oxydation

Le vieillissement thermique des échantillons a été effectué dans une étuve ventilée régulée à 60°C.

i) Spectre IR

La Figure 58 montre l'évolution du spectre IR du PPV au cours du vieillissement thermique dans les zones d'absorption comprises entre 1900 et 1550 cm^{-1} (A) et 1550 et 900 cm^{-1} (B).

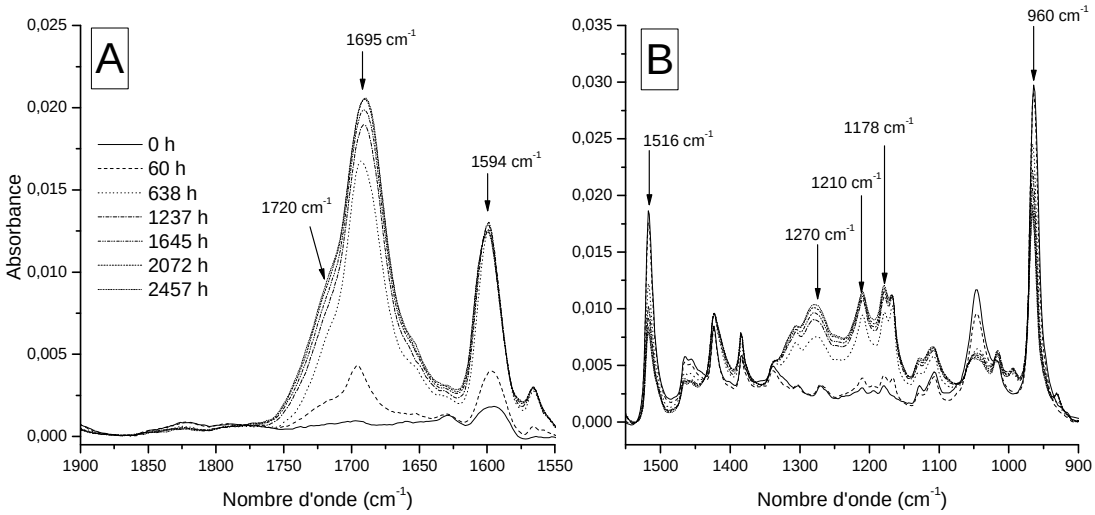


Figure 58 : Evolution du spectre IR du PPV au cours de la thermo-oxydation. (A) Zone des carbonyles: 1900 – 1550 cm^{-1}. (B) Zone comprise entre 1550 et 900 cm^{-1}.

Dans la région du spectre IR correspondant aux produits carbonylés, les principaux produits d'oxydation observés en photo-oxydation se retrouvent dans le matériau thermo-oxydé. En effet, les composés absorbant à 1695 cm^{-1} et 1720 cm^{-1} sont détectés, bien qu'ils soient présents dans des proportions différentes de celles observées dans le cas de la photo-oxydation. La bande IR correspondant aux vibrations du cycle et centrée à 1594 cm^{-1}, se développe au cours du vieillissement. L'augmentation de son intensité traduit un changement dans la substitution du noyau aromatique, et plus particulièrement, une dissymétrie.

La Figure 58-B met en évidence l'apparition de trois bandes : 1270, 1210 et 1178 cm^{-1} également observées en photo-oxydation. Ces bandes d'absorption pourraient correspondre à des vibrations de type C-O. Comme nous l'avons supposé lors de l'étude de la photo-oxydation, il est probable que des acides carboxyliques se forment.

ii) Spectre UV-visible

L'évolution du spectre UV-visible est présentée sur la Figure 59. Deux étapes sont mises en évidence :

- La première se produit dans les toutes premières heures de vieillissement thermique et se traduit par l'augmentation de l'absorption UV-visible. Cette modification pourrait être causée par la réorganisation de la matrice polymère due au traitement thermique, améliorant ainsi le recouvrement des orbitales π.
- La seconde, beaucoup plus lente, correspond à la perte de la conjugaison du polymère. Elle se traduit par la décroissance de l'absorption UV-visible au cours du vieillissement thermo-oxydatif.

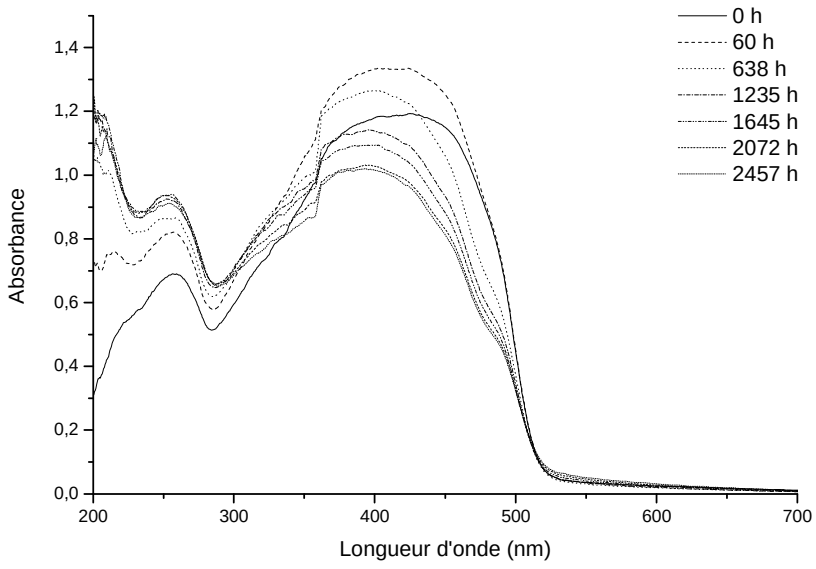


Figure 59 : Evolution du spectre UV-visible du PPV au cours de la thermo-oxydation.

iii) Cinétique de dégradation

L'évolution des principales bandes d'absorption IR et UV-visible à 419 nm est résumée dans la Figure 60. Outre les observations précédentes (disparition des doubles liaisons, disparition de l'absorption UV-visible, apparition du produit à 1695 cm^{-1}), on observe que la formation du produit d'oxydation à 1695 cm^{-1} peut se décomposer en deux phases. La première se déroule entre 0 et 600 heures. La vitesse de formation du produit d'oxydation est très importante. La seconde, durant laquelle cette même vitesse est beaucoup plus faible, se produit après les 600 premières heures.

Ce processus en deux étapes peut être relié à la disparition de la bande centrée à 1047 cm^{-1}. Celle-ci est attribuée à des impuretés résiduelles provenant du mode de synthèse. Une hypothèse serait que ces impuretés soient sources de radicaux susceptibles d'amorcer la dégradation du polymère. Une fois la majeure partie des défauts consommés, le processus d'oxydation deviendrait donc plus lent.

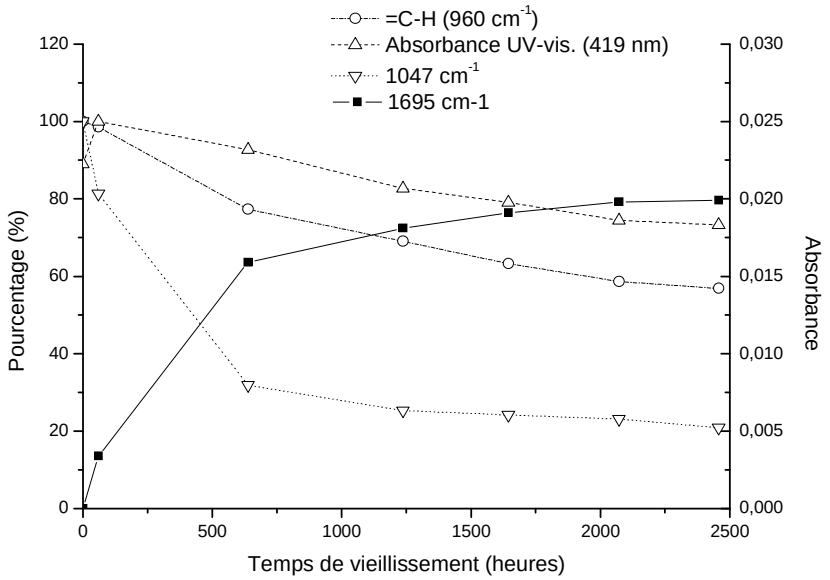


Figure 60 : Cinétique de dégradation du PPV au cours de la thermo-oxydation. Evolution des absorbances IR à 1695 cm^{-1} (photo-produits, ■), 1047 cm-1 (▽), 960 cm^{-1} (doubles liaisons, ○) et de l'absorbance UV-visible à 419 nm (△).

Au terme de cette étude sur la photo- et la thermo- oxydation du PPV, certains résultats importants sont à mettre en avant.

Tout d'abord, nous avons pu observer que la vitesse de dégradation du PPV au cours de la photo-oxydation est du même ordre de grandeur que celle du MDMO-PPV. Or le PPV ne possède pas de groupements éther qui jouent un rôle important dans la dégradation du MDMO-PPV. Nous pouvons supposer que, dans le cas du PPV, les « défauts de synthèse » soient une source de radicaux amorçant la dégradation. Une autre hypothèse serait que le PPV sensibilise un plus grand nombre d'intermédiaires réactionnels, causant la même dégradation.

Ensuite, nous avons vu qu'au cours des vieillissements photochimique et thermique, les produits d'oxydation formés sont de même nature. De plus, ces produits sont stables photochimiquement et thermiquement. Or il a été mis en évidence lors de l'étude du MDMO-PPV qu'un des produits, identifié comme étant une cétone aromatique, était stable thermiquement et instable photochimiquement. Ce phénomène n'a pas été observé dans le cas du PPV.

Ces résultats suggèrent que le mécanisme de dégradation du PPV est différent de celui du MDMO-PPV. L'identification des produits d'oxydation devrait nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

c) Identification

i) Traitement NH_3

Le traitement à l'ammoniac a été effectué sur un échantillon de PPV photo-oxydé. Les spectres avant et après traitement (A) ainsi que le spectre de différence sont présentés sur la Figure 61.

Les résultats révèlent que les trois produits d'oxydation (1695, 1720 et 1782 cm^{-1}), formés au cours du vieillissement en présence d'oxygène, réagissent avec le traitement. Parallèlement il est possible d'observer deux bandes d'absorption caractéristiques des carboxylates (1591 et 1547 cm^{-1}) ainsi qu'une bande d'absorption pouvant être attribuée à des fonctions amide (1676 cm^{-1}).

Il est difficile d'être catégorique quant à la correspondance entre les bandes réagissant et celles de dérivation. Cependant, nous pouvons suggérer que d'après leurs fréquences :

- L'épaulement à 1782 cm^{-1} correspond à des fonctions de type anhydride et donne naissance à des amides.

- Les bandes d'absorption à 1695 et 1720 cm^{-1} correspondent respectivement à des acides carboxyliques conjugués et saturés. Après traitement NH_3, il se transforme en carboxylates absorbant entre 1540 et 1595 cm^{-1}.

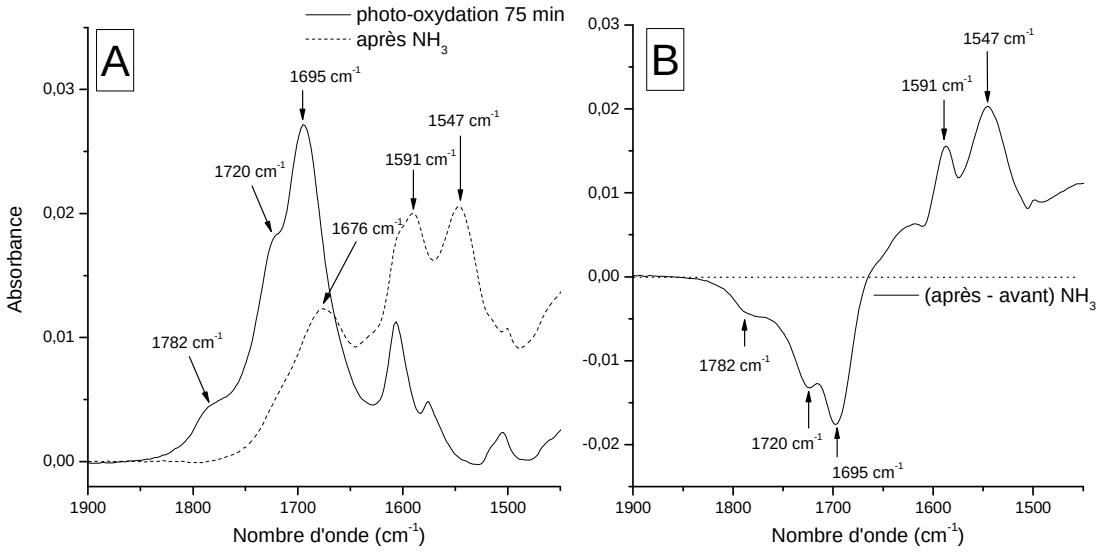


Figure 61 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de PPV photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 et (B) spectre de différence (après – avant).

ii) Traitement SF_4

Le traitement SF_4 a été effectué sur un échantillon de PPV irradié 75 min en présence d'oxygène. La Figure 62 montre les spectre avant et après traitement (A) et le spectre de différence (B).

Les deux bandes d'absorption centrée à 1695 et 1720 cm^{-1} réagissent fortement avec le traitement chimique. Parallèlement, il est possible d'observer l'apparition d'une intense bande de dérivation à 1809 cm^{-1} et d'un épaulement à 1842 cm^{-1} caractéristiques respectivement des fluorures d'acides conjugués et saturés.

Ces résultats confirment l'attribution proposée précédemment : la bande d'absorption centrée à 1695 cm^{-1} correspond à des acides carboxyliques insaturés et/ou aromatiques réagissant avec SF_4 pour donner la principale bande de dérivation, i.e. 1809 cm^{-1}. La bande à 1720 cm^{-1} correspond à des acides carboxyliques saturés réagissant avec SF_4 pour donner naissance à l'épaulement à 1842 cm^{-1}.

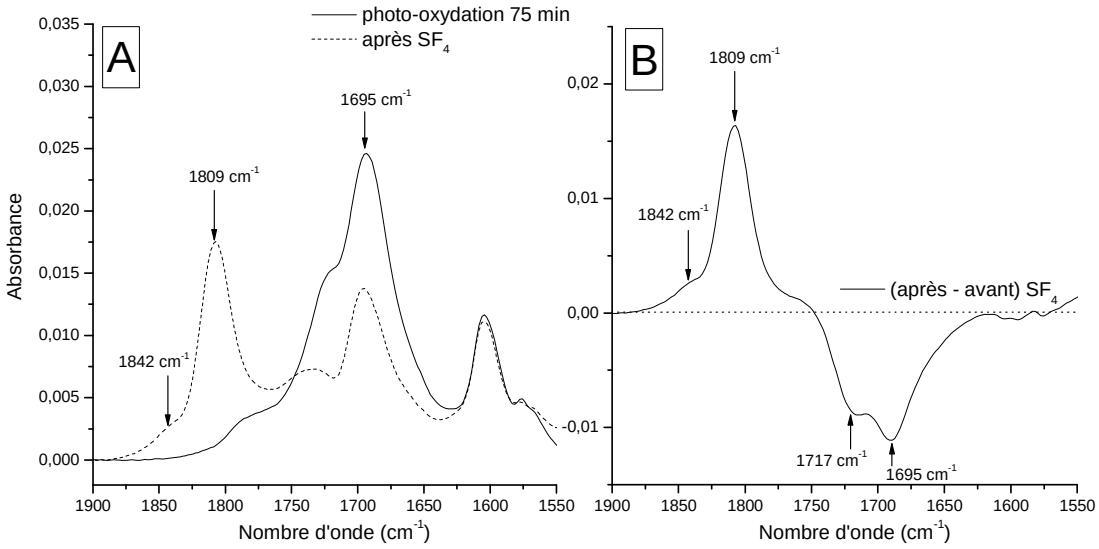


Figure 62 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de PPV photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 et (B) spectre de différence (après – avant).

iii) Bilan des traitements

Ces deux traitements de dérivation nous ont permis d'identifier les photo-produits suivants :

- L'acide carboxylique insaturé/aromatique est le produit d'oxydation principal. Sa bande d'absorption est centrée à 1695 cm^{-1}. Ce composé a été mis en évidence par les traitements NH_3 et SF_4.
- L'acide carboxylique saturé, formé en plus faible quantité, correspond à l'épaulement observé à 1720 cm^{-1}. Il a été identifié par sa forte réactivité avec les traitements NH_3 et SF_4.
- Des fonctions de type anhydride sont aussi présentes en faible concentration dans le matériau photo-oxydé. Ces fonctions ont été révélées par le traitement à l'ammoniac.

d) Mécanisme de dégradation en milieu oxygéné

A l'aide des différents traitements et des données relatives aux caractéristiques IR des composés carbonylés, nous avons proposé la formation d'un photo-produit majoritaire de type acide carboxylique insaturé/aromatique absorbant à 1695 cm^{-1}.

D'après l'étude cinétique, nous pouvons relier l'apparition de ce composé à la disparition des doubles liaisons. Nous pouvons donc proposer un mécanisme d'oxydation mettant en jeu les fonctions vinylène pour former des acides carboxyliques aromatiques absorbant à 1695 cm^{-1}.

Les résultats de cette étude sur la photo- et la thermo- oxydation du PPV montrent que son mécanisme de dégradation diffère de celui du MDMO-PPV. Bien qu'une concentration importante d'acide aromatique soit détectée dans les deux cas, les produits d'oxydation formés pendant le vieillissement oxydatif du PPV sont photo-stables, contrairement à ce qui est observé dans le cas du MDMO-PPV. L'oxydation du PPV ne fait donc pas intervenir la cétone.

Le Schéma 27 propose un mécanisme général rendant compte du vieillissement en présence d'oxygène du PPV.

La première étape (a) consiste en la formation et la décomposition de l'hydroperoxyde formé sur la double liaison. Cette étape est calquée sur le schéma proposé dans le cas du MDMO-PPV (Chap. 3).

La décomposition de l'hydroperoxyde conduit à la formation du macroradical alcoxyle et du radial hydroxyle. Il est probable que l'évolution de ce composé soit principalement la coupure en β avec formation d'un macroradical alkyle et du benzaldéhyde (b). En effet, les résultats ont montré que les acides aromatiques ne sont pas issus de l'oxydation de cétones. L'aldéhyde formé, en présence d'oxygène et sous l'effet de l'irradiation et/ou de la température, évolue rapidement en acide aromatique (c).

Le radical alkyle formé peut lui aussi évoluer en benzaldéhyde via la fixation d'oxygène et l'arrachement d'hydrogène (d). L'aldéhyde s'oxyde ensuite en acide aromatique.

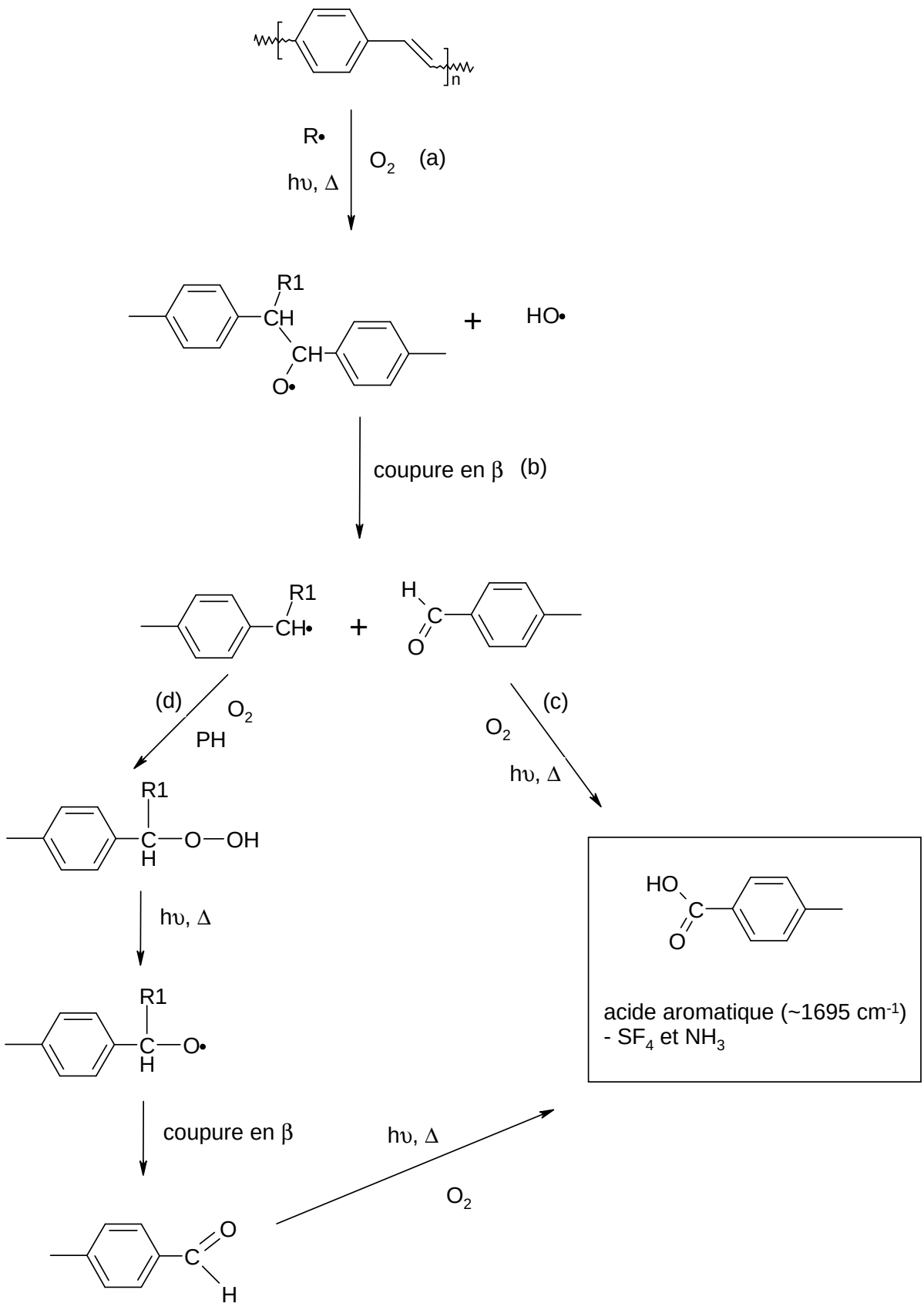


Schéma 27 : Mécanisme de formation du produit principal de photo-oxydation du PPV.

3) Bilan

L'étude du vieillissement de l'Ooct-OPV5 nous a permis d'améliorer notre compréhension du mécanisme de dégradation du MDMO-PPV. En effet, nous avons montré que le comportement de l'oligomère en photo- et en thermo- oxydation était similaire à celui du MDMO-PPV. Le mécanisme de photo-oxydation met tout d'abord en jeu la formation d'une cétone aromatique qui évolue rapidement en acide carboxylique. Les liaisons éther seraient responsables de la formation de produits de dégradation de type ester et/ou formiate identifiés par les traitements de dérivation chimique.

Le PPV présente lui un comportement très différent du MDMO-PPV. En effet, il semble que la disparition des doubles liaisons n'implique pas par la formation de la cétone aromatique. Il est probable que le mécanisme mis jeu fasse intervenir la coupure en β, après décomposition de l'hydroperoxyde (produit primaire d'oxydation), et la formation d'un aldéhyde. Celui-ci s'oxyderait rapidement en acide carboxylique sous l'effet de la température et/ou de l'irradiation. De plus, il a été montré que l'absence de substituants éthers ne se traduit pas par une diminution de la vitesse de photo-oxydation du polymère. Les intermédiaires réactionnels et/ou les défauts présents dans le matériau pourraient être responsables de ce phénomène.

Chapitre V :

Vieillissement du matériau accepteur (PCBM) et de la couche active MDMO-PPV:PCBM

L'étude du MDMO-PPV a permis de proposer un mécanisme de dégradation ainsi que de déterminer les cinétiques de dégradation du matériau dans différentes conditions de vieillissement. Ce chapitre est consacré à l'étude du mélange MDMO-PPV:PCBM souvent utilisé comme couche active dans les cellules photovoltaïques organiques.

La première partie de ce travail consiste en l'étude du vieillissement du fullerène et d'un de ses dérivés le PCBM. Elle sera focalisée sur la dégradation sous atmosphère oxydante en vue de comprendre les mécanismes de dégradation du C_{60} et du PCBM. Un des objectifs est de mettre en évidence les « marqueurs » de la dégradation du PCBM.

Dans la seconde partie, les résultats concernant le vieillissement du MDMO-PPV chargé avec le PCBM seront présentés. A l'aide des marqueurs de dégradation du MDMO-PPV et du PCBM, il sera possible de voir si le mécanisme de dégradation des deux composés dans le mélange est identique à celui observé lorsqu'ils sont vieillis séparément. L'influence de la présence du PCBM sur le polymère dans les cinétiques de dégradation sera de la même façon analysée.

1) Dégradation du fullerène et de son dérivé

Avant de commencer l'étude du vieillissement du fullerène et du PCBM, un travail d'attribution des bandes IR de ces deux matériaux est nécessaire. La Figure 63 montre les spectres IR du fullerène et du PCBM. Les bandes d'absorption ont été identifiées sur la base de la littérature[71, 84, 85, 112] (Tableau 7).

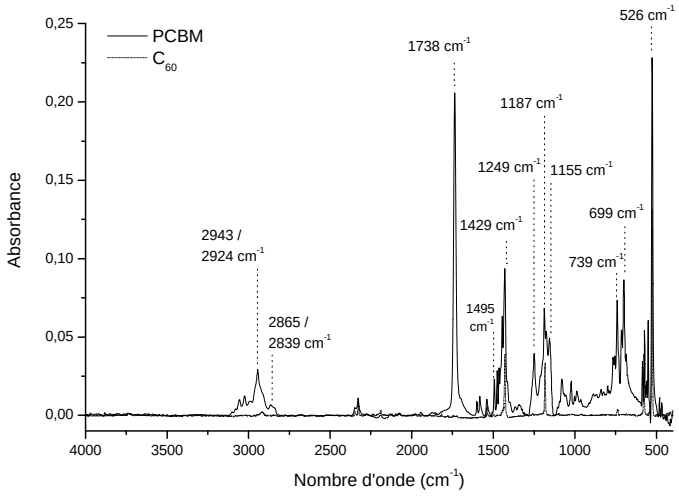


Figure 63 : Spectres IRTF du C_{60} et du PCBM

υ (cm^{-1})	Attribution	C_{60}	PCBM
2943	υ_a CH_3		X
2924	υ_a CH_2		X
2865	υ_s CH_3		X
2839	υ_s CH_2		X
1738	υ C=O Ester		X
1495	υ semi-circulaire des C-C		X
1445	δ CH_2 / CH_3		X
1429	C_{60} (vibration du squelette)	X	X
1414	υ semi-circulaire des C-C		X
1249	υ C-O Ester		X
1187	C_{60} (vibration du squelette)	X	X
1155	υ C-O Ester		X
739	δ hors-du-plan C-H aromatique		X
699	δ hors-du-plan C-H aromatique		X
577	C_{60} (vibration du squelette)	X	X
526	C_{60} (vibration du squelette)	X	X

Tableau 7 : Attribution des bandes IR. υ = vibration de valence, symétrique (υ_s) ou asymétrique (υ_a). δ = vibration de déformation

a) Vieillissement oxydatif du fullerène

i) Photo-oxydation

- Evolution du spectre IR

Un dépôt de fullerène a été soumis à un vieillissement photo-oxydatif en enceinte SEPAP 12-24. Le spectre IR de l'échantillon a été acquis après différents temps d'irradiation. La Figure 64 montre l'évolution du spectre direct entre 2000 et 400 cm^{-1} (A) et entre 2000 et 1500 cm^{-1} (B). Sur cette même figure, les spectres de différence entre 4000 et 800 cm^{-1} (C) et entre 4000 et 2700 cm^{-1} (D) sont présentés.

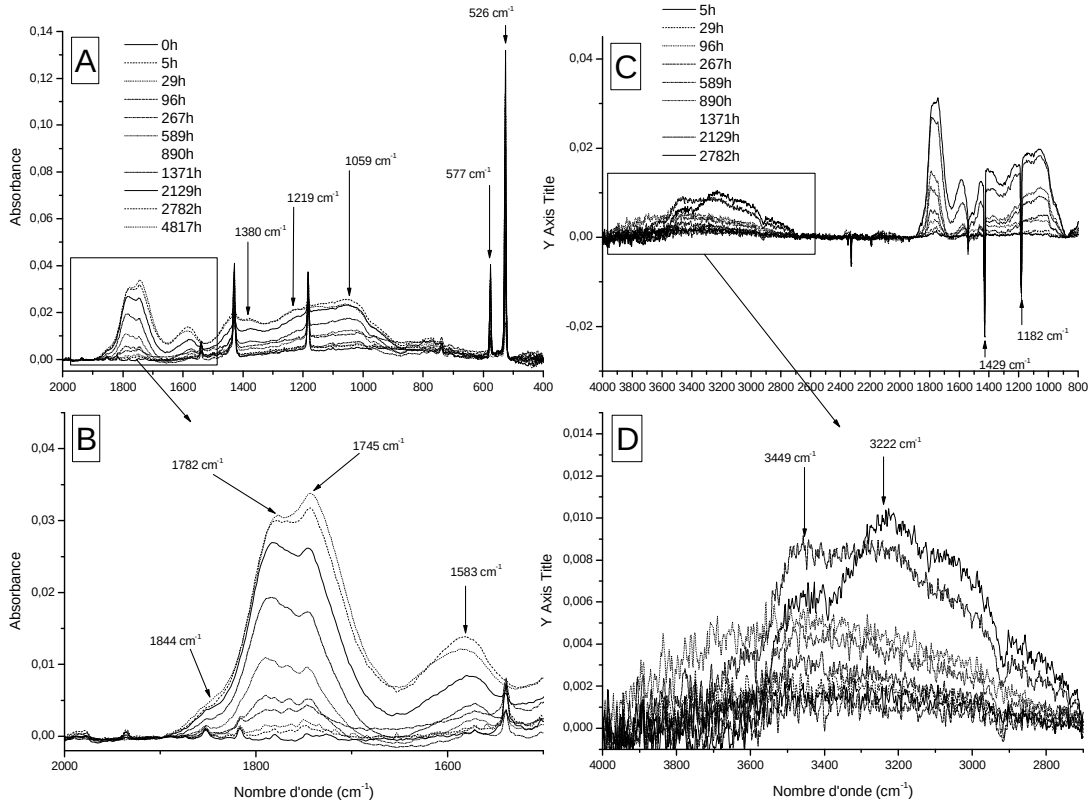


Figure 64 : Evolution du spectre IR du fullerène au cours de la photo-oxydation. Spectres directs dans les zones 2000 – 400 cm^{-1} (A) et 2000 – 1500 cm^{-1} (B) pour des temps d'irradiation compris entre 0 et 4817 heures. Spectres de différence dans les zones 4000 – 800 cm^{-1} (C) et 4000 – 2700 cm^{-1} (D) pour des temps d'irradiation compris entre 5 et 2782 heures.

Comme le montre la Figure 64, de nombreuses modifications de la structure chimique du C_{60} interviennent au cours de l'irradiation en présence d'oxygène. Comme dans le cas du polymère, nous allons répertorier les différentes bandes de vibration dont l'intensité varie.

Dans la zone d'absorption des produits carbonylés, comprise entre 1900 et 1500 cm^{-1} (B), une large bande d'absorption apparaît au cours du vieillissement. Deux maxima peuvent être observés à 1782 et 1745 cm-1 ainsi qu'un épaulement à 1844 cm^{-1}. La première fréquence de vibration est généralement attribuée à des composés de type anhydride, peresters ou lactones. La seconde, centrée à 1745 cm^{-1}, pourrait correspondre à des esters ou à des acides carboxyliques. Dans cette même région du spectre IR une absorption centrée à 1583 cm^{-1} est détectée. Elle pourrait correspondre à une vibration caractéristique du noyau aromatique, dont

l'intensité et la fréquence dépendent de la nature des substituants du cycle ainsi que de sa symétrie. Le développement de cette bande au cours de l'irradiation traduit un changement de substitution ainsi que l'asymétrie des noyaux aromatiques.

Dans la zone d'absorption des produits hydroxylés, comprise entre 4000 et 3000 cm^{-1} (D), une augmentation de faible intensité de l'absorption est détectée avec deux maxima distinct à 3449 et 3220 cm^{-1}.La première bande d'absorption pourrait correspondre à la formation d'alcool ou d'hydroperoxydes et la seconde à celle d'acides carboxyliques.[102]

L'évolution du spectre direct dans sa globalité (A et C) met en évidence que l'intensité des bandes de vibration caractéristiques du fullerène (1429, 1182, 577 et 526 cm^{-1}) diminue continuellement au cours du vieillissement. Parallèlement, il est possible d'observer, dans la région 1500 – 1000 cm^{-1}, l'apparition d'un large bande d'absorption. Trois maxima sont détectables : 1380, 1219 et 1059 cm^{-1}. Cette zone du spectre IR est caractéristique des vibrations de type C-O. Un épaulement à 963 cm^{-1} ainsi qu'une bande d'absorption de faible intensité à 772 cm^{-1} sont aussi observés.

- <u>Cinétique de dégradation</u>

L'évolution des bandes d'absorption correspondant aux produits de photodégradation ainsi que celles des fonctions caractéristiques du matériau sont présentées sur la Figure 65.

On remarque que les quatre bandes caractéristiques du fullerène disparaissent sensiblement de la même façon. Conjointement à ces diminutions, les deux bandes d'absorption correspondant aux principaux produits de dégradation carbonylés (1782 et 1745 cm^{-1}) se développent. Les intensités de ces trois produits présentent une évolution continue jusqu'à atteindre un palier, lorsque le matériau est totalement dégradé.

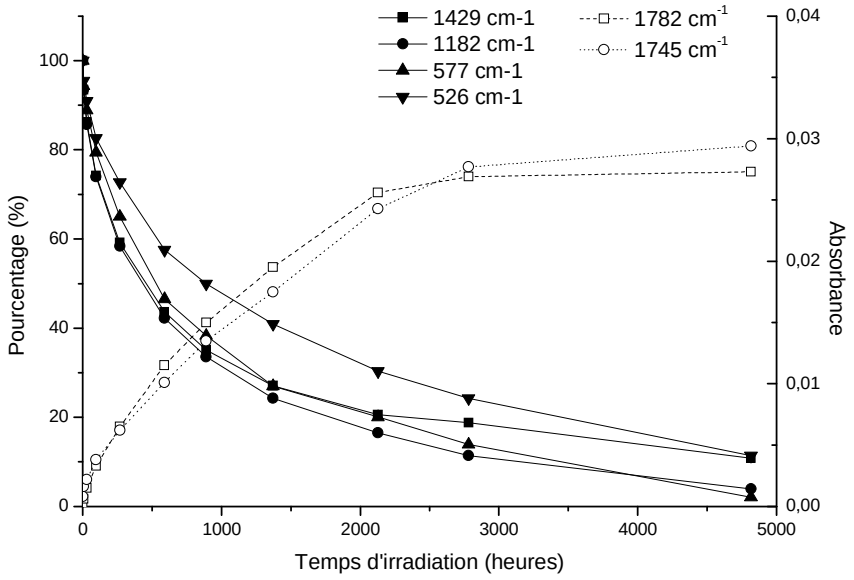


Figure 65 : Cinétique de dégradation du C_{60} au cours de la photo-oxydation. Evolution des absorbances IR à 1782 cm^{-1} (□) et 1745 cm^{-1} (○) correspondant aux photo-produits et à 1429 cm^{-1} (■), 1182 cm^{-1} (●), 577 cm^{-1} (▲) et 526 cm^{-1} (▼) correspondant au C_{60}.

ii) Thermo-oxydation

Un dépôt de fullerène a été soumis à un vieillissement thermo-oxydatif. Afin d'accélérer le processus de vieillissement, la température a été fixée à 150 °C. Les spectres IR de l'échantillon avant et après dégradation sont présentés sur la Figure 66.

L'analyse de l'évolution du spectre IR du matériau met en évidence les mêmes produits de dégradation que ceux observés en photo-oxydation.

Ainsi, dans la zone d'absorption correspondant aux produits carbonylés, les bandes d'absorption à 1782 et 1745 cm^{-1} ainsi que l'épaulement à 1844 cm^{-1} se forment. De la même façon, la bande caractéristique de la substitution du noyau aromatique (1583 cm^{-1}) se développe. Parallèlement, les bandes caractéristiques du fullerène diminuent.

Dans la région 1500 – 1000 cm^{-1}, une large bande d'absorption apparaît de la même façon qu'au cours de la photo-oxydation et les mêmes maxima sont détectés : 1380, 1219 et 1059 cm^{-1}.

D'après ces résultats, il apparaît que les mécanismes en photo- et en thermo- oxydation du C_{60} en donnent naissance aux mêmes produits de dégradation. Nous pouvons légitimement supposer que le mécanisme général de dégradation est le même dans les deux cas.

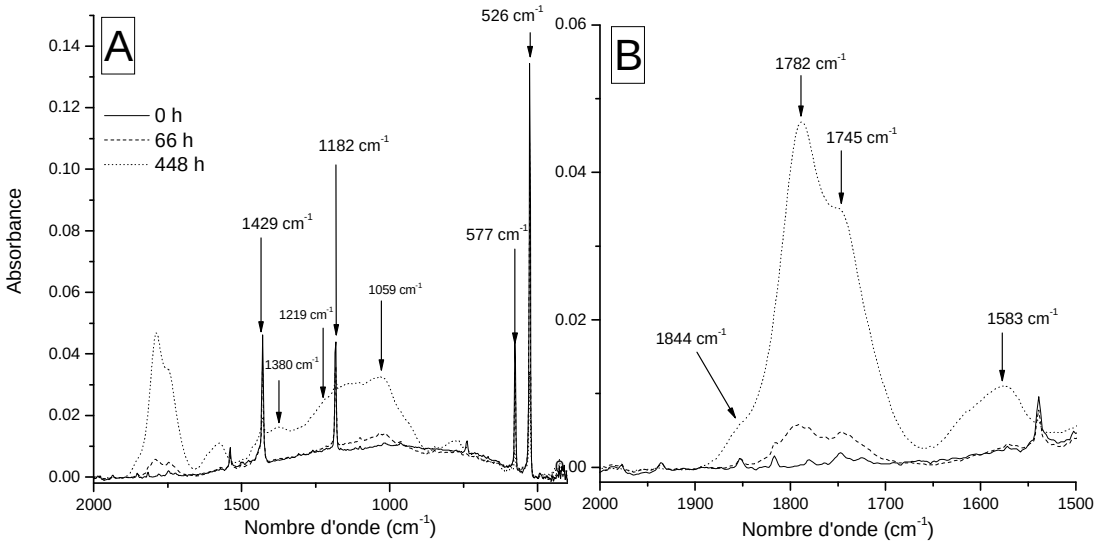


Figure 66 : Evolution du spectre IR du fullerène au cours de la thermo-oxydation à 150 °C. Spectres directs dans les zones 2000 – 400 cm^{-1} (A) et 2000 – 1500 cm^{-1} (B) pour des temps de vieillissement compris entre 0 et 448 heures.

iii) Identification des produits de dégradation

- Traitement NH_3

Un dépôt de C_{60} a été soumis au traitement NH_3 après avoir été photo-oxydé pendant 4817h. Les spectres IR de l'échantillon avant et après traitement sont présentés sur la Figure 67-A et le spectre de différence est représenté sur la Figure 67-B.

Les deux bandes d'absorption à 1782 et 1745 cm^{-1}, correspondant aux produits d'oxydation, varient fortement. Parallèlement, deux « bandes de dérivation » sont formées : la première centrée à 1660 cm^{-1} est caractéristique de la formation d'amides, la seconde située à 1575 cm^{-1} coïncide avec à l'apparition de carboxylates.

La bande d'absorption centrée à 1782 cm^{-1} a quasiment totalement disparu. D'après la littérature, les produits carbonylés apparaissant à cette fréquence sont de type anhydride. Ces composés sont capables de réagir avec l'ammoniac pour donner des amides. Cette information est cohérente avec l'apparition des fonctions amides détectées à 1660 cm^{-1}. Des esters et/ou

formiates, présents dans la bande d'absorption à 1745 cm^{-1}, pourraient aussi être responsables de la formation d'amides.

La formation de carboxylates après traitement NH_3 révèlerait la présence, dans le matériau dégradé, d'acides carboxyliques. Cependant il a été montré que les composés de type formiate pouvaient réagir avec NH_3 pour former des carboxylates.[36] D'après sa fréquence, la bande réagissant, située à 1745 cm^{-1}, coïncide beaucoup plus avec l'absorption de formiate qu'avec celle d'acides carboxyliques.

Le traitement au tétrafluorure de souffre devrait permettre d'infirmer ou de confirmer la présence d'acides carboxyliques.

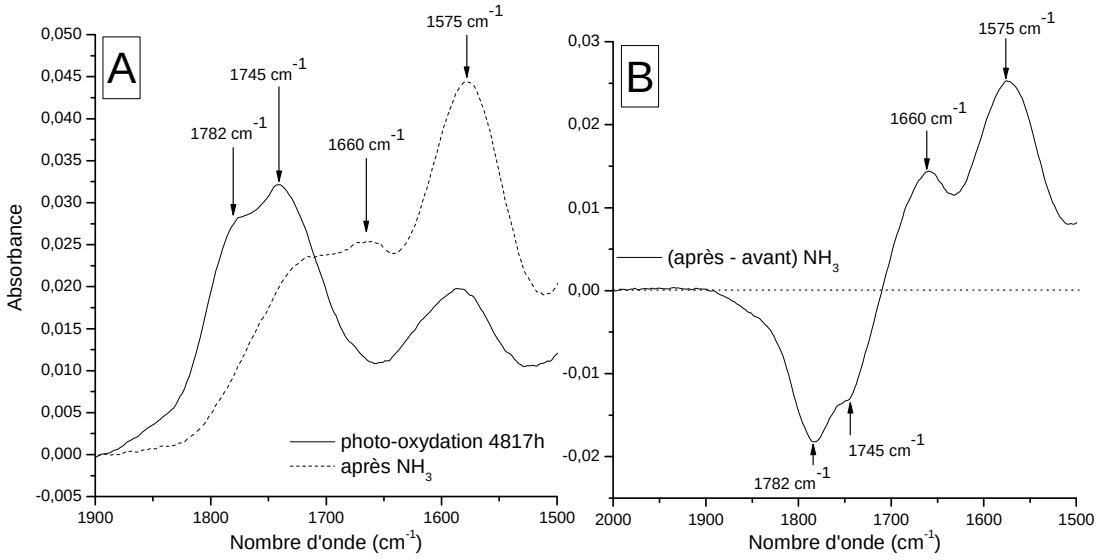


Figure 67 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de C_{60} photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 et (B) spectre de différence (après – avant).

- <u>Traitement SF_4</u>

Un échantillon de C_{60} photo-oxydé pendant environ 4800 h a été soumis à un traitement SF_4 afin de mettre en évidence la présence d'acides carboxyliques. La Figure 68 montre les spectres du dépôt avant et après traitement (A) ainsi que le spectre de différence (B).

Nous constatons tout d'abord que la réactivité des produits d'oxydation est beaucoup moins importante que lors du traitement NH_3. Ces résultats suggèrent que les acides carboxyliques

ne sont pas les produits d'oxydation majoritairement formés et que les produits d'oxydation présents dans le massif des produits carbonylés sont essentiellement de type anhydride, ester et formiate.

Malgré tout, le spectre IR est modifié. Après traitement SF_4, une bande de dérivation se développe entre 1810 et 1840 cm^{-1}. Parallèlement, l'intensité de la bande d'absorption centrée à 1745 cm^{-1} diminue du côté des faibles nombres d'onde. Le spectre de différence permet de déterminer la fréquence de vibration de ce produit : 1700 cm^{-1}.

Une certaine quantité d'acides carboxyliques, bien que faible, se forme au cours de la photo-oxydation. Cependant, il est difficile de déterminer leur structure (saturée, insaturée) du fait de la convolution de la bande de dérivation.

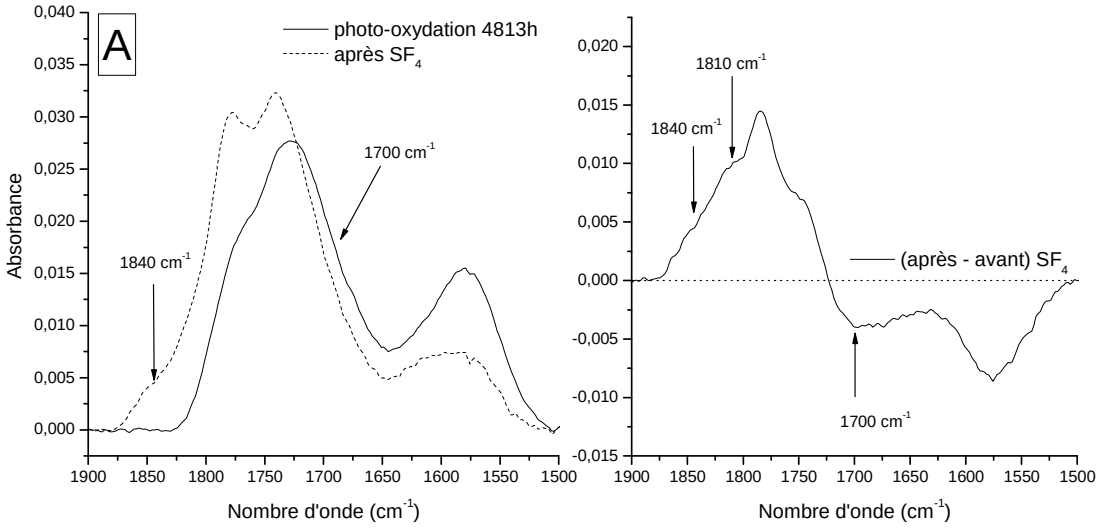


Figure 68 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de C_{60} photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 et (B) spectre de différence (après – avant).

- <u>Bilan des traitements - identification</u>

D'après les résultats obtenus, nous pouvons penser que le massif de bandes attribué aux produits carbonylés est constitué :

- De composés de type anhydride absorbant à 1782 cm^{-1} et réagissant avec NH_3 pour donner des amides.
- De produits de type formiate et/ou ester réagissant avec NH_3 et dont l'absorption IR prend part à la formation de la bande centrée à 1745 cm^{-1}.

- D'acides carboxyliques révélés par le traitement SF_4. Ces produits sont susceptibles d'absorber vers 1700 cm^{-1} et prennent part à la formation du massif carbonylé centré à 1745 cm^{-1}.

b) Photo-oxydation du PCBM

Nous avons vu précédemment que la thermo- et la photo- oxydation du fullerène conduisaient à la formation des mêmes produits de dégradation. C'est pourquoi seul le vieillissement photochimique sera reporté dans cette étude, le vieillissement thermique n'amenant que peu d'informations supplémentaires.

Comme rappelé précédemment, le PCBM est une molécule de fullerène sur laquelle a été greffé un groupe fonctionnel, dont la structure est présenté sur le Schéma 28. Outre la compréhension du mécanisme de dégradation du PCBM dans son ensemble, nous nous attacherons à déterminer notamment si la présence de ce groupe fonctionnel perturbe la dégradation du C_{60} tant en termes de mécanisme que de cinétique.

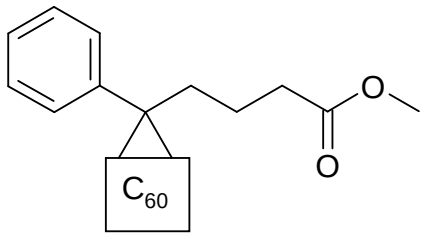


Schéma 28 : Groupe fonctionnel du PCBM

Il convient de noter que l'épaisseur du dépôt de PCBM irradié est environ dix fois inférieure à celle du dépôt de fullerène précédemment étudié.

i) Evolution des spectres IR et UV-visible

Le PCBM, déposé en couche mince sur un substrat KBr, a été soumis à un vieillissement photochimique dans une enceinte SEPAP 12-24. L'évolution du spectre IR (A et B) ainsi que les spectres de différence (C et D) sont présentés sur la Figure 69 .

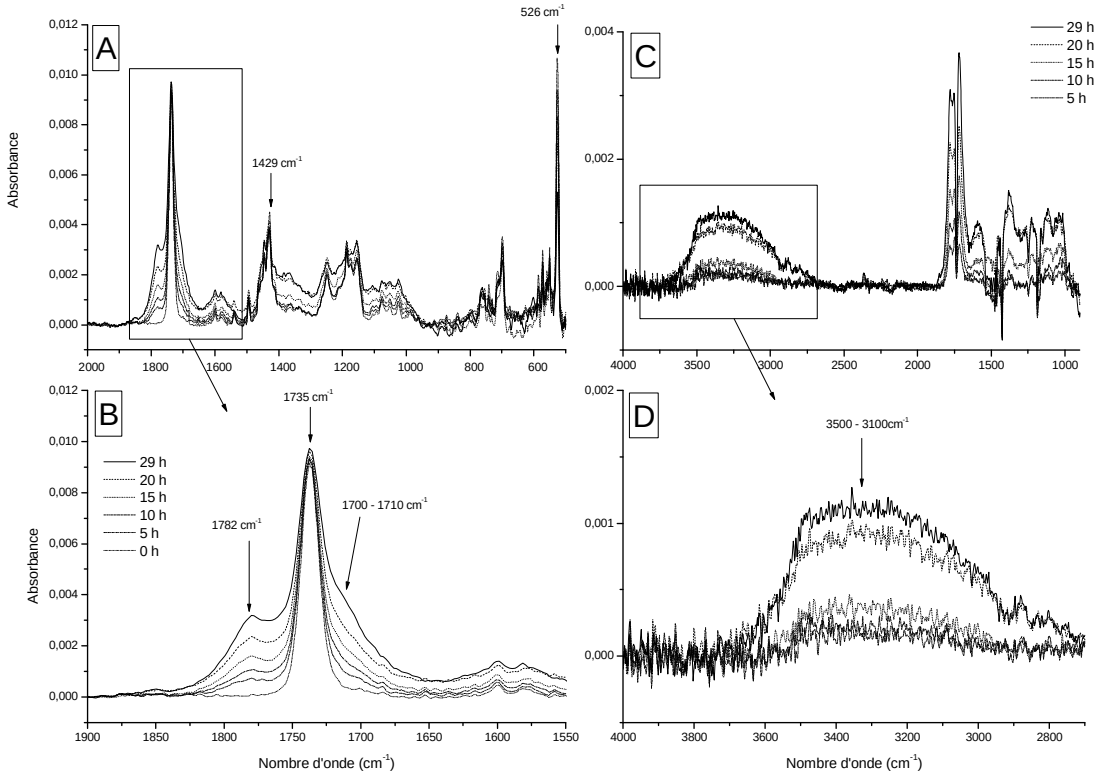


Figure 69 : Evolution du spectre IR du PCBM au cours de la photo-oxydation. Spectres directs dans les zones 2000 – 400 cm^{-1} (A) et 1900 – 1550 cm^{-1} (B) pour des temps d'irradiation compris entre 0 et 29 heures. Spectres de différence dans les zones 4000 – 800 cm^{-1} (C) et 4000 – 2700 cm^{-1} (D) pour des temps d'irradiation compris entre 5 et 29 heures.

L'analyse de la zone correspondant aux produits carbonylés (1900 – 1500 cm-1), est perturbée par l'intense bande d'absorption centrée à 1738 cm^{-1} attribuée au groupe ester initial. Néanmoins, il est possible d'observer le développement d'une bande centrée à 1782 cm^{-1}. Celle-ci a été observée lors du vieillissement du fullerène. De même, l'élargissement de la bande d'absorption du groupe ester vers 1710 cm^{-1} est détecté. Il pourrait correspondre au pied de la bande centrée à 1745 cm^{-1}, correspondant au produit de dégradation du C_{60}.

Du fait de la formation probable de produits d'oxydation carbonylés, il est difficile de suivre l'évolution de l'intensité de la bande initiale centrée à 1738 cm^{-1} et donc le devenir de la fonction ester du groupe fonctionnel.

Dans la zone des produits hydroxylés (4000 – 3000 cm^{-1}), une large bande d'absorption apparaît. Le spectre IR est perturbé par le bruit de fond, du fait de la trop faible épaisseur de la

couche, et ne permet pas d'identifier avec précision un ou plusieurs maxima. Cependant nous pouvons supposer qu'il y a formation d'alcool, d'hydroperoxydes et/ou d'acides carboxyliques au cours du vieillissement.

Le spectre infrarouge global met en évidence la diminution des bandes IR caractéristiques du PCBM (C_{60} et groupe fonctionnel) au cours du vieillissement photochimique.

L'évolution du spectre UV-visible du PCBM est présentée sur la Figure 70. Les deux bandes initiales du matériau diminuent continuellement au cours du vieillissement.

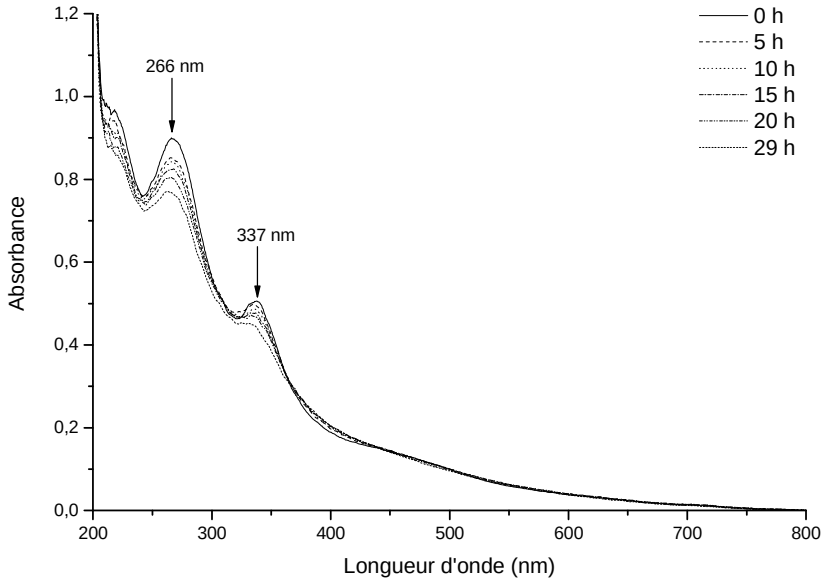


Figure 70 : Evolution du spectre UV-visible du PCBM au cours de la photo-oxydation pour des temps d'irradiation compris entre 0 et 29 heures.

ii) Cinétique de dégradation

L'évolution des intensités des bandes caractéristiques du PCBM a été suivie en infrarouge. La Figure 71-A montre l'évolution de la bande centrée à 1495 cm^{-1}, correspondant à une des vibrations du noyau aromatique du groupement fonctionnel, et de celle à 526 cm^{-1}, caractéristique du C_{60}. L'évolution de la bande UV à 266 nm a été ajoutée à titre comparatif. La modification de l'absorbance des bandes d'absorption centrées à 1738 cm^{-1} (bande initiale ester) et à 1782 cm^{-1} (produit d'oxydation) est représentée sur la Figure 71-B.

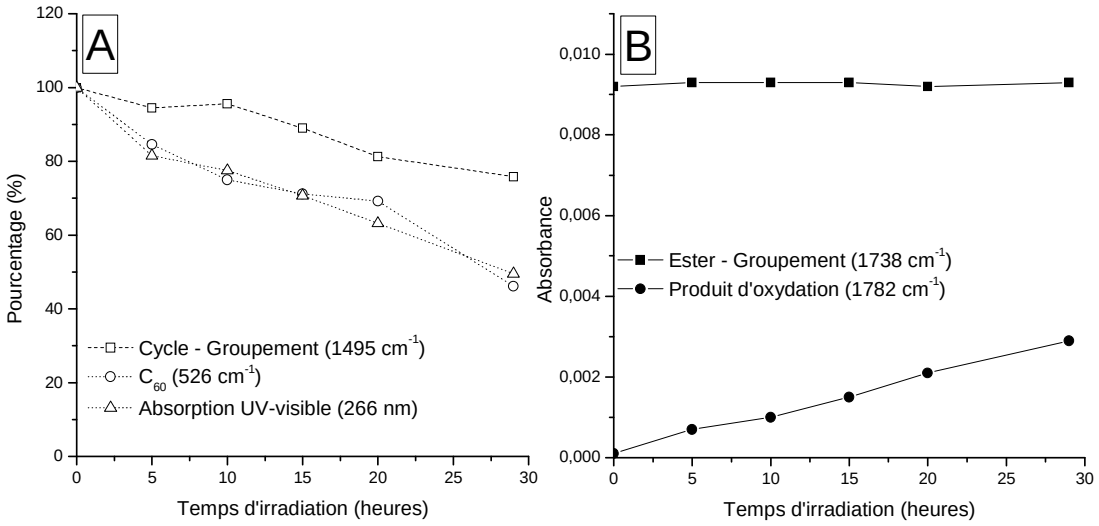


Figure 71 : Cinétique de dégradation du PCBM au cours de la photo-oxydation. (A) Décroissance normalisée de l'absorbance IR et UV-visible : 1504 cm^{-1} (Cycles Groupement - □), 526 cm^{-1} (C_{60} - ○) et absorbance UV-visible à 266 nm (△). (B) Evolution des absorbances IR à 1782 cm^{-1} (photo-produit - ●) et 1738 cm^{-1} (Ester - ■).

La diminution continue des bandes caractéristiques du PCBM indique que le matériau se dégrade dans sa globalité, *i.e.* aussi bien la partie C_{60} que le substituant.

L'étude de la zone correspondant au produit carbonylés (1900 – 1500 cm^{-1}) met en évidence la formation du produit d'oxydation absorbant à 1782 cm^{-1} dont l'intensité croît de manière continue. Ce dernier étant aussi observé lors de la dégradation du fullerène, ce résultat confirme que le fullerène est le site de dégradation prépondérant.

Parallèlement, l'intensité de la bande d'absorption de la fonction ester reste inchangée. Nous avons montré que l'oxydation du fullerène conduisait à la formation de produits d'oxydation absorbant vers 1745 cm^{-1}. Cependant, nous n'avons aucune confirmation de la formation de ce produit dans le cas du PCBM, c'est pourquoi il est difficile de conclure sur le devenir de la fonction ester initiale. Il semblerait néanmoins que cette fonction soit relativement stable et que sa possible consommation soit compensée par la formation de produit d'oxydation de l'unité C_{60}.

Dans le cas présent, il est difficile de comparer la vitesse de dégradation du PCBM par rapport à celle du C_{60}. En effet, l'épaisseur des dépôts est différente ($e_{C60} \approx 10 \times e_{PCBM}$) et il est possible que dans le cas du C_{60}, il y ait un profil d'oxydation et que dans les premiers temps

de vieillissement la dégradation ne s'opère qu'en surface. Malgré tout, la comparaison des deux cinétiques de dégradation permet de mettre en évidence une information importante.

Ainsi, pour un même temps d'irradiation (29h), l'absorbance de la bande à 1782 cm^{-1} est de 0,0028 pour le PCBM et de 0,0017 pour le C_{60}. La concentration de photo-produit formé dans la couche de PCBM est plus importante alors que le dépôt est dix fois plus mince. Ce résultat indique que la présence du groupe fonctionnel a un effet pro-dégradant sur l'oxydation de l'unité C_{60}.

iii) Identification des produits de dégradation

- Traitement NH_3

Un dépôt de PCBM, irradié pendant 29h, a été soumis au traitement à l'ammoniac. La Figure 72 présente les spectres avant et après traitement (A) ainsi que le spectre de différence (B).

La perte quasiment totale de l'absorption à 1782 cm^{-1} indique clairement que le produit d'oxydation réagit avec NH_3. Comme dans le cas du C_{60}, ce photo-produit pourrait correspondre à des fonctions de type anhydride réagissant avec NH_3 pour former des amides (1667 cm^{-1}). De même, la bande centrée à 1738 cm^{-1} a diminué. Ce massif est le résultat de la convolution de la bande ester initiale et de celles de certains produits d'oxydation. Il est probable que ces espèces, initialement présentes ou formées au cours du vieillissement, contribuent à la formation de la « bande de dérivation » correspondant aux amides. Cependant, il nous est impossible de différencier la réactivité de la bande ester initiale de celle des produits d'oxydation.

Une deuxième « bande de dérivation » apparaît après traitement. Centrée à 1590 cm^{-1}, elle correspond à des carboxylates, indiquant la formation initiale d'acides carboxyliques. Mais du fait de la forte intensité de la bande d'absorption du groupement ester initial, il nous est difficile d'attribuer cette bande de dérivation à la disparition d'une bande particulière.

Il est à noter que le traitement NH_3 sur un échantillon de PCBM photo-oxydé conduit aux mêmes « bandes de dérivation » que dans le cas du fullerène, c'est-à-dire à la formation d'amide (~1660 cm^{-1}) et de carboxylates (~1590 cm^{-1}). Ce résultat vient appuyer l'hypothèse

précédemment avancée, i.e. les produits d'oxydation du PCBM sont essentiellement issus de la dégradation de l'unité C_{60}.

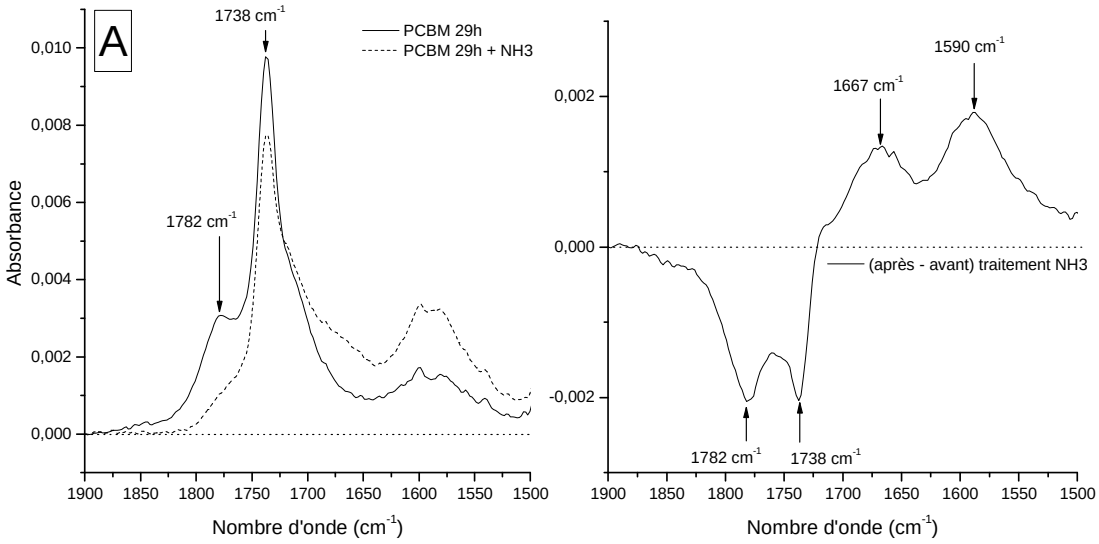


Figure 72 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de PCBM photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 et (B) spectre de différence (après – avant).

- <u>Traitement SF_4</u>

Un échantillon de PCBM a été soumis au traitement SF_4 après irradiation pendant 29h. Les spectres avant et après traitement (A) ainsi que de différence (B) de l'échantillon sont présentés sur la Figure 73.

Le traitement conduit à la formation d'une bande de dérivation centrée à 1832 cm^{-1}, correspondant à des fluorures d'acides, dérivant d'acides carboxyliques. Parallèlement, il est possible d'observer sur le spectre de différence la disparition de l'absorbance à 1710 cm^{-1}. Cette diminution peut être attribuée à la disparition d'une bande d'absorption convoluée à la bande ester initiale. Nous pouvons donc supposer que la photo-oxydation du PCBM conduit à la formation d'acides carboxyliques, prenant part à l'élargissement du massif centré à 1738 cm^{-1}. Compte tenu de la position de la « bande de dérivation » observée à 1832 cm^{-1} il pourrait s'agir de composés saturés.

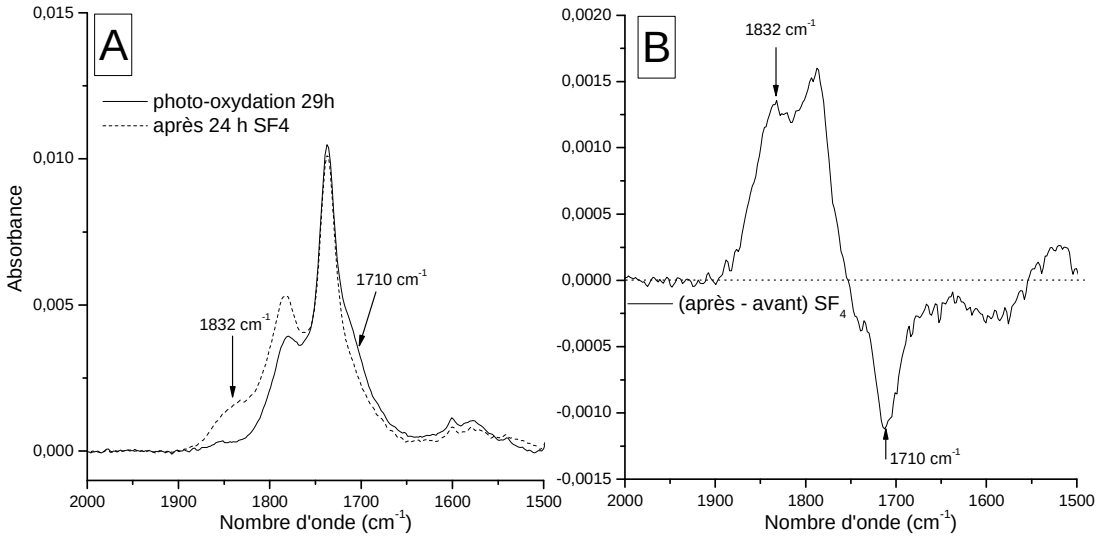


Figure 73 : Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} d'échantillons de PCBM photo-oxydés : (A) avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 et (B) spectre de différence (après – avant).

iv) Mécanisme de dégradation du PCBM

Les résultats obtenus sur la photo-oxydation du PCBM sont trop peu nombreux pour nous permettre de proposer un mécanisme de dégradation comme il a été possible de la faire dans le cas du MDMO-PPV.

Cependant, nous avons mis en évidence la formation de certains produits d'oxydation caractéristiques du vieillissement du PCBM. Ces composés ont été identifiés par les traitements de dérivation comme étant de type anhydride (1782 cm^{-1}), esters (1738 cm^{-1}) et acides carboxyliques saturés (1710 cm^{-1}).

De plus, il a été montré que la photo-oxydation du PCBM conduit à la formation de produits de même structure que ceux issus du C_{60}. Il a aussi été mis en évidence que la concentration de produits d'oxydation formés dans le PCBM est plus importante que celle observée dans le C_{60}. Or, d'après l'étude bibliographique, le fullerène possède des propriétés de « piège à radicaux ».[50-52] L'ensemble des résultats suggère donc que les radicaux mis en jeu par l'oxydation du groupe fonctionnel vont être piégés par l'unité C_{60} et amorcer de cette façon sa dégradation.

2) Dégradation du mélange MDMO-PPV:PCBM

Après avoir identifié les marqueurs de la dégradation du MDMO-PPV (Chapitre 3) et ceux du PCBM, et plus particulièrement du C_{60}, nous allons nous intéresser au comportement du mélange MDMO-PPV:PCBM dans différentes conditions de vieillissement : photo-oxydation, thermo-oxydation et photolyse. Les dépôts ont été réalisés à la « tournette » à partir de solutions dans le chlorobenzène. Le rapport en masse des deux composés est de 1 MDMO-PPV pour 4 PCBM, ce qui correspond au rapport optimal utilisé dans les composants photovoltaïques.[4]

a) Photo-oxydation

Le vieillissement photo-oxydatif a été effectué dans une enceinte SEPAP 12-24 à l'air ambiant et le polymère utilisé pour cette étude provient de lots fournis par IMEC.

i) Evolution du spectre IR

L'évolution du spectre infrarouge du mélange est présentée sur la Figure 74. Malgré l'intense bande d'absorption initiale correspondant à la fonction ester du PCBM, il est possible d'observer le développement de deux bandes d'absorption dans la zone des produits carbonylés (A) : la première est centrée à 1782 cm^{-1} et la seconde apparaît à 1680 cm^{-1}. On observe aussi un élargissement vers les basses fréquences de la bande ester initiale qui se traduit par un épaulement vers 1715 cm^{-1}. D'après les résultats obtenus lors de la photo-oxydation des matériaux irradiés séparément, ces bandes peuvent être attribuées aux produits d'oxydation du PCBM (dégradation du C_{60}) et du MDMO-PPV (cétone aromatique). Les deux matériaux se dégradent donc au cours du vieillissement du mélange bien que les deux composants irradiés séparément aient des vitesses de dégradation différentes.

Ce résultat est corroboré par la disparition de la bande à 526 cm^{-1} (B) correspondant à une des vibrations caractéristique du fullerène et par les pertes de l'absorption des fonctions éthers (1352 cm^{-1} – C) et vinylène (970 cm^{-1} – D).

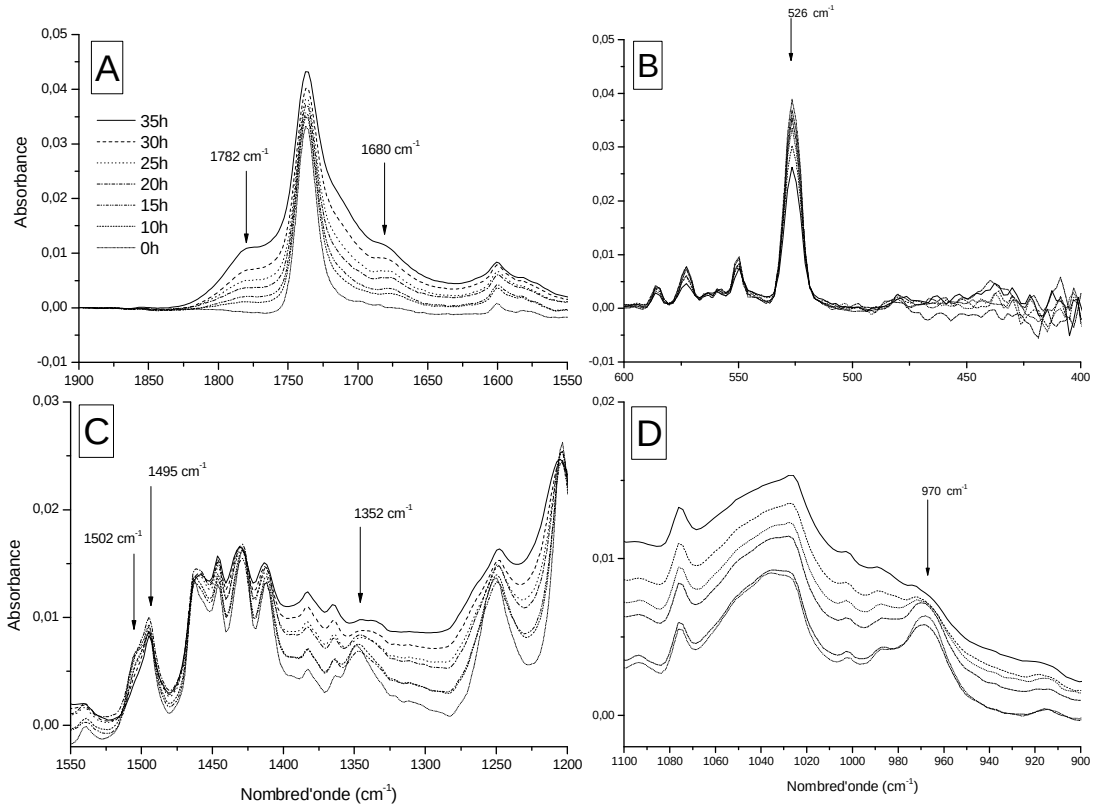


Figure 74 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV:PCBM au cours de la photo-oxydation. Spectres directs dans les zones 1900 – 1550 cm^{-1} (A), 600 – 400 cm^{-1} (B), 1550 – 1200 cm^{-1} (C) et 1100 – 900 cm^{-1} (D) pour des temps d'irradiation compris entre 0 et 35 heures.

La bande d'absorption initiale à 1738 cm^{-1} correspondant aux fonctions ester du PCBM masque l'apparition des produits d'oxydation absorbant aux alentours de cette fréquence. Pour palier ce problème, nous avons soumis un échantillon à une irradiation sous oxygène 18 ($^{18}O_2$). Le spectre IR du dépôt MDMO-PPV:PCBM après 30h d'exposition est présenté sur la Figure 75.

Du fait de la masse plus importante de l'isotope 18 de l'oxygène, l'absorption des produits de dégradation issus de la fixation d'oxygène se trouve décalée d'environ 30 cm^{-1}. Cette expérience nous permet donc d'observer non seulement la formation de la cétone aromatique (1650 cm^{-1}) mais aussi le massif correspondant aux acides, esters et formiates provenant de la dégradation du polymère (1704 cm^{-1}). Il semble que le mécanisme de dégradation du MDMO-

PPV soit le même en présence de PCBM que lorsque le polymère est photo-oxydé indépendamment.

Sous $^{18}O_2$, la bande d'oxydation du PCBM, observée à 1782 cm^{-1} sous $^{16}O_2$, se trouve par contre déplacée vers la bande ester initiale et n'apparaît plus que sous la forme d'un élargissement de cette dernière vers les hautes fréquences.

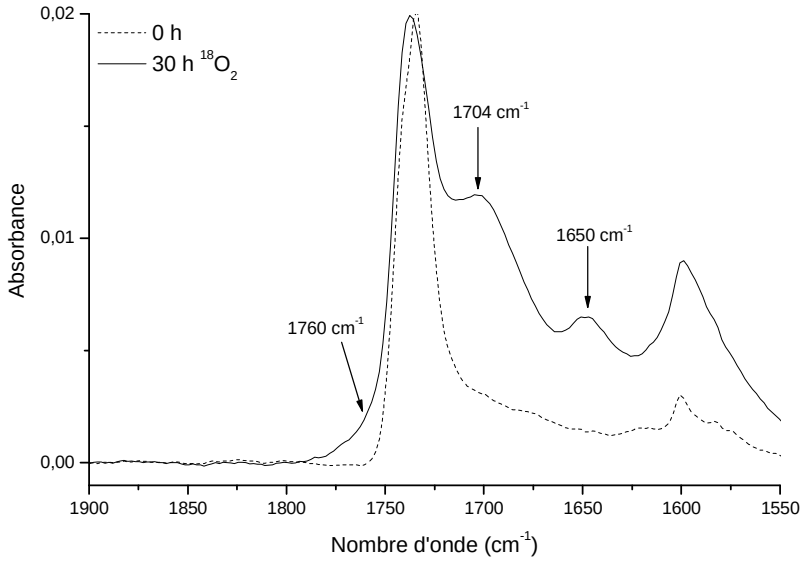


Figure 75 : Spectres IR du MDMO-PPV:PCBM avant (ligne pointillée) et après (ligne pleine) 30h d'irradiation sous $^{18}O_2$.

ii) Cinétique de dégradation

L'évolution des bandes infrarouges caractéristiques du MDMO-PPV et du PCBM ainsi que l'évolution de l'absorption UV-visible à 500 nm sont reportées sur la Figure 76.

Les fonctions éthers (1352 cm^{-1}) apparaissent comme les fonctions les plus oxydables comme observé dans le cas de la photo-oxydation du polymère irradié séparément. Ceci confirme que le mécanisme de dégradation du polymère est identique en présence et en absence de PCBM.

Les vitesses de disparition des bandes correspondant aux cycles du polymère (1502 cm^{-1}) et au C_{60} (526 cm^{-1}) sont similaires. Cette observation indique que les deux matériaux, MDMO-PPV et PCBM, se dégradent simultanément.

La bande caractéristique des cycles du groupe fonctionnel du PCBM (1495 cm^{-1}) présente une vitesse de dégradation plus faible. Cette fonction ne semble donc pas être particulièrement oxydable et se dégrade moins vite que la partie C_{60} du PCBM.

La disparition, plus ou moins rapide, de ces différentes fonctions conduit à la perte de l'absorption UV-visible à 500 nm, caractéristique de la perte de la conjugaison du polymère.

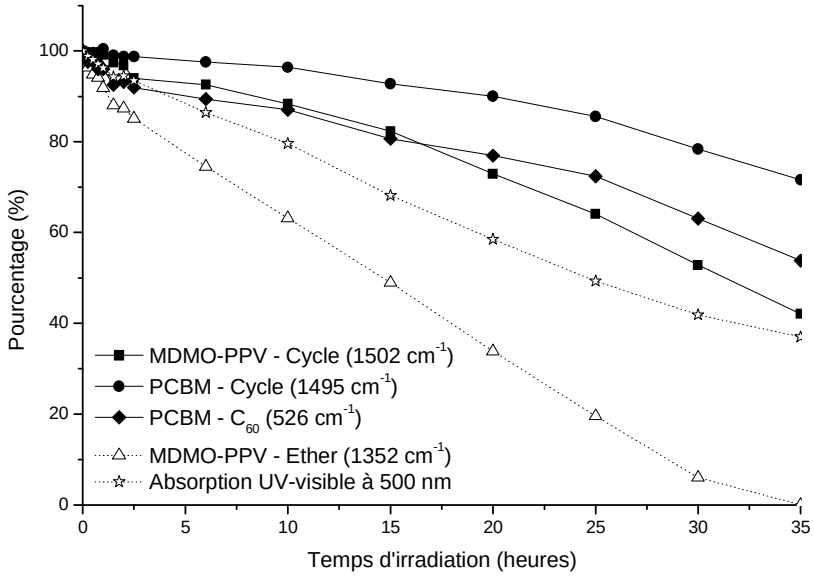


Figure 76 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV:PCBM au cours de la photo-oxydation. Décroissance normalisée de l'absorbance IR et UV-visible : 1502 cm^{-1} (Cycles MDMO-PPV - ■), 1495 cm^{-1} (Cycles PCBM - ●), 1352 cm^{-1} (Ether MDMO-PPV - △) 526 cm^{-1} (PCBM - ♦) et absorbance UV-visible à 500 nm (☆).

iii) Identification des produits de dégradation

Des dépôts de MDMO-PPV:PCBM ont été soumis aux traitements de dérivation NH_3 et SF_4 après avoir été photo-oxydés pendant 30h. La Figure 77 montre les spectres directs avant et après traitement (A et C) et de différences (B et D) pour les traitements NH_3 et SF_4 respectivement.

Le traitement à l'ammoniac révèle la présence des fonctions de type anhydride résultant de la dégradation du PCBM. En effet, le produit absorbant à 1782 cm^{-1} réagit et la bande correspondant aux amides (1660 cm^{-1}) se forme. Les esters provenant de l'oxydation du

MDMO-PPV inobservables lors de l'irradiation du mélange, participent aussi au développement de la bande amide à 1660 cm^{-1}.

La formation d'acides carboxyliques au cours de la photo-oxydation est mise en évidence par l'apparition de la bande de dérivation centrée à 1579 cm^{-1} correspondant aux carboxylates. Les fonctions acides peuvent provenir aussi bien de la dégradation du MDMO-PPV que du PCBM.

Le traitement au tétrafluorure de soufre met en évidence la formation d'acides saturés et insaturés au cours de l'irradiation en présence d'oxygène. En effet, le traitement provoque l'apparition de bandes dérivées correspondant à des fluorures d'acides. Les deux principales bandes observées à 1836 et 1811 cm^{-1} correspondent respectivement à des composés saturés et insaturés. Les acides carboxyliques insaturés résultent de la dégradation du MDMO-PPV et les acides carboxyliques saturés proviennent de celles des deux matériaux.

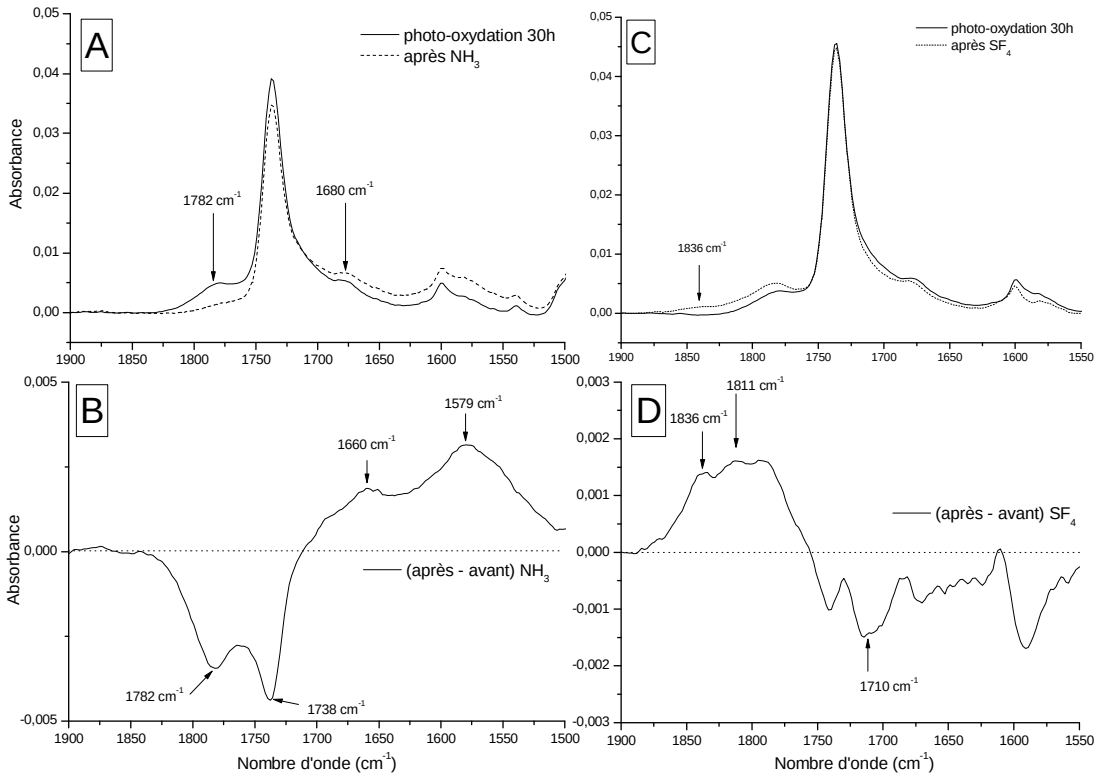


Figure 77 : Echantillons de MDMO-PPV:PCBM photo-oxydés soumis aux traitements de dérivation NH_3 ou SF_4. (A) Spectres IR entre 1900 et 1500 cm^{-1} avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement NH_3 et (B) spectre de différence (après – avant). (C) Spectres IR entre 1900 et 1550 cm^{-1} avant (ligne pleine) et après (ligne pointillée) traitement SF_4 et (D) spectre de différence (après – avant).

Ces traitements de dérivation sur le mélange MDMO-PPV:PCBM révèlent la présence des produits de dégradation provenant des deux matériaux. Ces observations confirment le fait que le polymère et le dérivé de fullerène se dégradent simultanément au cours de la photo-oxydation.

iv) Influence du PCBM

L'influence du PCBM sur la vitesse de dégradation du polymère en photo-oxydation a été présentée dans le Chapitre 3. On rappelle que la vitesse de dégradation du MDMO-PPV est réduite par un facteur 15 lorsqu'il est irradié en présence de PCBM.

Ce comportement a été attribué en partie à la désactivation de l'état singulet du polymère par le PCBM. Cependant, le fullerène est connu pour être un piégeur de radicaux,[50-52] et il n'est pas possible de dissocier lors de cette étude en photo-oxydation l'effet « désactivant » de l'effet « piége » à radicaux.

L'étude qui suit, effectuée en thermo-oxydation, permettra d'étudier plus spécifiquement le rôle anti-oxydant du PCBM, puisque la désactivation des états excités n'est pas mise en jeu dans ce type de vieillissement.

b) Thermo-oxydation

La dégradation des mélanges MDMO-PPV:PCBM a été suivie en thermo-oxydation. Les échantillons, déposés en couche mince, ont été placés à l'air ambiant dans des enceintes régulées à différentes températures (60 – 100 – 150 °C). Le MDMO-PPV utilisé provient des lots « Imec ».

i) Vieillissement à 60°C

- Evolution du spectre IR

La Figure 78 représente l'évolution du spectre infrarouge d'échantillons soumis au vieillissement thermo-oxydatif à 60°C. Les spectres directs des zones d'absorption comprises

entre 1900 – 1550 cm^{-1} (A), 1550 – 900 cm^{-1} (C) et 600 – 500 cm^{-1} (D) ainsi que les spectres de différences dans la région des produits carbonylés (B) y sont reportés.

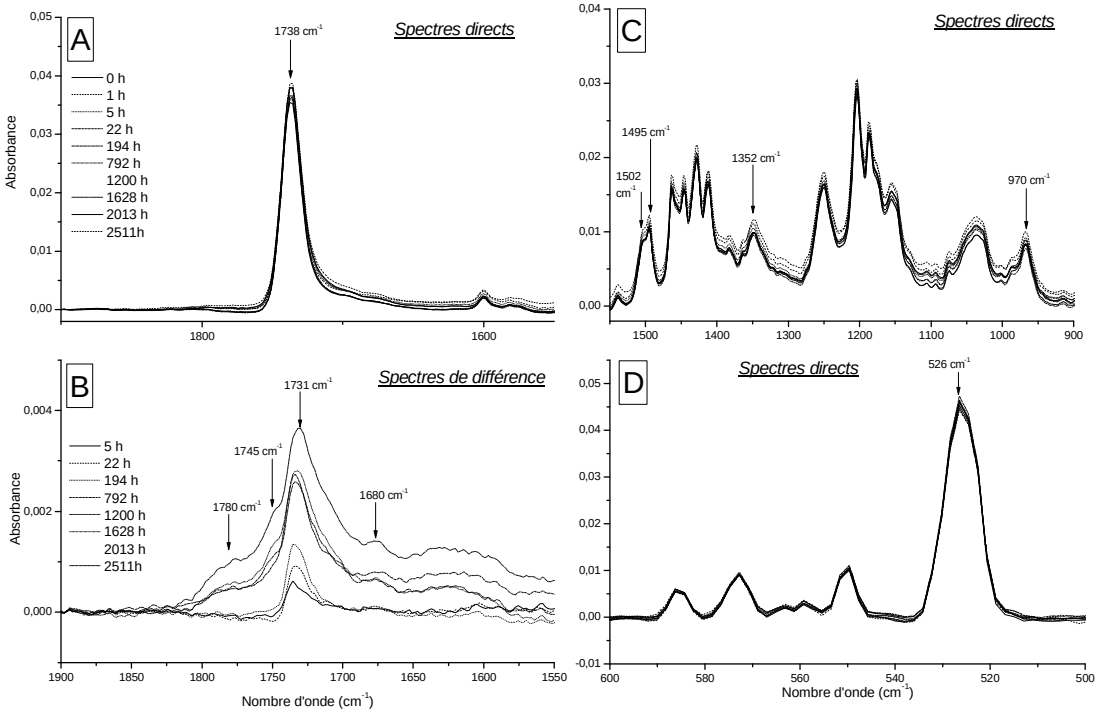


Figure 78 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV:PCBM au cours de la thermo-oxydation à 60°C. Spectres directs (A) et de différence (B) dans les zones 1900 – 1550 cm^{-1} ainsi que les spectres directs dans les zones 1550 – 900 cm^{-1} (C) et 600 – 500 cm^{-1} (D) pour des temps de dégradation compris entre 0 et 2911 heures.

L'intensité des différentes bandes caractéristiques des deux matériaux ne semble pas évoluer de manière significative au cours de la thermo-oxydation.

La bande d'absorption attribuée aux fonctions éther (1352 cm^{-1}), particulièrement réactives au cours des différents types de vieillissement effectués, ne subit pas de modification notable au même titre que la bande attribuée aux doubles liaisons (970 cm^{-1}). Aucune modification de la structure chimique du polymère n'est détectée.

De la même façon, la bande d'absorption centrée à 526 cm^{-1} n'est pas modifiée de manière significative. Le C_{60}, auquel est attribuée cette bande, ne se dégrade pas non plus de manière notable.

Les spectres IR directs de la zone correspondant aux produits carbonylés (A) ne permettent pas d'observer la formation de produits d'oxydation. Par contre, les spectres de différence (B) mettent en évidence la formation en faible quantité de produits de dégradation. Il est ainsi possible d'observer la formation de la cétone aromatique (1680 cm^{-1}) et celle des composés de type anhydride (1782 cm^{-1}), résultant respectivement de la dégradation du MDMO-PPV et du PCBM. Une bande d'absorption centrée à 1731 cm^{-1} présentant un épaulement à 1745 cm^{-1} se développe. Elle pourrait correspondre à la formation de composés de type ester, acide ou formiate résultat de la dégradation des deux matériaux.

Il apparaît donc que la thermo-oxydation à 60°C du mélange MDMO-PPV:PCBM ne provoque qu'une faible dégradation des deux composés. Il faut rappeler que le MDMO-PPV est totalement oxydé après 1500 h lorsqu'il est soumis séparément à une thermo-oxydation.

- Evolution du spectre UV-visible

Le vieillissement thermique pendant plus de 2500 heures ne provoque pas d'importante modification du spectre UV-visible du mélange MDMO-PPV:PCBM comme le montre la Figure 79. Ce résultat confirme les observations IR, *i.e.* les matériaux ne se dégradent pas de manière significative au cours de la thermo-oxydation dans l'échelle de temps testée.

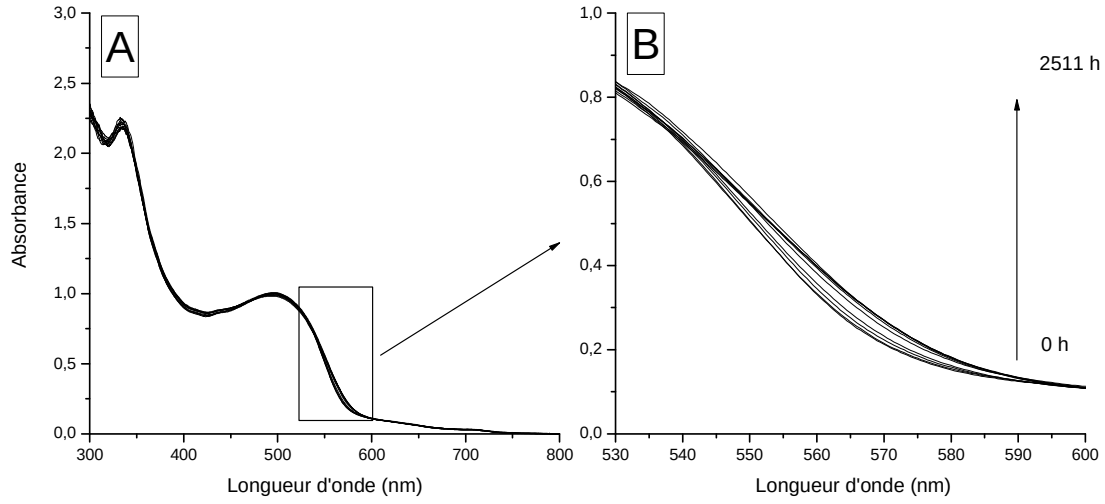


Figure 79 : Evolution du spectre UV-visible du mélange MDMO-PPV:PCBM au cours de la thermo-oxydation à 60°C. Spectres dans les zones comprises entre 300 et 800 nm. (A) et 530 et 600 nm (B) pour des temps de dégradation compris entre 0 et 2911 heures.

Cependant, de très faibles évolutions sont à noter. En effet, bien que l'absorbance à 500 nm n'évolue pas de manière notable, nous pouvons observer l'augmentation de l'absorbance vers 565 nm. La Figure 80 permet d'observer ces évolutions.

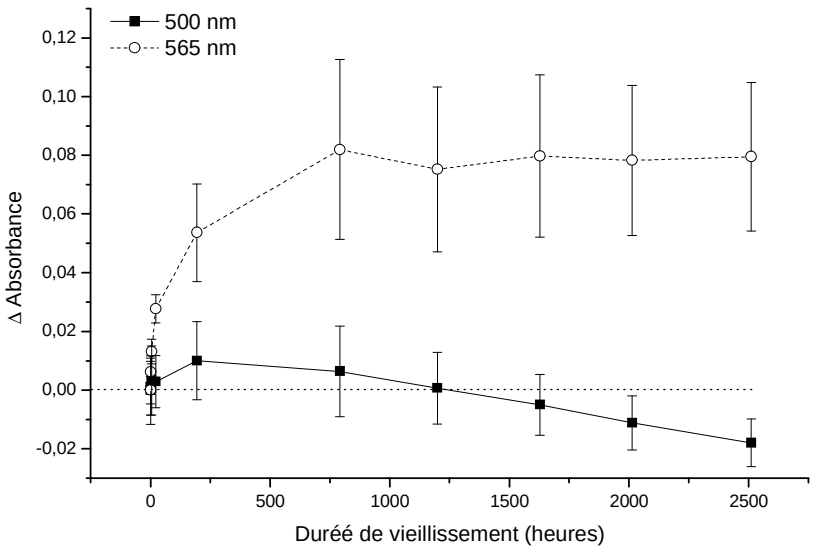


Figure 80 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV:PCBM au cours de la thermo-oxydation à 60°C. Evolution de l'absorbance UV-visible à 500 nm (■) et 565 nm (○) entre 0 et 2511 heures de dégradation.

Dans les premières phases du vieillissement thermique (250 h), la bande à 500 nm augmente jusqu'à atteindre un maximum à 250h au-delà duquel elle décroît de manière continue, traduisant la dégradation du polymère. La première phase pourrait traduire un phénomène de réorganisation physique de la couche active.

L'intensité de la bande à 565 nm augmente continuellement jusqu'à atteindre un palier après 750h. Il pourrait s'agir, comme dans le cas de la bande à 500 nm, d'un phénomène de réorganisation. En effet un meilleur recouvrement des orbitales π peut se traduire par une augmentation de l'absorption maximum (500 nm) ainsi que le décalage vers les grandes longueurs d'onde (565 nm).

- Cinétique de dégradation

L'évolution des bandes IR caractéristiques des matériaux est reportée sur la Figure 81. La première observation des plus évidentes est que les matériaux sont peu dégradés après 2511h de vieillissement thermique.

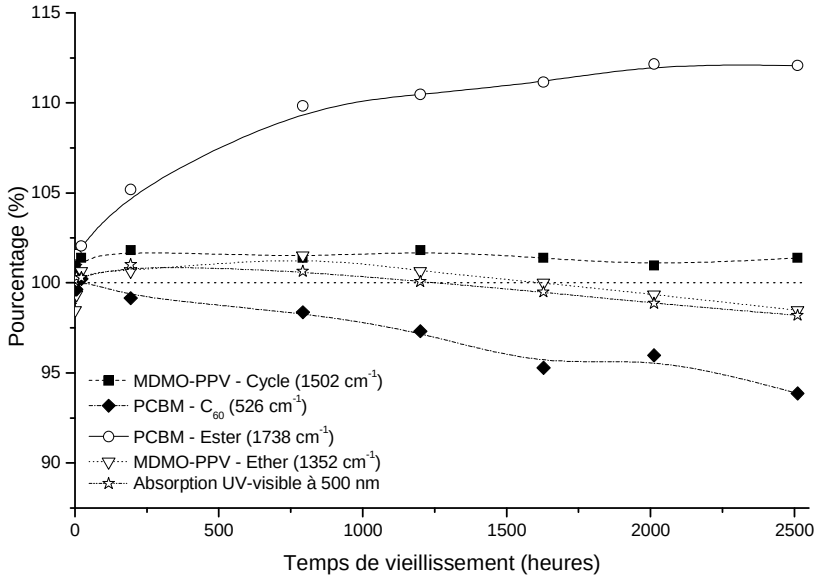


Figure 81 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV:PCBM au cours de la thermo-oxydation à 60°C. Evolution normalisée de l'absorbance IR et UV-visible : 1738 cm^{-1} (Ester PCBM - ○), 1502 cm^{-1} (Cycles MDMO-PPV - ■), 1352 cm^{-1} (Ether MDMO-PPV - ▽), 526 cm^{-1} (C_{60} PCBM - ♦) et absorbance UV-visible à 500 nm (☆).

Comme remarqué lors de l'analyse des spectres IR, l'intensité de la bande centrée à 1738 cm^{-1} augmente au cours du vieillissement. Cette observation traduit la formation de produits de dégradation dont la bande d'absorption serait convoluée avec la bande ester initiale.

Parallèlement, les bandes d'absorption infrarouge du MDMO-PPV ne sont pas modifiées significativement. Les fonctions éther (absorption à 1352 cm^{-1}) généralement très oxydables, ne semblent pas particulièrement touchées. Il semble donc que le polymère est très peu oxydé. Ce fait est corroboré par l'absorption UV-visible à 500 nm qui après 2511h de thermo-oxydation est encore très proche de sa valeur initiale.

Concernant le PCBM, il est à noter une décroissance plus rapide de la bande à 526 cm^{-1} que de celles du MDMO-PPV. Bien que la dégradation soit peu importante, il semblerait que le PCBM, et plus particulièrement le C_{60}, se dégrade plus rapidement que le polymère conjugué.

- Influence du PCBM

Afin d'étudier le rôle du PCBM sur la vitesse de dégradation du polymère au cours de la thermo-oxydation à 60°C, les résultats obtenus au cours du vieillissement thermique du mélange ont été comparés à ceux obtenus dans le cas du MDMO-PPV seul. Les évolutions des bandes IR (fonctions éther – 1352 cm^{-1}) et UV-visible (500 nm) dans les deux cas sont représentées sur la Figure 82.

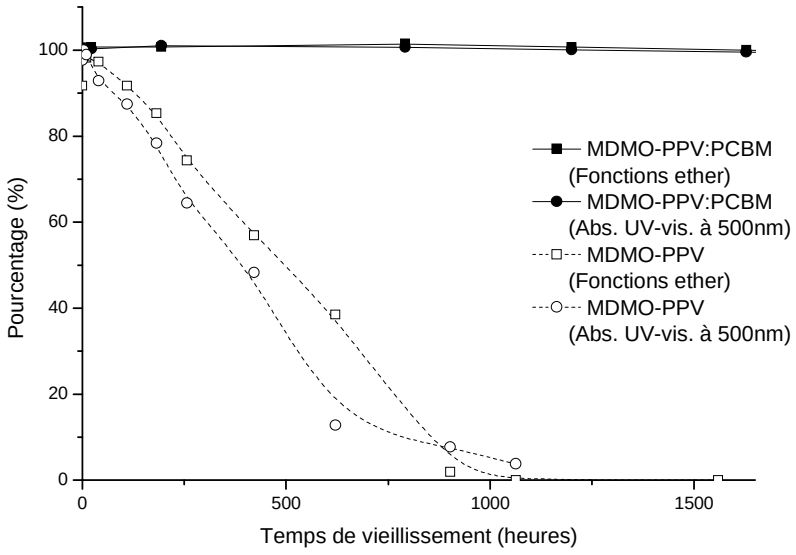


Figure 82 : Influence de la présence de PCBM sur la vitesse de dégradation du MDMO-PPV au cours de la thermo-oxydation à 60°C. Evolution normalisée de l'absorbance de la bande UV-visible (500 nm - ○) et de la bande IR à 1352 cm-1 (Ether - □) d'échantillons de MDMO-PPV (marques blanches) et de MDMO-PPV:PCBM (marques noires).

Alors que dans le cas du MDMO-PPV seul, les éthers ont totalement disparu après 1000h de vieillissement, ces mêmes fonctions sont encore observables dans le mélange après 2500 h, l'intensité de leur bande d'absorption n'ayant pas été modifiée de manière significative. Il en est de même pour la bande d'absorption UV-visible à 500 nm.

Ainsi il apparaît, comme dans le cas de la photo-oxydation, que la présence de PCBM ralentit considérablement la dégradation du polymère. Cependant, dans le cas présent, cet effet inhibiteur ne peut être attribué qu'à la propriété anti-oxydante du fullerène,[57-60] étant donné que les états excités du polymère ne sont pas mis en jeu.

Les résultats mettent donc en évidence le rôle du PCBM en tant que piège à radicaux. On peut considérer que cette propriété du fullerène contribue au ralentissement de la dégradation du polymère qu'elle soit thermique ou photochimique.

ii) Vieillissement à 100 et 150 °C

Le comportement du mélange MDMO-PPV:PCBM soumis à des vieillissements thermiques à 100 et 150 °C a été étudié. La Figure 83 montre l'évolution des spectres infrarouge du mélange MDMO-PPV:PCBM dans la zone des produits carbonylés (1900 – 1550 cm^{-1}) au cours de thermo-oxydations effectuées à 100 (A) et 150 °C (B).

Nous pouvons constater que, dans ces deux cas, les produits d'oxydation résultant de l'oxydation des deux matériaux se forment : la cétone aromatique à 1680 cm^{-1} et les composés de type anhydride à 1782 cm^{-1}.

La Figure 84 représente l'évolution de l'intensité des bandes à 1680 cm^{-1} (A) et à 1782 cm^{-1} (B) au cours du vieillissement thermique à 60, 100 et 150 °C.

Dans le cas de la thermo-oxydation à 100°C, la bande d'absorption à 1680 cm^{-1}, correspondant à la dégradation du MDMO-PPV, est intense après 448 h alors qu'elle était difficilement discernable après 2511 h dans le cas du vieillissement à 60°C. Il en est de même pour le produit à 1782 cm^{-1}, correspondant à la dégradation du PCBM.

La thermo-oxydation à 150 °C conduit à la formation de ces mêmes produits de dégradation mais avec une vitesse beaucoup plus élevée. Il en résulte une concentration de produits d'oxydation beaucoup plus importante pour un même temps de vieillissement.

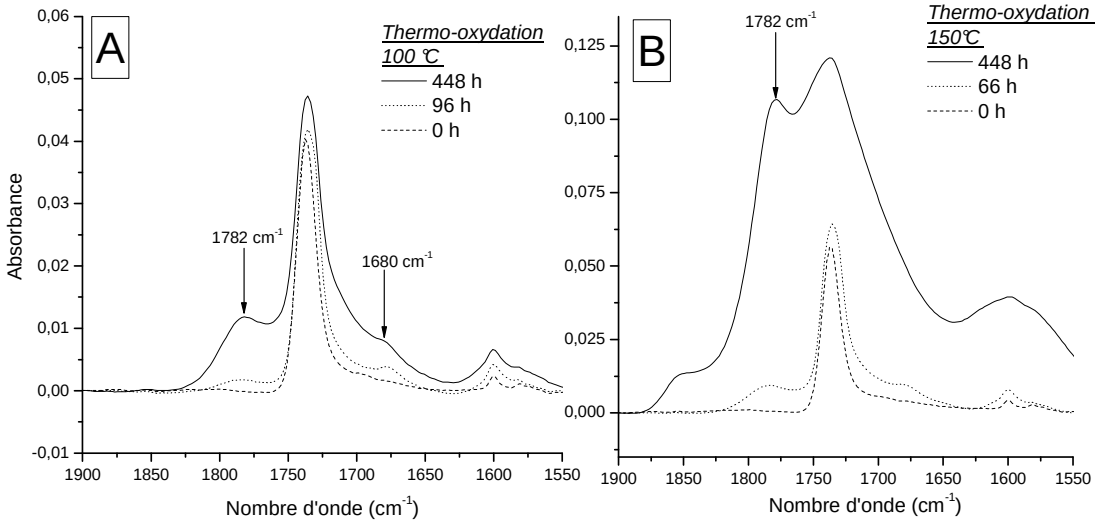


Figure 83 : Evolution du spectre IR d'échantillon de MDMO-PPV:PCBM au cours des vieillissement thermique à 100 (A) et 150°C (B). Zone spectrale comprise entre 1900 et 1550 cm^{-1} pour des temps de dégradation compris entre 0 et 448 heures.

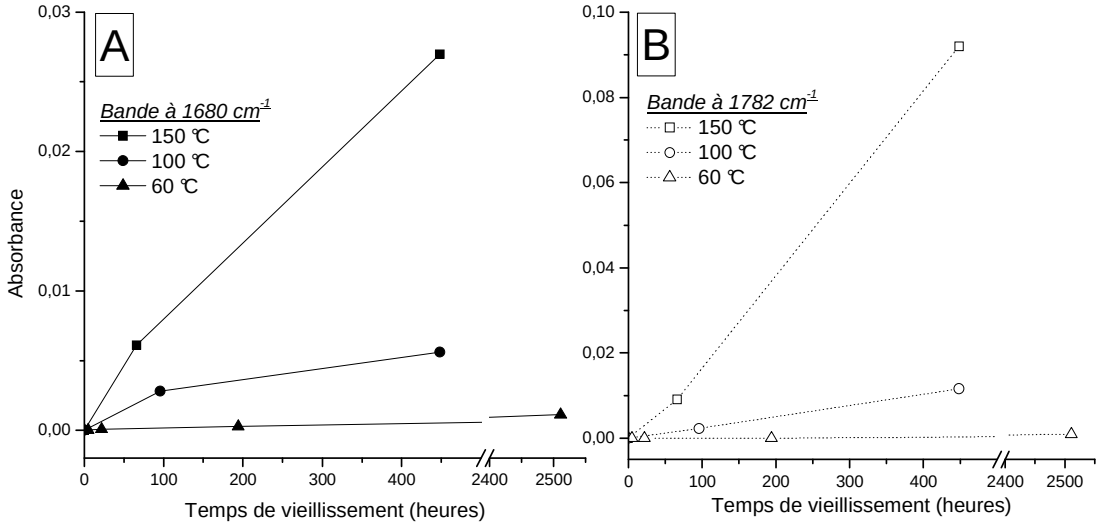


Figure 84 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV:PCBM au cours de thermo-oxydation à 60 (△), 100 (○) et 150 °C (□). Evolution de l'absorbance correspondant aux produits d'oxydation caractéristiques du MDMO-PPV à 1680 cm^{-1} (A) et du PCBM à 1782 cm^{-1} (B).

Ces résultats indiquent qu'à des températures supérieures à 100°C, le PCBM se dégrade. Ses propriétés anti-oxydantes semblent beaucoup moins efficaces puisque la dégradation du MDMO-PPV est observée.

Yang et coll.[113] ont étudié la stabilité thermique des couches de MDMO-PPV:PCBM au niveau morphologique. Il a été mis en évidence que pour des températures comprises entre 60 et 130 °C, une ségrégation de phase plus ou moins rapide s'opérait au cours du temps. Ce phénomène est accentué quand les températures de recuit sont supérieures à la température de transition vitreuse du polymère (~80 °C). Les molécules de PCBM diffuseraient alors et il en résulterait la formation de cristaux de PCBM.

Ce phénomène pourrait expliquer les résultats obtenus. En effet, pour les températures supérieures à 80 °C (100 et 150 °C), la ségrégation de phases s'opèrerait et les deux matériaux ne seraient plus directement en présence. Il est probable que dans ces cas là, les propriétés « anti-oxydantes » du PCBM soient beaucoup moins efficaces. Pour des températures de l'ordre de 60°C, inférieure à la température de transition vitreuse du MDMO-PPV, la diffusion du PCBM dans la matrice polymère est plus difficile. Il en résulterait une ségrégation de phase beaucoup moins importante, ce qui expliquerait l'efficacité du PCBM comme piège à radicaux.

c) Photolyse

Pour clore cette étude, le comportement du mélange MDMO-PPV:PCBM sous irradiation en absence d'oxygène a été étudié. Les échantillons ont été placés dans des tubes en Pyrex puis scellés sous un vide de 10^{-5} mbar. L'irradiation a été effectuée dans les enceintes SEPAP 12-24.

i) Evolution des spectres IR et UV-visible

- Spectre infrarouge

L'évolution de la structure chimique des matériaux au cours du vieillissement photolytique a été suivie par spectrophotométrie infrarouge. La Figure 85 montre le spectre du mélange MDMO-PPV:PCBM aux différentes étapes du vieillissement.

Aucune modification significative n'est observée au niveau des différentes bandes d'absorption caractéristiques. L'intensité des bandes de vibration des fonctions éther (1352 cm^{-1}) et des doubles liaisons (970 cm^{-1}) ne semble pas avoir subi de changement notable.

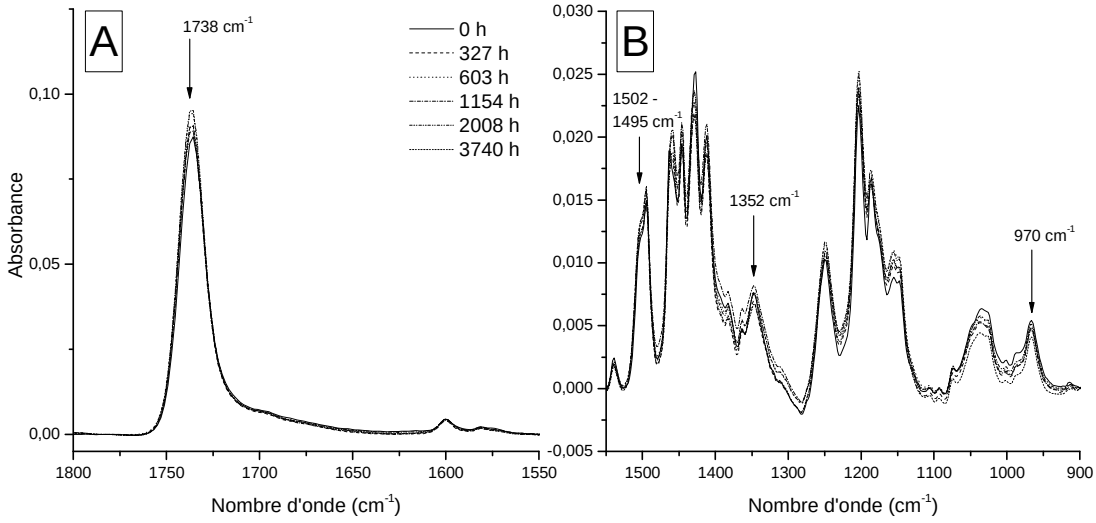


Figure 85 : Evolution du spectre IR du MDMO-PPV:PCBM au cours de la photolyse. Spectres directs dans les zones 1900 – 1550 cm^{-1} (A) et 1550 – 900 cm^{-1} (B) pour des temps d'irradiation compris entre 0 et 3740 heures.

- Spectre UV-visible et de fluorescence

L'évolution des spectres UV-visible et de fluorescence (excitation à 500 nm) des échantillons est présentée sur la Figure 86. Les spectres d'absorption et l'émission ne subissent pas de changements notables. Néanmoins, il est possible d'observer certains faits.

Concernant le spectre UV-visible, la bande d'absorption à 500 nm est modifiée dans les premières phases du vieillissement : il est possible d'observer le décalage de la bande vers les courtes longueurs d'onde ainsi que la diminution de son intensité. Ces changements pourraient traduire une réorganisation physique de la couche.

Après cette première étape correspondant au réarrangement des matériaux, nous pouvons observer la diminution lente mais continue de la bande d'absorption à 500 nm. Il est probable que ce phénomène traduise la dégradation photolytique du polymère.

La Figure 86-B ne montre que des changements mineurs du spectre d'émission dans les premières phases de l'irradiation. Cette observation confirmerait le phénomène de réorganisation de la couche. L'évolution du spectre d'émission montre aussi que la

fluorescence du MDMO-PPV est totalement piégée tout au long de la photolyse : le rôle désactivant du PCBM est encore actif et efficace après 3740 h de photolyse. Nous pouvons supposer que le transfert électronique photo-induit entre les deux matériaux a toujours lieu, même après 3740 h d'irradiation en absence d'oxygène.

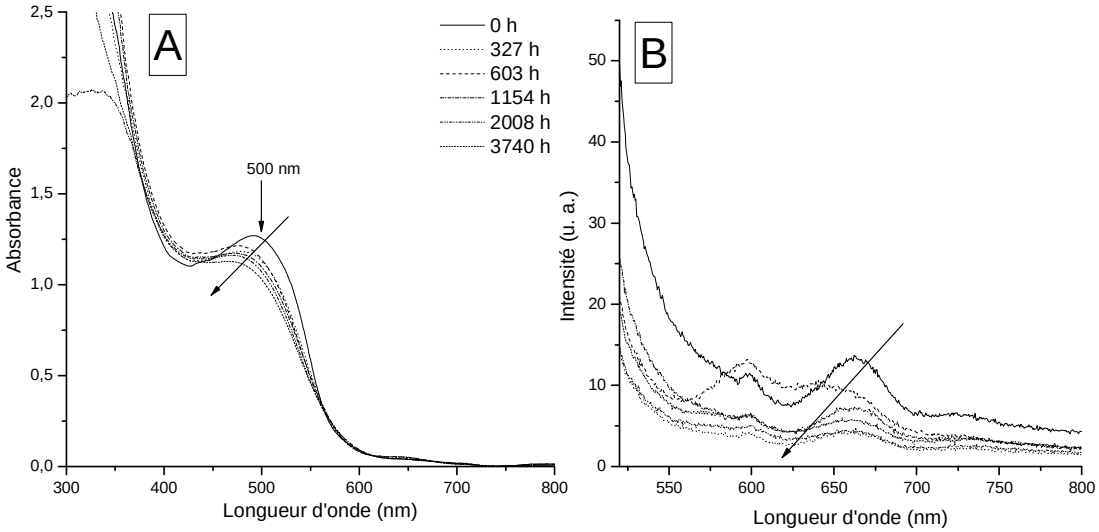


Figure 86 : Evolution des spectres UV-visible (A) et de fluorescence (B) du mélange MDMO-PPV:PCBM au cours de la photolyse pour des temps d'irradiation compris entre 0 et 3740 heures.

- Cinétique de dégradation

L'évolution des bandes IR caractéristiques des matériaux a été tracée sur la Figure 87, de même que celle de la bande d'absorption à 500 nm.

Les résultats confirment que la vitesse de dégradation des matériaux est faible. Après 3740h d'exposition, l'intensité de la bande d'absorption à 1352 cm^{-1}, correspondant aux éthers, est encore de 85% et la bande IR attribuée aux cycles du polymère (1502 cm^{-1}) ne présente pas de modification significative.

L'évolution de la bande UV-visible confirme que le matériau polymère est très peu dégradé même après 3740 h d'irradiation : l'intensité de la bande à 500 nm est encore égale à 85% de l'intensité initiale.

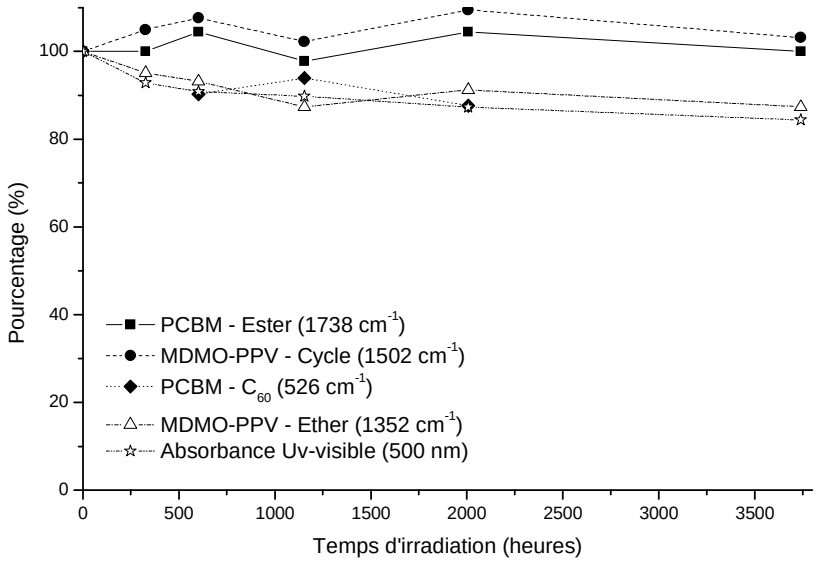


Figure 87 : Cinétique de dégradation du MDMO-PPV:PCBM au cours de la photolyse. Evolution normalisée de l'absorbance IR et UV-visible : 1738 cm^{-1} (Ester PCBM - ■), 1502 cm^{-1} (Cycles MDMO-PPV - ●), 1352 cm^{-1} (Ether MDMO-PPV - △), 526 cm^{-1} (C_{60} PCBM - ♦) et absorbance UV-visible à 500 nm (☆).

ii) Influence du PCBM

Le rôle du PCBM sur la vitesse de dégradation du polymère a été étudié. Les résultats obtenus précédemment lors de la photolyse du MDMO-PPV en présence de PCBM ont été comparés à ceux obtenus au cours du vieillissement photolytique du MDMO-PPV irradié seul. L'évolution de la bande IR à 1352 cm^{-1} (fonctions éther) et celle de la bande d'absorption UV-visible à 500 nm dans les deux cas sont présentées sur la Figure 88.

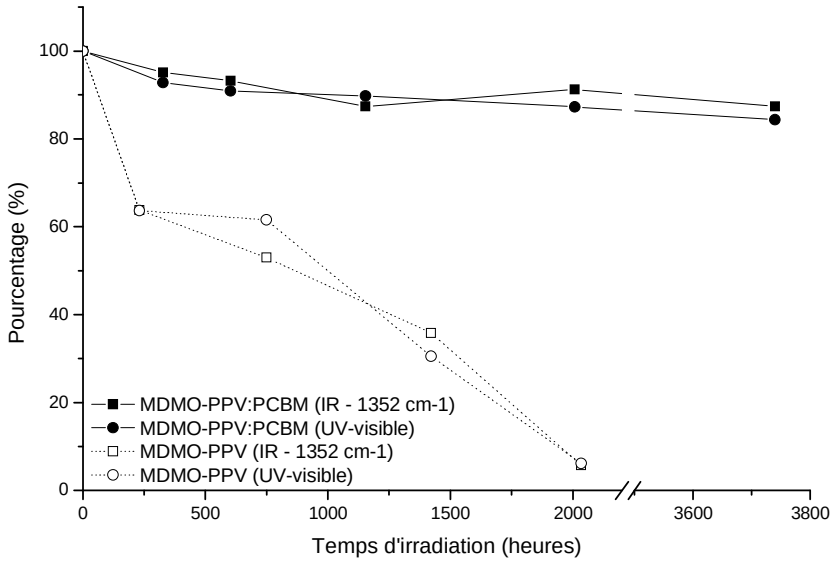


Figure 88 : Influence de la présence de PCBM sur la vitesse de dégradation du MDMO-PPV au cours de la photolyse. Evolution normalisée de l'absorbance de la bande UV-visible (500 nm - ○) et de la bande IR à 1352 cm-1 (Ether - □) d'échantillons de MDMO-PPV (marques blanches) et de MDMO-PPV:PCBM (marques noires).

Tout comme pour la photo- et la thermo- oxydation, la présence de PCBM dans la matrice polymère diminue considérablement la vitesse de dégradation du MDMO-PPV. Il est probable que le ralentissement de la dégradation soit dû aux propriétés « piège à radicaux » du PCBM couplées à sa capacité de désactivation de l'état singulet du polymère.

En effet, nous avons montré que les états excités du polymère, via un transfert électronique, étaient susceptibles d'engendrer la dégradation photolytique du matériau. Leur désactivation « éliminerait » ainsi une voie possible de dégradation.

De même, les résultats de thermo-oxydation ont révélé que le PCBM agissait comme piège à radicaux, ralentissant ainsi la dégradation.

Ces deux propriétés réunies confèrent au mélange MDMO-PPV:PCBM une bonne stabilité face au vieillissement en absence d'oxygène.

3) Conclusion

Au cours de cette étude sur le PCBM et les mélanges MDMO-PPV:PCBM, certains résultats notables ont été mis en évidence :

- Le PCBM ainsi que le C_{60} se dégradent au cours de la photo- et de la thermo-oxydation (100 et 150 °C). Certains produits d'oxydation ont été mis en évidence : des fonctions de type anhydride, ester et des acides carboxyliques ont été identifiées par les traitements de dérivation chimique. Il a été montré que le C_{60} est la partie la plus oxydable de la molécule de PCBM conduisant notamment à la formation de groupes anhydride.
- L'irradiation en présence d'oxygène du mélange MDMO-PPV:PCBM conduit à la dégradation des deux matériaux : les produits d'oxydation correspondant au polymère et au fullerène ont été mis en évidence. La vitesse de dégradation du MDMO-PPV dans le mélange est environ 15 fois plus faible que lorsque le MDMO-PPV est photo-oxydé seul. La propriété de piége à radicaux du C_{60} est susceptible d'être en partie responsable de ce ralentissement de la photo-oxydation.
- L'étude en thermo-oxydation a permis de mettre en évidence les propriétés anti-oxydantes du PCBM. Dans ces conditions de vieillissement, la dégradation du MDMO-PPV dans le mélange est considérablement ralentie et la formation de produit d'oxydation n'est pas observée de façon significative.
- Les modifications de la structure chimique des deux matériaux sont extrêmement faibles lorsque le mélange est soumis à une irradiation en absence d'oxygène. Après 3740 h de photolyse (~5 mois), la bande d'absorption à 500 nm est encore présente (85% de l'intensité initiale) et l'intensité des bandes IR des fonctions éther et vinylène est d'environ 85% de leur valeur initiale. Les propriétés « piège à radicaux » du fullerène combinées à la désactivation efficace de l'état singulet du MDMO-PPV ont pour effet de diminuer considérablement la vitesse de dégradation. Dans ces conditions, la couche active peut être considérée comme photo-stable. Les enceintes SEPAP 12-24 permettant une accélération du photovieillissement d'un facteur voisin de 12, nous pouvons considérer que la structure chimique de la couche active reste stable pendant environ 5 ans dans des conditions de vieillissement naturel pour peu que la température soit maintenue en dessous de 60°C.

Conclusion générale

L'étude réalisée dans le cadre de cette thèse, portant sur la perte des propriétés optoélectroniques des cellules photovoltaïques, pouvait être perçue comme relativement appliquée. Le constat effectué sur la base de l'analyse de la littérature nous a amenés à prendre très rapidement une direction beaucoup plus fondamentale. Ainsi pour répondre à la problématique de la dégradation d'une couche active MDMO-PPV:PCBM en conditions de vieillissements photochimique et thermique, nous avons été amenés à mettre en œuvre les concepts de base de la photochimie, et à les appliquer à ces milieux très particuliers que constituent les matériaux polymères conjugués.

Concernant le polymère conjugué MDMO-PPV, les résultats obtenus au cours de l'étude du vieillissement en présence d'oxygène ont permis de mettre en place un mécanisme de dégradation, basé sur l'identification des produits de dégradation. Ce processus fait intervenir en premier lieu la réaction d'oxydation des éthers qui conduit à la formation de fonctions de type ester et formiate. Les radicaux formés au cours de cette réaction peuvent s'additionner sur les doubles liaisons et provoquer leur saturation, conduisant ainsi à la formation d'une cétone aromatique qui, sous irradiation peut donner un acide carboxylique de bout de chaîne. L'oxydation engendre donc déconjugaison et coupure de chaîne ; elle provoque aussi la formation d'espèces capables de désactiver la fluorescence du MDMO-PPV. Ces deux phénomènes influencent inévitablement les propriétés optoélectroniques du matériau et peuvent être parmi les causes de la perte du rendement de conversion photovoltaïque constatée.

Parallèlement, l'étude du vieillissement de l'oligomère (Ooct-OPV5) a permis d'étayer le mécanisme proposé pour le MDMO-PPV. En effet, l'oligomère présente un comportement semblable au MDMO-PPV face au vieillissement oxydatif.

L'amorçage de la photo-oxydation et l'intervention des espèces transitoires ont ensuite été abordés. Sous excitation lumineuse, le radical cation du MDMO-PPV est généré. La concentration de cette espèce augmente d'une part en présence d'oxygène et d'autre part avec la dégradation de la matrice polymère. La première observation suggère que l'anion superoxyde $O_2^{\bullet -}$, généré via les états excités du polymère, est un intermédiaire impliqué dans le mécanisme de photo-oxydation. La seconde indique que les produits d'oxydation formés agissent comme des accepteurs d'électrons qui peuvent à leur tour générer l'anion superoxyde.

L'irradiation du MDMO-PPV en absence d'oxygène provoque aussi la dégradation mais avec une vitesse plus faible (facteur 1000 environ). L'état excité et les radicaux chargés formés sont susceptibles d'entrer en jeu dans le processus de dégradation photolytique. Plusieurs types de réarrangements interviennent, conduisant à la saturation des doubles liaisons. Cependant, contrairement à la photo-oxydation, le polymère conjugué conserve des propriétés de fluorescence même lorsque la dégradation est avancée.

Le comportement sous irradiation du matériau accepteur (PCBM) a ensuite été étudié. Son comportement a été comparé à celui du fullerène (C_{60}) afin de comprendre l'influence du groupe fonctionnel : un produit d'oxydation caractéristique du C_{60} se forme majoritairement dans le PCBM, ce qui montre que le C_{60} est la partie la plus oxydable du matériau accepteur. Cette étude a aussi permis d'identifier les produits de dégradation du PCBM, afin de suivre son évolution au cours du vieillissement du mélange MDMO-PPV:PCBM.

L'étude de la photo- et de la thermo- oxydation de mélanges MDMO-PPV:PCBM nous a conduits aux conclusions suivantes. Les produits d'oxydation correspondant à chacun des deux matériaux ont été mis en évidence, indiquant que dans le mélange les deux matériaux se dégradent simultanément et avec le même mécanisme que lorsqu'ils sont vieillis séparément. Par contre, la vitesse de dégradation du polymère dans le mélange est plus faible : dans le cas de la photo-oxydation, elle est environ 15 fois moins élevée que lorsque le MDMO-PPV est irradié séparément. Les propriétés « piége à radicaux » du C_{60} sont responsables de la diminution de la vitesse.

L'irradiation en absence d'oxygène du mélange MDMO-PPV:PCBM correspond au vieillissement qui se rapproche le plus des conditions d'utilisation d'une cellule solaire encapsulée. Nous avons montré qu'après 5 mois d'irradiation en conditions de vieillissement artificiel accéléré, les modifications de la structure chimique des deux matériaux sont minimes. L'intensité de la bande d'absorption à 500 nm ainsi que la concentration des fonctions éther et vinylène sont encore importantes, à peu près 85% de leur valeur initiale. Les propriétés de « piège à radicaux » du fullerène combinées à la désactivation efficace qu'il produit sur l'état singulet du MDMO-PPV contribuent largement à l'amélioration de la stabilité du polymère. L'extrapolation aux conditions de vieillissement naturel permet d'espérer une stabilité d'au moins cinq années, à condition que la température soit maintenue en dessous de 60°C.

Afin de compléter cette étude, il serait intéressant de suivre les propriétés physiques et photophysiques du mélange MDMO-PPV:PCBM. En effet, il a été montré que la morphologie à l'échelle nanométrique des couches actives influence fortement la valeur du rendement de conversion photovoltaïque. Ainsi, bien qu'aucune modification notable de la structure chimique n'ait été observée lors du vieillissement photolytique, il est possible que la morphologie des couches ait évolué. On peut ajouter que le phénomène de transfert de charge entre le MDMO-PPV et le PCBM est un indicateur de conservation de ces propriétés optoélectroniques. L'évolution de cette caractéristique pourrait être étudiée au cours du vieillissement en milieu désoxygéné.

Enfin, une étude approfondie des problèmes liés aux interfaces couche active – électrodes permettrait d'obtenir une vision d'ensemble de la problématique du vieillissement des cellules photovoltaïques organiques.

RÉFÉRENCES

1. Merritt, V. Y. *IBM Journal of Research and Development* **1978,** 22, (4), 353-371.

2. Tang, C. W. *Applied Physics Letters* **1986,** 48, (2), 183-185.

3. Wöhrle, D.; Meissner, D. *Advanced Materials* **1991,** 3, (3), 129-138.

4. Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. *Applied Physics Letters* **2001,** 78, (6), 841-843.

5. Brabec, C. J.; Shaheen, S. E.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Denk, P. *Applied Physics Letters* **2002,** 80, (7), 1288-1290.

6. Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. *Angewandte Chemie International Edition* **2003,** 42, (29), 3371 - 3375.

7. Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. *Applied Physics Letters* **2005,** 87, (8), 083506-083508.

8. Scott, J. C.; Kaufman, J. H.; Brock, P. J.; DiPietro, R.; Salem, J.; Goitia, J. A. *Journal of Applied Physics* **1996,** 79, (5), 2745-2751.

9. Cumpston, B. H.; Parker, I. D.; Jensen, K. F. *Journal of Applied Physics* **1997,** 81, (8), 3716-3720.

10. Janssen, F. J. J.; van IJzendoorn, L. J.; Schoo, H. F. M.; Sturm, J. M.; Andersson, G. G.; van der Gon, A. W. D.; Brongersma, H. H.; de Voigt, M. J. A. *Synthetic Metals* **2002,** 131, (1-3), 167-174.

11. Krebs, F. C.; Carle, J. E.; Cruys-Bagger, N.; Andersen, M.; Lilliedal, M. R.; Hammond, M. A.; Hvidt, S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2005,** 86, (4), 499-516.

12. Norrman, K.; Krebs, F. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2006,** 90, (2), 213-227.

13. Jeranko, T.; Tributsch, H.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2004,** 83, (2-3), 247-262.

14. Neugebauer, H.; Brabec, C.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, N. S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2000,** 61, (1), 35-42.

15. Schaer, M.; Nüesch, F.; Berner, D.; Leo, W.; Zuppiroli, L. *Advanced Functional Materials* **2001,** 11, (2), 116-121.

16. Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S.; Latreche, M.; Czeremuszkin, G.; Wertheimer, M. R. *Thin Solid Films* **2006,** 511-512, 349-353.

17. Janssen, F. J. J.; Sturm, J. M.; Denier van der Gon, A. W.; van IJzendoorn, L. J.; Kemerink, M.; Schoo, H. F. M.; de Voigt, M. J. A.; Brongersma, H. H. *Organic Electronics* **2003,** 4, (4), 209-218.

18. Attias, A.-J. *Techniques de l'Ingénieur* **2002,** E-1862, 1-20.

19. Sariciftci, N. S., *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model*. World Scientific: Singapore, 1998; p 640.

20. Gilch, H. G.; Wheelwright, W. L. *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966,** 4, (6), 1337-1349.

21. Lutsen, L.; Adriaensens, P.; Becker, H.; Van Breemen, A. J.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Macromolecules* **1999,** 32, (20), 6517-6525.

22. Lutsen, L.; Van Breemen, A. J.; Kreuder, W.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Helvetica Chimica Acta* **2000,** 83, (12), 3113-3121.

23. Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. *Science* **1995,** 270, (5243), 1789-1791.

24. Gardette, J.-L.; Mailhot, B.; Posada, F.; Rivaton, A.; Wilhelm, C. *Macromolecular Symposia* **1999,** 143, 95-109.

25. Gauvin, P.; Lemaire, J.; Sallet, D. *Makromolekulare Chemie* **1987,** 188, (8), 1815-1824.

26. Gauvin, P.; Philippart, J. L.; Lemaire, J.; Sallet, D. *Makromolekulare Chemie* **1985,** 186, (6), 1167-1180.

27. Posada, F.; Philippart, J.-L.; Kappler, P.; Gardette, J.-L. *Polymer Degradation and Stability* **1995,** 50, (2), 141-158.

28. Beckwith, A. L. J. *Tetrahedron* **1981,** 37, (18), 3073-3100.

29. Malatesta, V.; Scaiano, J. C. *Journal of Organic Chemistry* **1982,** 47, (8), 1455-1459.

30. Arif, M.; Dellinger, B.; Taylor, P. H. *J. Phys. Chem. A* **1997,** 101, (13), 2436-2441.

31. Kaczmarek, H.; Lindén, L. Å.; Rabek, J. F. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1995,** 33, (6), 879-890.

32. Busfield, W. K.; Grice, I. D.; Jenkins, I. D. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction* **1994,** 2, (5), 1079-1086.

33. Busfield, W. K.; Grice, I. D.; Jenkins, I. D.; Monteiro, M. J. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction* **1994,** 2, (5), 1071-1077.

34. Jenkins, I. D. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (10), 1227-1228.

35. Morlat, S.; Cezard, N.; Loubinoux, B.; Philippart, J.-L.; Gardette, J.-L. *Polymer Degradation and Stability* **2001,** 72, (2), 199-208.

36. Morlat, S.; Gardette, J.-L. *Polymer* **2001,** 42, (14), 6071-6079.

37. Duek, E. R.; Juliano, V. F.; Guzzo, M.; Kascheres, C.; De Paoli, M.-A. *Polymer Degradation and Stability* **1990,** 28, (3), 235-248.

38. Allen, N. S.; McKellar, J. F. *Makromolekulare Chemie* **1978,** 179, 2103.

39. Lemaire, J.; Arnaud, R. *Polymer Photochemistry* **1984,** 5, 243-265.

40. Coiffier, F.; Arnaud, R.; Lemaire, J. *Makromolekulare Chemie* **1984,** 185, 1095-1104.

41. Scurlock, R. D.; Wang, B.; Ogilby, P. R.; Sheats, J. R.; Clough, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1995,** 117, (41), 10194-10202.

42. Cumpston, B. H.; Jensen, K. F. *Synthetic Metals* **1995,** 73, (3), 195-199.

43. Dam, N.; Scurlock, R. D.; Wang, B.; Ma, L.; Sundahl, M.; Ogilby, P. R. *Chemistry of Materials* **1999,** 11, (5), 1302-1305.

44. Ma, L.; Wang, X.; Wang, B.; Chen, J.; Wang, J.; Huang, K.; Zhang, B.; Cao, Y.; Han, Z.; Qian, S.; Yao, S. *Chemical Physics* **2002,** 285, (1), 85-94.

45. Spada, L. T.; Foote, C. S. *Journal of the American Chemical Society* **1980,** 102, (1), 391-393.

46. Eriksen, J.; Foote, C. S. *Journal of the American Chemical Society* **1980,** 102, (19), 6083-6088.

47. Rivaton, A. *Polymer Degradation and Stability* **1995,** 49, (1), 163-179.

48. Bellus, D., In *Advances in Photochemistry*, Noyes, W. A.; Hammond, G.; Pitts, J. N., Eds. Wiley-Interscience: New York, 1971.

49. McKellar, J. F.; Allen, N. S., *Photochemistry of man-made polymers*. Applied Science Publishers LTD: Essex, 1979.

50. Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Parkinson, B. A.; Malone, B.; Holler, E. R. *Journal of the American Chemical Society* **1991,** 113, 6274-6275.

51. Krusic, P. J.; Wasserman, E.; Keizer, P. N.; Morton, J. R.; Preston, K. F. *Science* **1991,** 254, (5035), 1183-1185.

52. Wood, J. M.; Kahr, B.; Hoke, S. H.; Dejarme, L.; Cooks, R. G.; Ben-Amotz, D. *Journal of the American Chemical Society* **1991,** 113, 5907-5908.

53. Borghi, R.; Lunazzi, L.; Placucci, G.; Cerioni, G.; Plumitallo, A. *J. Org. Chem.* **1996,** 61, (10), 3327-3331.

54. Seno, M.; Fukunaga, H.; Sato, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998,** 36, (16), 2905-2912.

55. Seno, M.; Maeda, M.; Sato, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000,** 38, (14), 2572-2578.

56. Dugan, L. L.; Gabrielsen, J. K.; Yu, S. P.; Lin, T.-S.; Choi, D. W. *Neurobiology of Disease* **1996,** 3, (2), 129-135.

57. Jipa, S.; Zaharescu, T.; Gigante, B.; Santos, C.; Setnescu, R.; Setnescu, T.; Dumitru, M.; Gorghiu, L. M.; Kappel, W.; Mihalcea, I. *Polymer Degradation and Stability* **2003,** 80, (2), 209-216.

58. Zeinalov, E. B.; Komehl, G. *Polymer Degradation and Stability* **2001,** 71, (2), 197-202.

59. Troitskii, B. B.; Troitskaya, L. S.; Dmitriev, A. A.; Yakhnov, A. S. *European Polymer Journal* **2000,** 36, (5), 1073-1084.

60. Troitskii, B. B.; Troitskaya, L. S.; Yakhnov, A. S.; Lopatin, M. A.; Novikova, M. A. *European Polymer Journal* **1997,** 33, (10-12), 1587-1590.

61. Prat, F.; Stackow, R.; Bernstein, R.; Qian, W.; Rubin, Y.; Foote, C. S. *J. Phys. Chem. A* **1999,** 103, (36), 7230-7235.

62. Bourdelande, José L.; Font, J.; González-Moreno, R. *Helvetica Chimica Acta* **2001,** 84, (11), 3488-3494.

63. Scharff, P.; Carta-Abelmann, L.; Siegmund, C.; Matyshevska, O. P.; Prylutska, S. V.; Koval, T. V.; Golub, A. A.; Yashchuk, V. M.; Kushnir, K. M.; Prylutskyy, Y. I. *Carbon* **2004,** 42, (5-6), 1199-1201.

64. Creegan, K. M.; Robbins, J. L.; Robbins, W. K.; Millar, J. M.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J.; Cox, D. M.; Smith, A. B.; McCauley, J. P.; Jones, D. R.; Gallagher, R. T. *Journal of the American Chemical Society* **1992,** 114, 1103.

65. Escobedo, J. O.; Frey, A. E.; Strongin, R. M. *Tetrahedron Letters* **2002,** 43, (35), 6117-6119.

66. Taylor, R.; Barrow, M. P.; Drewello, T. *Chemical Communications* **1998**, 2497-2498.

67. Taliani, C.; Ruani, G.; Zamboni, R.; Danieli, R.; Rossini, S.; Denisov, V. N.; Burlakov, V. M.; Negri, F.; Orlandi, G.; Zerbetto, F. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 220-222.

68. Juha, L.; Hamplova, V.; Kodymova, J.; Spalek, O. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 2437-2438.

69. Kroll, G. H.; Benning, P. J.; Chen, Y.; Ohno, T. R.; Weaver, J. H.; Chibante, L. P. F.; Smalley, R. E. *Chemical Physics Letters* **1991,** 181, (2-3), 112-116.

70. Ito, A.; Morikawa, T.; Takahashi, T. *Chemical Physics Letters* **1993,** 211, (4-5), 333-336.

71. Vassallo, A. M.; Pang, L. S. K.; Cole-Clarke, P. A.; Wilson, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1991,** 113, 7820-7821.

72. Taylor, R.; Penicaud, A.; Tower, N. J. *Chemical Physics Letters* **1998,** 295, (5-6), 481-486.

73. Sarkas, H. W.; Kwan, W.; Flom, S. R.; Merritt, C. D.; Kafafi, Z. H. *J. Phys. Chem.* **1996,** 100, (13), 5169-5171.

74. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992,** 258, (5087), 1474-1476.

75. Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J. *International Journal of Modern Physics B* **1994,** 8, (3), 237-274.

76. Kraabel, B.; McBranch, D.; Sariciftci, N. S.; Moses, D.; Heeger, A. J. *Physical Review B* **1994,** 50, (24), 18543.

77. Papadimitrakopoulos, F.; Konstadinidis, K.; Miller, M.; Opila, R.; Chandross, E. A.; Galvin, M. E. *Chemistry of Materials* **1994,** 6, 1563-1568.

78. Papadimitrakopoulos, F.; Yan, M.; Rothberg, L. J.; Katz, H. E.; Chandross, E. A.; Galvin, M. E. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994,** 256, 663-669.

79. Rothberg, L. J.; Yan, M.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Kwock, E. W.; Miller, T. M. *Synthetic Metals* **1996,** 80, (1), 41-58.

80. Yan, M.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Galvin, M. E.; Miller, T. M. *Physical Review Letters* **1994,** 73, (5), 744-747.

81. Antoniadis, H.; Rothberg, L. J.; Papadimitrakopoulos, F.; Yan, M.; Galvin, M. E.; Abkowitz, M. A. *Physical Review B* **1994,** 50, (20), 14911-14915.

82. Rispens, M. T.; Meetsma, A.; Rittberger, R.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. *Chemical Communications* **2003,** 17, 2116-2118.

83. *Données constructeurs de la société Atlas*.

84. Avram, M.; Mateescu, G. D., *Spectroscopie Infrarouge*. Editura Tehnica: Bucuresti, 1966.

85. Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G., *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press: San Diego, 1991.

86. Gardette, J. L., Caractérisation des polymères par spectrométrie optique, *Techniques de l'Ingénieur*, Analyses et Caractérisation, 1997, pp PE-3762.

87. Bonnichon, F.; Richard, C. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998,** 119, (1), 25-32.

88. Nogueira, A. F.; Montanari, I.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. *J. Phys. Chem. B* **2003,** 107, (7), 1567-1573.

89. Dmowski, W. *Journal of Fluorine Chemistry* **1986,** 32, 255-282.

90. Boswell, G. A. J.; Ripka, W. C.; Scribner, R. M.; Tullock, C. W. *Organic Reactions* **1974,** 21, 1-124.

91. Wang, C. L. J. *Organic Reactions* **1985,** 34, 319-400.

92. Heacock, J. F. *Journal of Applied Polymer Science* **1963,** 7, (6), 2319-2322.

93. Wilhelm, C.; Gardette, J.-L. *Journal of Applied Polymer Science* **1994,** 51, (8), 1411-1420.

94. March, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. Fourth ed.; John Wiley and Sons: New York, 1992; Vol. 1, p 1495.

95. Hiatt, R.; Mill, T.; Irwin, K. C.; Castleman, J. K. *The Journal of Organic Chemistry* **1968,** 33, (4), 1436-1441.

96. Commereuc, S.; Vaillant, D.; Philippart, J. L.; Lacoste, J.; Lemaire, J.; Carlsson, D. J. *Polymer Degradation and Stability* **1997,** 57, 175-182.

97. Rabek, J. F., *Photodegradation of polymers*. Springer: Berlin, 1996.

98. Mailhot, B.; Gardette, J.-L. *Macromolecules* **1992,** 25, 4119-4126.

99. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Wiley-Interscience: New York, 1988; Vol. 3.

100. Voss, K. F.; Foster, C. M.; Smilowitz, L.; Mihailovic, D.; Askari, S.; Srdanov, G.; Ni, Z.; Shi, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Physical Review B* **1991,** 43, (6), 5109–5118.

101. Zheng, M.; Bai, F.; Zhu, D. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998,** 116, (2), 143-145.

102. Rivaton, A.; Cambon, S.; Gardette, J.-L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2005,** 227, (3), 343-356.

103. Roex, H.; Adriaensens, P.; Vanderzande, D.; Gelan, J. *Macromolecules* **2003,** 36, (15), 5613-5622.

104. Rivaton, A.; Moreau, L.; Gardette, J.-L. *Polymer Degradation and Stability* **1997,** 58, (3), 321-332.

105. Delprat, P.; Duteurtre, X.; Gardette, J.-L. *Polymer Degradation and Stability* **1995,** 50, (1), 1-12.

106. Scoponi, M.; Pradella, F.; Kaczmarek, H.; Amadelli, R.; Carassiti, V. *Polymer* **1996,** 37, (6), 903-916.

107. Gardette, J.-L.; Mailhot, B.; Lemaire, J. *Polymer Degradation and Stability* **1995,** 48, (3), 457-470.

108. Lacoste, J.; Carlsson, D. J. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992,** 30, (3), 493-500.

109. Montanari, I.; Nogueira, A., F.; Nelson, J.; Durrant, J., R. ; Winder, C.; Loi, M. A.; Sariciftci, N. S.; Brabec, C. *Applied Physics Letters* **2002,** 81, (16), 3001-3003.

110. Winder, C.; Lungenschmied, C.; Matt, G.; Sariciftci, N. S.; Nogueira, A. F.; Montanari, I.; Durrant, J. R.; Arndt, C.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G. *Synthetic Metals* **2003,** 139, (3), 577-580.

111. Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J., *Les radicaux libres en chimie organique*. Masson: Paris, 1993.

112. Cox, D. M.; Behal, S.; Disko, M.; Gorun, S. M.; Greaney, M.; Hsu, C. S.; Kollin, E. B.; Millar, J.; Robbins, J.; Robbins, W.; Sherwood, R. D.; Tindall, P. J. *Journal of the American Chemical Society* **113,** 113, 2940-2944.

113. Yang, X.; vanDuren, J. K. J.; Janssen, R. A. J.; Michels, M. A. J.; Loos, J. *Macromolecules* **2004,** 37, (6), 2151-2158.

Annexe 1

LES SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES

La nature *donneur* ou *accepteur* est déterminée par rapport à l'électronégativité du matériau considéré. Ainsi, plus celui-ci est électronégatif, plus son caractère *accepteur* est affirmé car sa capacité d'attraction des électrons est plus grande. Ainsi, en adoptant la convention utilisée dans le cas des semi-conducteurs inorganiques, le matériau *accepteur* contient plus d'électrons dans son orbitale LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse) et est dit de type *n*. Inversement, un matériau organique *donneur* est de type *p*.[1]

Les semi-conducteurs organiques peuvent être caractérisés par un diagramme d'énergie où sont placés les différents niveaux énergétiques caractéristiques du matériau (Figure 89) :

- HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) désigne la plus haute orbitale moléculaire occupée à 0 K par les électrons des couches périphériques. L'énergie nécessaire pour extraire les électrons de cette couche est appelée énergie d'ionisation I_p.
- LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspond à la plus basse orbitale moléculaire inoccupée. A température ambiante, du fait de l'énergie thermique, la probabilité de présence des électrons est modifiée et, une partie d'entre eux occupe cette orbitale moléculaire. L'énergie nécessaire pour extraire les électrons de cette couche est appelée affinité électronique χ.
- La statistique de Fermi, permettant de calculer probabilité d'occupation d'un état d'énergie donné, donne la position du niveau de Fermi. En effet, elle fait intervenir une énergie particulière E_F pour laquelle la probabilité de présence est 0,5. A cette énergie correspond le niveau de Fermi, situé entre les niveaux HOMO et LUMO.
- Le travail de sortie W_F correspond à l'apport d'énergie nécessaire pour provoquer l'éjection des électrons de la molécule. Cette grandeur permet de placer le niveau de Fermi sur le diagramme. Elle est généralement exprimée par rapport à l'énergie du vide prise comme référence égale à zéro.
- Le gap optique E_g correspond à l'écart entre les niveaux HOMO et LUMO du matériau. Cette valeur représente ainsi l'énergie minimale $E=hc/\lambda$ que doivent posséder les photons pour qu'ils puissent rendre possible le saut énergétique entre les deux niveaux.

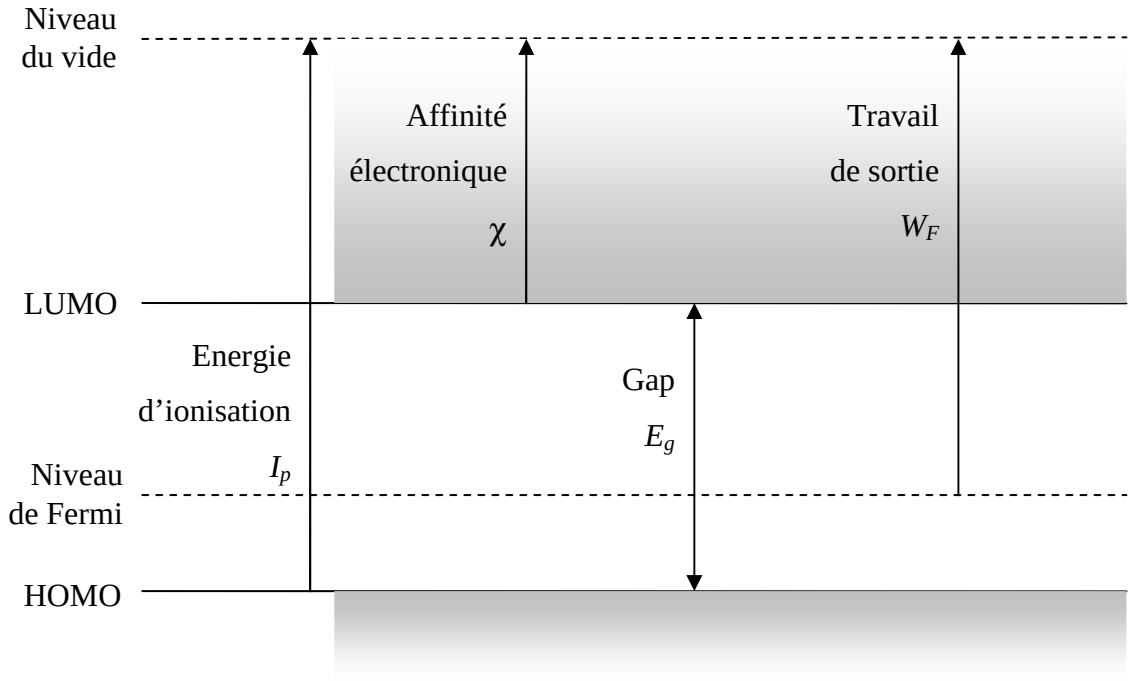


Figure 89 : Les niveaux énergétiques des matériaux organiques (Source Destruel et al.[1])

1) Fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques

Plusieurs processus physiques entrent en jeu entre le moment où la lumière pénètre dans le composant photovoltaïque et celui où les charges sont collectées aux électrodes. Le fonctionnement général peut être décrit par quatre étapes principales.

a) Absorption des photons – création des excitons

L'absorption de photons par le matériau semi-conducteur organique se traduit par un apport d'énergie aux électrons du niveau HOMO. Cette énergie permet à ces électrons de franchir la barrière énergétique E_g et d'atteindre le niveau LUMO. Ce phénomène entraîne la formation d'un *trou* qui reste lié à l'électron par interaction électrostatique. La paire électron-trou est alors appelée exciton. Dans les matériaux organiques, l'énergie liant ces charges est relativement importante et, à température ambiante, l'énergie thermique fournie n'est pas suffisante pour les dissocier. La présence d'un champ électrique local est donc nécessaire pour provoquer la séparation des charges. La durée de vie d'un exciton est de l'ordre de la

nanoseconde et donc, en l'absence de ce champ, l'électron rejoint le niveau HOMO en cédant son énergie de manière radiative (photoluminescence) ou non-radiative (chaleur).

b) Diffusion des excitons

Les excitons peuvent diffuser à travers le matériau sur une distance plus ou moins grande en fonction du matériau. Pour les matériaux organiques, celle-ci varie de 10 à 225 nm.[2, 3] La longueur de diffusion est un paramètre limitant la dissociation de l'exciton. En effet, c'est la probabilité de rejoindre une zone où le champ électrique est suffisant pour provoquer sa dissociation, avant recombinaison.

c) Dissociation des excitons

Les conditions de dissociation peuvent être exprimées à partir du diagramme énergétique des deux matériaux semi-conducteurs utilisés dans la cellule photovoltaïque. La Figure 90 représente une jonction entre un semi-conducteur organique *donneur* et un semi-conducteur organique *accepteur*. Les excitons créés du côté du matériau *donneur* possède une énergie égale à E_{ex} qui est inférieure à la différence entre l'énergie du LUMO et celle du HOMO d'une valeur égale à E_{lex} :

$$E_{ex} = E_{LUMO} - E_{HOMO} - E_{lex}$$

Après dissociation, la charge négative (l'électron) passe dans la bande LUMO du matériau *accepteur* alors que la charge positive (le trou) reste dans la bande HOMO du *donneur*. L'énergie de l'ensemble (électron + trou) dissocié est égale à la différence entre les niveaux énergétique de chaque charge, c'est-à-dire $I_{pD} - \chi_A$. Pour que la dissociation puisse se produire, elle ne doit pas consommer d'énergie, il faut donc que la condition suivante soit satisfaite $E_{ex} > I_{pD} - \chi_A$. Un raisonnement similaire pour les excitons générés du côté du matériau *accepteur* montre que la même condition est nécessaire à leur dissociation. Pour obtenir une dissociation efficace, il est fondamental de contrôler les niveaux énergétiques des matériaux afin d'associer des matériaux qui, théoriquement, pourraient donner de bons résultats.

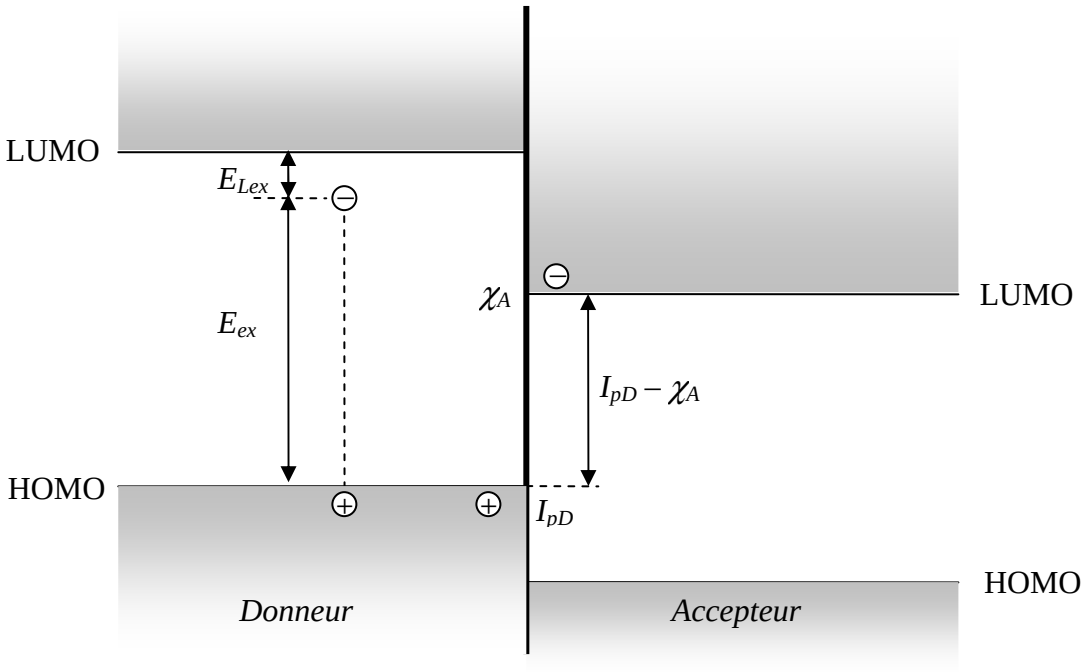


Figure 90 : Les conditions de dissociation des excitons (source : Destruel et al.[1])

d) Transport des charges jusqu'aux électrodes

La dernière étape de la conversion photovoltaïques est l'acheminement des charges positives et négatives jusqu'aux électrodes. Cette phase est régie par les propriétés de mobilité des charges des matériaux utilisés. En effet, pour que cette diffusion soit facilitée, des valeurs de mobilité de trous μ_h et d'électrons μ_e élevées sont nécessaires pour faciliter la diffusion des charges et donc éviter les recombinaisons avant l'arrivée aux électrodes. Les valeurs de mobilités publiées sont plusieurs ordres de grandeurs en dessous de celles qui caractérisent les semi-conducteurs inorganiques cristallin. Par exemple, la mobilité des trous μ_h dans les PPV[4, 5] est de l'ordre de 10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ alors qu'elle est de 450 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ dans le silicum monocristallin. De plus, elle est dépendante de nombreux paramètres telle que la température ou la tension appliquée. De manière générale, la capacité de transport d'un matériau est améliorée lorsque l'ordre moléculaire augmente ; elle dépend donc aussi des conditions de dépôt. La purification est de la même façon un facteur important, étant donné que les impuretés (l'oxygène par exemple) agissent comme des pièges et diminuent fortement la mobilité.[6]

2) Paramètres caractéristiques des cellules solaires organiques

La caractéristique *I(V)* (courant – tension) représente la variation de la densité de courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule photovoltaïque. Ce tracé, effectué dans l'obscurité et sous éclairement, permet d'accéder à de nombreux paramètres caractéristiques du composant.

Le courant de court circuit (I_{CC}) est le courant délivré à tension nulle. Il augmente généralement avec la densité de puissance d'illumination et dépend de la surface éclairée, de la longueur d'onde du rayonnement incident, de la mobilité des porteurs et de la température.

La tension de circuit ouvert (V_{CO}) est fixée par différents paramètres étroitement liés à la nature de la cellule.[1] Cette valeur est tirée de la caractéristique *I(V)* et correspond à la tension lorsque l'intensité est nulle.

Le facteur de forme (FF) rend compte de la qualité du dispositif PV par rapport à une courbe idéale où I_{CC} et V_{CO} sont égaux respectivement à Imax et Vmax. Il est déterminé par l'équation suivante :

$$FF = \frac{P_m}{I_{CC} \times V_{CO}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{CC} \times V_{CO}}$$

Avec : I_m et V_m = courant et tension du point de fonctionnement qui permet d'extraire le maximum de puissance (P_m) de la cellule

Plus la valeur de *FF* est grande, plus la caractéristique *I(V)* ressemble à celle d'une source idéale de courant tant que $V<V_{CO}$ et à une source idéale de tension pour $I>I_{CC}$.

Le rendement de conversion en puissance (η) est défini par le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule P_m, et la puissance lumineuse incidente P_{in} :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{CC} \times V_{CO} \times FF}{P_{in}}$$

3) Structure de type hétérojonction en volume

Il existe plusieurs types de cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques. Les plus connus sont :

- Les cellules solaire nanocristallines (cellules de Grätzel). Elles sont constituées d'un colorant assurant l'absorption de la lumière lui-même situé entre une couche de TiO_2 et une electrolyte, ces deux composants assurant le transport des charges.
- Les cellules solaires en « bicouche ». Cette structure consiste en la succession de deux couches de matériaux organiques (l'un de type *donneur*, l'autre de type *accepteur*) prises en sandwich entre deux électrodes. Il s'agit d'une jonction de type *donneur-accepteur*.
- Les cellules solaires « hétérojonction en volume ».

Une étape cruciale dans le développement de ces dispositifs organiques a été franchie en 1992 par S. Sariciftci et A.J. Heeger[7] avec le nouveau concept d'hétérojonction en volume, basé sur le mélange physique d'un accepteur d'électron comme le fullerène ou ses dérivés (A) et d'un donneur d'électron comme le MDMO-PPV ou les polythiophènes (D).

Son avantage peut brièvement être décrit comme suit : le courant généré après absorption des photons est le résultat de la séparation des paires électron-trou photo-produites en tout point du matériau actif, avant que la recombinaison puisse avoir lieu. En effet, le transfert de charge photo-induit (plus court que 100 femtosecondes) est trois ordres de grandeur plus court qu'une désexcitation radiative ou non radiative[8]. Par ailleurs, la probabilité de transfert donneur-accepteur est de l'ordre de l'unité. Cependant, ce transfert de charges n'est possible que si les domaines donneur et accepteur sont très proches : de l'ordre de la longueur de diffusion de l'exciton (20 nm environ). Ainsi en augmentant la surface de l'interface donneur-accepteur dans la couche active, la séparation de charges est favorisée par rapport à une structure simplement en bi-couche (dont l'épaisseur active est limitée à la longueur de diffusion des excitons).

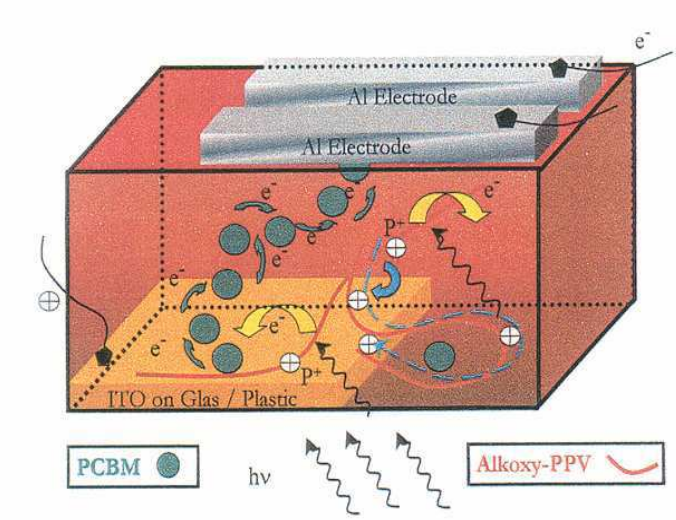


Figure 91 : Photogénération des charges dans une hétérojontion en volume (source: Sariciftci et al.[1])

Ces cellules sont constituées d'un empilement de couches minces sur verre ou sur plastique (Figure 92) :

- ITO : oxyde semi-conducteur de trous (commercial)
- PEDOT:PSS : couche déposée (80 nm) à la tournette qui favorise la collection des trous et lisse la surface de l'ITO
- Couche active organique déposée à la tournette (100 nm): mélange en réseaux interpénétrés de polymère conjugué donneur (ex : MDMO-PPV) et d'un accepteur (ex : C_{60} fonctionnalisé : PCBM) déposé à la tournette
- LiF/Al : électrode collectrice d'électrons déposée par évaporation sous vide (70 nm)

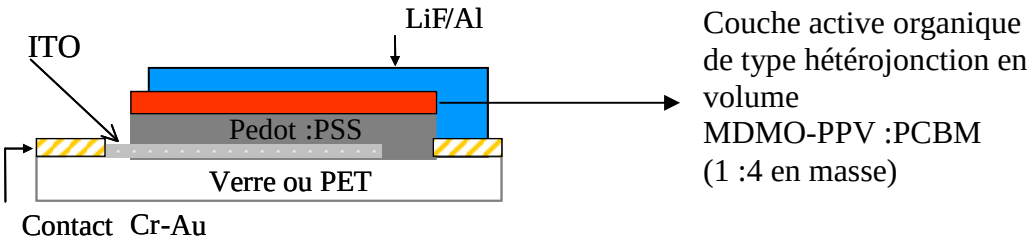
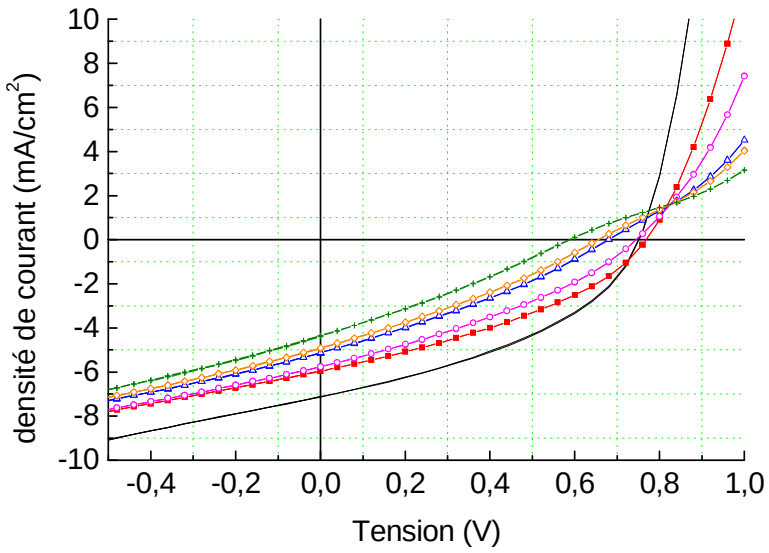


Figure 92 : Structures d'une cellule photovoltaïque de type hétérojonction en volume

Des études réalisées au CEA/L2C ont montré la diminution de moitié du rendement d'une cellule en réseaux interpénétrés (MDMO-PPV :PCBM) au bout d'une centaine d'heures, sous éclairement continu (AM 1.5, 80 W/m^2) et en atmosphère contrôlée (Figure 93).



Temps en heure	Rendement %
0	2.7
45	2.1
65	1.8
93	1.35
101	1.2
125	0.95

Figure 93 : caractéristique courant – tension ou I(V) d'une cellule solaire organique pour différentes durées d'éclairement (AM 1.5, 80 W/m^2) (Source CEA-2003)

Ces études sont réalisées à l'échelle macroscopique et aujourd'hui, les mécanismes de photodégradation des PPV et polyalkylthiophène (P3AT) demeurent encore mal compris. Par ailleurs, la dégradation des interfaces mises en jeu dans le dispositif en fonction de la durée d'éclairement en atmosphère inerte ou environnementale est très mal connue.

Dans le but d'améliorer la durée de vie de ces composants électroniques organiques, il semble nécessaire d'une part, d'élucider les mécanismes de vieillissement photochimique et thermochimique des MDMO-PPV et P3HT, et d'autre part de relier la dégradation physico-chimique du dispositif (matériaux et interfaces) aux caractéristiques photovoltaïques sous éclairement solaire (courant de court-circuit I_{SC}, tension de circuit ouvert V_{OC} et facteur de forme FF).

Annexe 2

LES REACTIONS RADICALAIRES

Les radicaux libres jouent un rôle essentiel dans les réactions de photo-oxydation des matériaux polymères. Ainsi, connaître les facteurs gouvernant la réactivité de ces espèces apparaît dès lors comme indispensable, en vue d'interpréter certaines observations expérimentales.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de faire un bref rappel de quelques lois générales issues de travaux effectués sur la réactivité des radicaux libres. Nous nous focaliserons sur la réaction d'arrachement d'hydrogène par un radical, étape primaire entraînant le processus de photo-oxydation des matériaux polymères.

La réactivité d'un radical est gouvernée par un certain nombre de facteurs. Ces facteurs peuvent être classés en deux grands sous-groupes : les facteurs énergétiques et les facteurs structuraux. Ces deux groupes sont interdépendants étant donné qu'une modification structurale engendre généralement des variations au niveau énergétique, et inversement.

1) Le contrôle enthalpique.

La réactivité d'un radical libre dans une réaction est mesurée par la constante de vitesse *k*. On relie *k* à l'énergie d'activation E_a (reliée à l'enthalpie d'activation ΔH^*) et au facteur *A* (relié à l'entropie d'activation ΔS^*) par la relation d'Arrhénius :

$$k = A \cdot \exp^{-E_a/RT} \qquad \text{avec : } A = Cste \cdot \exp^{\Delta S^*/R} \qquad R = Cste \text{ des gaz parfaits}$$

$$E_a = \Delta H^* \qquad T = Température \text{ en } K$$

Le facteur *A* conserve généralement à peu près la même valeur pour des réactions de même type. La vitesse de réaction est donc peu influencée par ce paramètre. Le contrôle enthalpique relie donc l'enthalpie de la réaction ΔH à l'enthalpie d'activation ΔH^* et donc à la constante de vitesse de réaction *k*, si l'on considère que l'entropie d'activation ΔS^* varie peu. Un des facteurs déterminant est donc l'énergie des liaisons formées et rompues.

Des travaux montrent que, dans le cas d'un transfert d'hydrogène sur un radical méthyle (Me•) à partir de différents composés R – H, l'énergie d'activation décroît lorsque l'exothermicité augmente, c'est-à-dire lorsque l'énergie de dissociation de la liaison R – H diminue [*Bond Dissociation Energy* - BDE (R – H)]. Les énergies de dissociation sont aussi un moyen de rendre compte de la stabilité d'un radical formé. En reprenant le cas du radical

méthyle, l'énergie de stabilisation peut être décrite par la différence BDE (Me – H) – BDE(R – H). Plus cette valeur est élevée, plus le radical est stable. Ainsi, plus l'énergie de liaison est faible, plus le radical est stable et la réaction exothermique.

Par conséquent, plus l'enthalpie de la réaction est favorable, plus l'enthalpie d'activation a des chances d'être faible ou, exprimé autrement, plus le radical attaquant est instable et le radical résultant stable et plus l'enthalpie d'activation sera faible.

Ainsi, Le Tableau 8 illustre bien les propos évoqués précédemment. En effet, la constante de vitesse de transfert d'hydrogène sur un radical Ph• est d'autant plus grande que la liaison rompue est faible, et donc l'exothermicité de la réaction est grande. De la même façon, le Tableau 9 montre que la constante de vitesse de transfert d'hydrogène de l'hydrure de tributylétain vis-à-vis de différents radicaux croît avec l'énergie de la liaison formée et donc avec l'exothermicité de la réaction.

$Ph^{\bullet} + RH \longrightarrow Ph-H + R^{\bullet}$			
RH	aliphatique primaire	aliphatique secondaire	aliphatique tertiaire
$k \times 10^5$ ($M^{-1}s^{-1}$)	0,35	3,3	16,0
BDE ($kcal.mol^{-1}$)	98	95	91
ΔH ($kcal.mol^{-1}$)	-13	-16	-20

Tableau 8 : Constantes de vitesse absolue de transfert d'hydrogène par le radical Ph• à 45°C[9]

$R^{\bullet} + n\text{-}Bu_3Sn-H \longrightarrow R-H + n\text{-}Bu_3Sn^{\bullet}$			
R•	k (25°C) ($M^{-1}s^{-1}$)	BDE (R – H) ($kcal.mol^{-1}$)	ΔH ($kcal.mol^{-1}$)
Me•	10×10^6	104	-30
Et•	$2,3 \times 10^6$	98	-24
i-Pr•	$1,5 \times 10^6$	95	-21

Tableau 9 : Constantes de vitesse absolue de divers radicaux vis-à-vis de *n-Bu$_3$-Sn – H*[9]

Ces différents résultats mettent en évidence la différence de réactivité des radicaux par rapport à des substrats primaires, secondaire ou tertiaires. La stabilité du radical formé explique les réactivités observées.

La relation entre l'énergie d'activation et les forces de liaisons, dans le cas d'une réaction de transfert d'hydrogène, peut être décrite par l'équation d'Evans et Polanyi[9] :

$\Sigma\bullet + H-R \rightarrow \Sigma-H + R\bullet$

$$E_a = \alpha \cdot [BDE(R-H) + \beta]$$

Le coefficient α, toujours inférieur à 1, est caractéristique du radical attaquant et décroît d'autant plus que l'enthalpie de réaction est favorable. Une valeur proche de l'unité indique que la structure de l'état de transition est proche de celle des produits. C'est le cas des réactions endothermiques, domaine où cette relation s'applique le mieux. En revanche dans le cas de réactions exothermiques, lorsque les états de transition sont proches des réactifs, d'autres paramètres, tels que l'effet polaire, interviennent. L'équation d'Evans et Polanyi montre, dans ce cas, ses limites.

2) Les effets polaires

L'état de transition d'un matériau peut être décrit par plusieurs formes limites, dont les formes chargées. Plus celles-ci seront d'énergie voisine, plus l'énergie du système sera abaissée.[9]

Précédemment, il a été noté que dans le cas de réaction endothermique, la structure de l'état de transition était proche de celle des produits finaux, la réactivité dépendra alors principalement de la stabilité du radical chargé et donc de l'enthalpie de réaction. Dans le cas, d'une réaction exothermique, l'état de transition ressemble aux réactants. Si un développement de charges partielles peut avoir lieu, la réactivité du système est accrue. Cet accroissement augmente avec le poids de la forme chargée. Le poids dépend de la nature du radical, de celle du substrat ainsi que de leurs substituants.

A titre d'exemple, le tableau montre les différences de réactivité entre différents radicaux sur différents substrats dans le cas d'une réaction d'arrachement d'hydrogène de type :

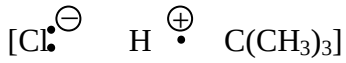
$X\bullet + H-\Sigma \rightarrow X-H + \Sigma\bullet$

	X•	H – Σ	ΔH	E_a
Cas n°1	Cl•	H – $C(CH_3)_3$	-9	0,2
Cas n°2	Cl•	H – CCl_3	-8	6,5
Cas n°3	•CH_3	H – $C(CH_3)_3$	-10	8,1
Cas n°4	•CH_3	H – CCl_3	-9	5,8

Tableau 10 : Enthalpies de réaction et énergies d'activation (kcal.mol^{-1})

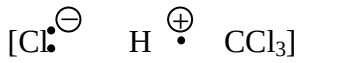
En prêtant attention aux différentes valeurs fournies par ce tableau, il est a noté que, dans les quatre cas, l'enthalpie de réaction est à peu près la même. Les différences observées dans les énergies d'activation ne sont donc pas d'origine enthalpique. Les différences observées sont généralement expliquées en faisant intervenir les effets polaires dans les états de transition.

L'état de transition de la réaction du radical Cl• avec H – $C(CH_3)_3$ peut être schématisé de la manière suivante :



Du fait du caractère électrophile du radical Cl• et nucléophile du substrat H – $C(CH_3)_3$, le développement de charges partielles dans l'état de transition est favorisé. Le poids de la forme chargée étant important, l'énergie d'activation est abaissée et la réactivité est donc accrue.

En revanche dans le cas n°2, correspondant à la réaction du radical Cl• avec H – CCl_3, le substrat est électrophile. Il en résulte que la forme polarisée est peu importante :



Cette forme polarisée contribue peu à la structure électronique de l'état de transition et, par conséquent, en abaisse peu l'énergie.

Dans le cas du transfert d'hydrogène du substrat H – CCl_3, électrophile, vers le radical •CH_3, nucléophile, la situation est l'inverse de la précédente : la charge négative est délocalisée sur le substrat. La forme polaire stabilise l'état de transition et explique le fait que le radical transfère plus facilement l'hydrogène de H – CCl_3 que de H – $C(CH_3)_3$.

Les effets polaires induisent donc des régiosélectivités intéressantes dans le cas des réactions de transfert d'hydrogène. En effet, le site d'attaque préférentiel sur un même substrat va dépendre de la nature des radicaux. Dans le cas d'un ester (Schéma 29), un radical

CH_3O•, électrophile, va avoir tendance à transférer l'hydrogène porté par le carbone en α de l'oxygène ; alors qu'un radical CH_3•, nucléophile, va lui transférer préférentiellement l'hydrogène en α du groupement C=O. Il est à noter que les BDE des liaisons en question ont à peu près la même valeur (entre 95 et 92 kcal.mol^{-1})[9].

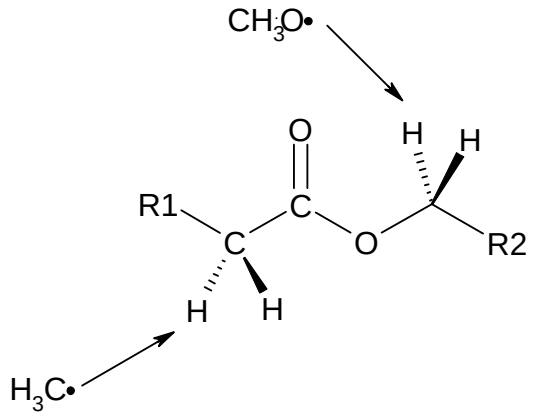


Schéma 29 : Sites d'attaques préférentiels de différents radicaux sur un ester[9]

Il ressort de toutes les études menées sur les réactions radicalaires que la réactivité d'un radical dépend de nombreux facteurs qui peuvent, dans certains cas, être antagonistes et le résultat peu être difficile à prévoir. Une approche plus quantitative, faisant appel à la théorie quantique et aux interactions orbitalaires, peut être envisagée.

3) Analyse orbitalaire

Les interactions possibles entre un radical (R) et un substrat (S) peuvent être représentées par un diagramme d'énergie simplifié (Figure 94). Le radical possède, en plus des orbitales moléculaires occupées OMO (*Occupied Molecular Orbital*) et des orbitales moléculaires inoccupées UMO (*Unoccupied Molecular Orbital*), une orbitale moléculaire monooccupée la SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital*). Le schéma résume les différentes interactions qui peuvent se produire entre ces différentes orbitales moléculaires.

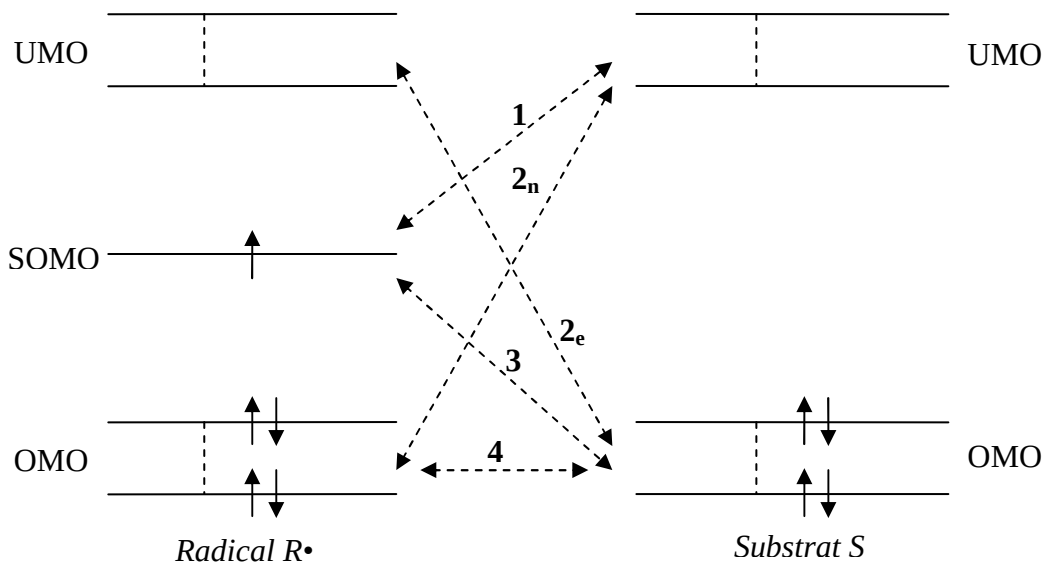


Figure 94 : Différentes interactions orbitalaires possibles entre un radical R• et un substrat S

Lors d'une réaction entre un radical et un substrat, le caractère électrophile, nucléophile ou neutre d'un radical dépend de l'importance relative des différentes interactions pouvant se produire entre les orbitales moléculaires des deux espèces. Trois types d'interactions peuvent être proposées :

- Les interactions nucléophiles (**2_n**) entre les OMO du radical R• et les UMO du substrat S.
- Les interactions électrophiles (**2_e**) entre les UMO du radical R• et les OMO du substrat S.
- Les interactions répulsives (**4**) entre les OMO du radical R• et du substrat S.

La contribution de la SOMO dans les différents cas doit être étudiée plus en détail. Les interactions (**1**) entre la SOMO du radical et les UMO du substrat présentent clairement un caractère nucléophile. En revanche, les interactions (**3**) SOMO ↔ OMO, dans lesquelles 3 électrons sont mis en jeu, sont plus complexes car elles contribuent à la fois au caractère électrophile (interaction avec la partie « inoccupée » de la SOMO) et au caractère répulsif (interaction avec la partie « occupée » de la SOMO).

Les effets énergétiques associés aux interactions orbitalaires correspondent aux énergies de stabilisation, et sont donc représentatif de la réactivité. Dans le cas des interactions électrophiles, ils sont inversement proportionnels à la différence d'énergie entre les orbitales

en interaction et augmentent donc quand celle-ci diminue. Dans le cas des interactions répulsives, les effets énergétiques associés diminuent avec l'énergie moyenne des orbitales.

Comme la nature des substituants, donneur ou attracteur, augmente ou diminue l'énergie des orbitales moléculaire, les interactions sont favorisées ou défavorisées en fonction des substitutions du radical et du substrat.

- Interactions nucléophiles. Elles sont favorisées par des substituants donneurs portés par le radical R• et par des substituants attracteurs sur le substrat S. Inversement, Des substituants attracteurs sur le radical et donneurs sur le substrat défavorisent ce type d'interactions.
- Interactions électrophiles. A l'inverse des interactions nucléophiles, elles sont favorisées par des substituants attracteurs portés par le radical et par des substituant donneurs portés par le substrat. Des groupements donneurs sur R• et attracteurs sur S, défavorisent ce genre d'interactions.
- Interactions répulsives. Elles sont diminuées par des substituants accepteurs et augmentées par des substituants donneurs.

D'après le mécanisme standard d'oxydation en chaîne, au cours des vieillissement thermique et photochimique, les principaux radicaux intervenant dans la propagation de la réaction d'oxydation sont des radicaux HO•, RO• et RO_2• ; ils possèdent tous trois un caractère électrophile.[10] Or un radical électrophile réagira préférentiellement avec un hydrogène en α d'un groupement donneur (éther, amine).

Ainsi, sous réserve que ces radicaux possèdent une mobilité suffisante dans les matériaux étudiés, ces règles générales pourront servir de base à cette étude.

REFERENCES

1. Destruel, P.; Seguy, I. *Techniques de l'Ingénieur* **2004,** RE-25, 1-11.

2. Bulovic, V.; Forrest, S. R. *Chemical Physics Letters* **1995,** 238, (1-3), 88-92.

3. Beierlein, T. A.; Ruhstaller, B.; Gundlach, D. J.; Riel, H.; Karg, S.; Rost, C.; Rie, W. *Synthetic Metals* **2003,** 138, (1-2), 213-221.

4. Lebedev, E.; Dittrich, T.; Petrova-Koch, V.; Karg, S.; Brutting, W. *Applied Physics Letters* **1997,** 71, (18), 2686-2688.

5. Vissenberg, M. C. J. M.; Blom, P. W. M. *Synthetic Metals* **1999,** 102, (1-3), 1053-1054.

6. Jurchescu, O. D.; Baas, J.; Palstra, T. T. M. *Applied Physics Letters* **2004,** 84, (16), 3061-3063.

7. Sariciftci, N. S.; Smilowitz, L.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Science* **1992,** 258, (5087), 1474-1476.

8. Brabec, C. J.; Zerza, G.; Cerullo, G.; De Silvestri, S.; Luzzati, S.; Hummelen, J. C.; Sariciftci, S. *Chemical Physics Letters* **2001,** 340, (3-4), 232-236.

9. Fossey, J.; Lefort, D.; Sorba, J., *Les radicaux libres en chimie organique*. Masson: Paris, 1993.

10. Minisci, J.; Citterio, A. *Advances in Free Radical Chemistry* **1980,** 6, (85).