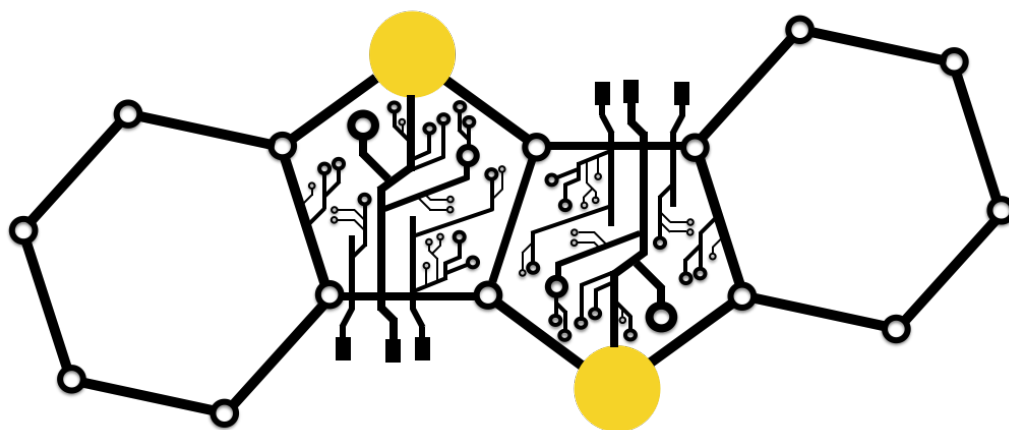

Conception, synthèse et caractérisation
de semi-conducteurs moléculaires
à dimensionnalité élevée



Audrey RICHARD

Travail présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Docteur en Sciences**

Sous la direction du
Professeur Yves Geerts
Laboratoire de Chimie des Polymères

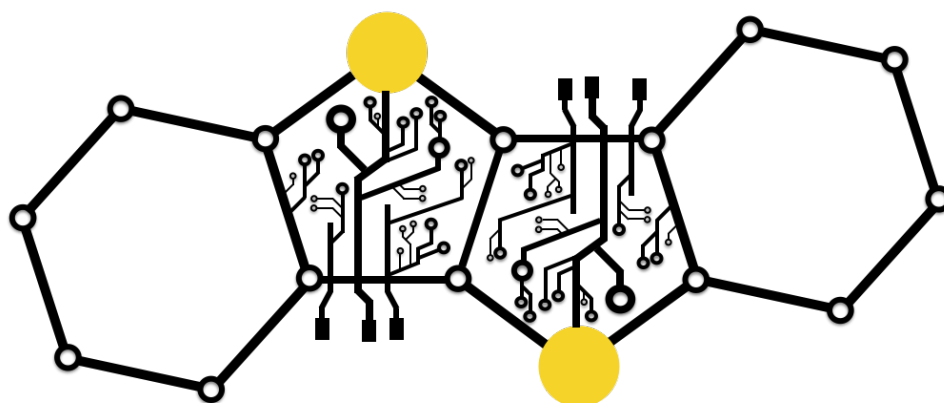
2017

UNIVERSITÉ LIBRE DE BRUXELLES

FACULTÉ DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie des Polymères

Conception, synthèse et caractérisation
de semi-conducteurs moléculaires
à dimensionnalité élevée



Thèse de doctorat soutenue le
26 juin et le 25 août 2017 par
Audrey RICHARD en vue de
l'obtention du diplôme de
Docteur en Sciences de
l'Université libre de Bruxelles

F.R.I.A. - FNRS

Directeur de thèse :

Pr. **Yves Geerts**

Membres du jury de thèse :

Pr. **Michel Luhmer** (président)

Pr. **Gwilherm Evano** (secrétaire)

Pr. **Ivan Jabin**

Pr. **Claude Niebel**

Pr. **Roberto Lazzaroni**

Table des matières

I	Introduction	1
1	Essor de l'électronique	3
2	Nouvelle ère de l'électronique	6
2.1	Les plastiques sont aussi conducteurs	6
2.2	Semi-conducteurs organiques versus inorganiques	10
2.3	Diversité des semi-conducteurs organiques	11
3	Transport de charges	17
3.1	Mobilité des charges	17
3.2	Mécanisme de transport de charges	17
3.2.1	Modèle de sauts	18
3.2.2	Modèle de bandes	22
3.2.3	Au-delà du modèle de bandes	23
3.3	Facteurs influençant la mobilité	26
3.3.1	Impuretés	26
3.3.2	Défauts	27
3.3.3	Polymorphisme	28
3.3.4	Densité de charges	28
3.3.5	Champ électrique	29
3.3.6	Température	29
3.3.7	Pression	30
3.4	Mesure de la mobilité des charges	31
3.4.1	Transistor à effet de champ (FET)	31
3.4.2	Mesure à temps de vol (TOF)	37
3.4.3	Courant à charges spatiales limitées (SCLC)	39
3.4.4	Effet Hall	41
3.4.5	Conductivité micro-onde résolue dans le temps (TRMC)	42
3.4.6	Comparaison critique des méthodes de mesure de la mobilité des charges	45

4	Design moléculaire	47
4.1	Dimensionnalité du transport de charges	47
4.2	Arrangement supramoléculaire	48
4.3	Anisotropie	51
4.3.1	Définition	51
4.3.2	Notions de cristallographie	51
4.3.3	Mobilité des charges, une propriété anisotrope	53
4.4	Ingénierie cristalline	58
4.4.1	Hétéroatomes	58
4.4.2	Encombrement stérique	61
4.4.3	Isomères	62
4.4.4	Influence des chaînes alkyles	67
4.4.5	Isotropie	68
5	Thiénoacènes	76
5.1	[1]Benzothiéno[3,2-b]benzothiophène	78
5.1.1	Un bref historique	78
5.1.2	Synthèse	79
5.1.3	Fonctionnalisation du BTBT	80
5.1.4	Dimérisation du BTBT	86
6	Objectifs	88
7	Stratégie	90
II	Synthèse	93
1	Synthèse des précurseurs	95
1.1	Synthèse du BTBT 10a	96
1.2	Synthèse du diiodoBTBT 63	98
1.3	Synthèse du dibromoBTBT 97	99
2	Synthèse des composés cibles	101
2.1	Synthèse des dérivés du BTBT 10b,c	101
2.2	Synthèse des dérivés du 2,7-diphénylBTBT 39b-d	103
2.3	Synthèse des dérivés du 2,7-di(thiophène-2-yl)BTBT 95a-e	114
2.4	Synthèse des dérivés du 2,7-di([2,2'-bithiophène]-5-yl)BTBT 96a-c	124
2.5	Synthèse des dérivés du 2,2'-Bi[1]benzothiéno[3,2-b]benzothiophène 88b-c	128
3	Conclusion	146

III	Méthodes	151
1	Méthodes de purification	153
1.1	Rappel du libre parcours moyen	153
1.2	Sublimation sur doigt froid	154
1.3	Sublimation tube	155
2	Méthodes de caractérisation	159
2.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	159
2.2	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	160
2.3	Diffraction des rayons X (DRX)	164
2.3.1	Diffraction spéculaire	167
2.4	Spectrométrie photoélectronique dans l'air (PESA)	169
3	Méthodes d'obtention de monocristaux	170
3.1	À partir d'une solution	170
3.2	Par dépôt physique en phase vapeur	172
IV	Propriétés physiques	175
1	Propriétés thermiques	177
1.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	177
1.2	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	182
2	Structures	194
2.1	Structures cristallines	194
2.2	Diffraction des rayons X (DRX)	204
2.3	Surface d'Hirshfeld	216
2.4	Le potentiel d'ionisation	225
3	Calculs de chimie quantique	228
4	Conclusions	231
V	Études préliminaires des propriétés de transport	237
1	Fabrication des transistors	239
1.1	Géométrie BC/BG	240
1.2	Traitements de surface	240
1.2.1	Lavage d'un transistor	240
1.2.2	Monocouches auto-assemblées (SAM)	240

1.3	Dépôt du semi-conducteur	244
1.3.1	Monocristaux	244
2	Mobilité des charges au sein de monocristaux	246
2.1	Mobilité des charges au sein du composé 39b	247
2.2	Mobilité du 39a	253
2.3	Mobilité des charges au sein du composé 95a	255
3	Conclusions	259
VI	Conclusions générales et perspectives	261
VII	Partie Expérimentale	269
1	General	271
2	Experimental Procedures	273
2.1	[1]Benzothieno[3,2- <i>b</i>]benzothiophene (10a)	273
2.2	2,7-DiiodoBTBT 63	273
2.3	2,7-DibromoBTBT 97	275
2.4	2,7-Di- <i>tert</i> -butylBTBT 10b	276
2.5	2,7-Bis(2-methylnonan-2-yl)BTBT 10c	277
2.6	2,7-Bis(4-(<i>tert</i> -butyl)phenyl)BTBT 39b	278
2.7	2,7-Bis(4-(2-methylnonan-2-yl)phenyl)BTBT 39c	279
2.8	2,7-Bis(4-octylphenyl)BTBT 39d	282
2.9	2,7-Di(thiophen-2-yl)BTBT 95a	283
2.10	2,7-Bis(5-(<i>tert</i> -butyl)thiophen-2-yl)BTBT 95b	283
2.11	2,7-Bis(5-(2-methylnonan-2-yl)thiophen-2-yl)BTBT 95c	285
2.12	2,7-Bis(5-octylthiophen-2-yl)BTBT 95d	286
2.13	2,7-Bis(5-methylthiophen-2-yl)BTBT 95e	288
2.14	2,7-Di([2,2'-bithiophen]-5-yl)BTBT 96a	288
2.15	2,7-Bis(5'-(<i>tert</i> -butyl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)BTBT 96b	289
2.16	2,7-Bis(5'-(2-methylnonan-2-yl)-[2,2'-bithiophen]-5-yl)BTBT 96c	290
2.17	7,7'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-biBTBT 88b	292
2.18	7,7'-Bis(2-methylnonan-2-yl)-2,2'-biBTBT 88c	295
2.19	4,9-Dibromo-2,7-di- <i>tert</i> -butylBTBT 139	297
2.20	2-BromoBTBT 91	298
	Bibliographie	301