

Thèse de Doctorat

Dalila KHLAIFIA

Mémoire présenté en vue de l'obtention du

grade de Docteur de l'Université de Nantes et de l'Université de Monastir

École doctorale : Molécules, Matières et Matériaux en Pays de la Loire

Discipline : Sciences des matériaux

Spécialité : Physique

Unité de recherche : Faculté des sciences de Monastir, Université de Monastir, Tunisie

Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes

Soutenue le (19/10/2016)

Conception, modélisation et nanostructuration de nouveaux dérivés du P3HT et composites pour la photoconversion

JURY

Rapporteurs :

Larbi SFAXI, Professeur, Université de Sousse, Tunisie (Président de Jury)

Renaud DEMADRILLE, Ingénieur-chercheur, HDR, CEA-INAC, Grenoble

Invité(s) :

Chris EWELS, Directeur de Recherche, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Eric FAULQUES, Directeur de Recherche, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Directeur de Thèse : Kamel ALIMI, Professeur, Faculté des Sciences, Université de Monastir, Tunisie

Directeur de Thèse : Jean-Luc DUVAIL, Professeur, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nantes

”سأحيا كما تشتهي لغتي أن أكون ... سأحيا بقوة هذا التحدي“

”محمود درويش“

Remerciements

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'unité de recherche Matériaux Nouveaux et Dispositifs Electroniques Organiques (UR11ES5) à l'université de Monastir en Tunisie et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) à l'université de Nantes en France. La collaboration entre les deux équipes m'a permis de mener ce travail à son terme.

Je souhaite naturellement commencer par remercier les membres de mon jury de thèse. Je remercie donc Messieurs **Larbi SFAXI** (professeur à l'Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de Hammam Sousse) et **Renaud DEMADRILLE** (Ingénieur-chercheur au CEA à Grenoble au sein de l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC)) pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et de juger ce travail ainsi que **Chris EWELS** (directeur de Recherche CNRS à Nantes au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)) et **Eric FAULQUES**, (directeur de Recherche CNRS à Nantes au sein de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)) pour avoir accepté d'être membre de jury.

Ensuite, je tiens à remercier mes directeurs de thèse **Kamel ALIMI** et **Jean-Luc DUVAIL** pour m'avoir donné l'opportunité de relever ce défi. J'espère que vous ne regrettez pas votre décision. Ces trois années ont été plus qu'enrichissantes et, avec le recul, elles m'auraient apportées ce que j'étais venu chercher. **Mr Kamel**, merci de m'avoir montré la nécessité de toujours voir les choses sous un angle différent. **Jean Luc**, merci pour nos discussions scientifiques et ta disponibilité malgré ta charge de travail d'enseignement. Merci à vous deux pour votre soutien et de me donner un coup de pouce lors de mes petits moments de faiblesse.

Pour rester dans la lignée de l'encadrement, un grand merci à **Chris EWELS** pour ses nombreuses interventions pointilleuses dans cette thèse ainsi que pour sa disponibilité et ses conseils. Merci à lui pour la bonne dose d'énergie qu'il a su me donner au cours des *groupmeetings*. Je tiens à remercier **Eric FAULQUES** tant pour sa disponibilité, ses discussions ainsi que ses interventions lors de la rédaction de ce manuscrit. Je remercie également **Florian MASSUYEAU** pour les discussions et son aide dans les caractérisations optiques ainsi que dans certains aspects de modélisation.

Je ne peux bien sur pas omettre de remercier **Jany WERY**, avec qui j'ai passé mon premier séjour à l'IMN. Merci à **Jany** pour son accueil, son expérience et sa bonne humeur. Je voudrais également remercier plusieurs personnes qui m'ont aidé au cours de ces 3 ans, à savoir, **Mourad CHEMEK** (pour son aide et son soutien), **Ali MABROUK** et **Sahbi AYACHI** (pour leur aide et leurs conseils), **Alexandre GARREAU** (pour son aide dans les synthèses), **Anthony DESERT** (pour son aide pour les synthèses et les caractérisations expérimentales et pour ses qualités humaines), **Pierre-Emmanuel Petit** (pour son aide en diffraction de rayons X), **Eric Gautron** et **Nicolas Gautier** (pour leur aide en microscopie à transmission), **Nicolas Stephan** (pour les études par MEB), **Jean-Yves**

MEVELLEC (pour son aide pendant la réalisation des mesures en spectroscopies Raman et micro-photoluminescence), **Bernard HUMBERT** (pour les discussions), **Françoise LARY** (pour son aide et sa bonne humeur).

J'ai notamment pu rencontrer de nouvelles personnes qui sont vite devenues au-delà du statut des collègues, des amis. Je remercie **Faten ABBASSI, Walid TAWALI, Saber GHOMRASNI, Tarek MESTIRI, Najah BOUZAYEN** et **Wided ELOUED** pour les bons moments qu'on a passés ensemble au sein de l'unité MNDEO ainsi que pour les discussions. Ce fut un réel plaisir de vous rencontrer. Plus à l'extérieur, une forte pensée à mes meilleures amies **Raja, Amel** et **Abir** pour les folies bienfaitantes, les rires, les sorties, leur énergie positive et leur motivation. Merci pour votre amitié les filles et bon courage à vous.

Bien évidemment, je remercie toute ma famille qui m'a toujours suivie et soutenue quelques soient mes idées et mes choix. Je pense à mes frères **Badii, Enori, Enjouba, Hadhoud** et **Farid**, ma sœur, **Na3oum** et surtout mes vieux à moi, mes parents, **Abdejelil** et **Aicha**. Je sais que je pourrais toujours compter sur vous et je peux voir la chance que j'ai de vous avoir. Une mention très particulière est décernée à mon frère **Ali**. Je ne sais pas comment te remercier pour tout ce que tu m'as apporté, tu es toujours là au besoin. Je te rends grâce cher frère pour tout ce que tu m'offres.



- Table de matières -



Acronymes	13
Introduction générale	17
CHAPITRE 1: Etat de l'art	
Introduction	24
I. Les polymères π-conjugués.....	25
I.1. Physique des polymères π -conjugués	25
I.1.a. Notions générales.....	25
I.1.b. Transfert de charges dans les polymères π -conjugués.....	28
I.2. Les poly(alkylthiophènes) (PAT)	30
I.3. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)	32
I.4. Cellules photovoltaïques organiques.....	36
I.4.a. La structure Schottky.....	37
I.4.b. La structure à hétérojonction bicouche.....	37
I.4.c. Les structures à hétérojonction en volume (HJV).....	38
II. Les nanostructures de carbone	42
II.1. Les nanotubes de carbone	44
II.1.a. Notions générales sur les nanotubes de carbone.....	44
II.1.b. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone	46
II.2. Le fullerène et ses dérivés	48
III. Les nanostructures 1D à base de polymères π-conjugués: mise en forme par stratégie hard template, propriétés et applications	50
III.1. Stratégie hard template et membranes nanoporeuses	51
III.2. Propriétés et applications des nanofils et nanotubes de polymères π -conjugués	53
IV. Modélisation moléculaire: méthodes et formalismes théoriques	57
IV.1. Méthodes de calcul utilisées au cours de cette thèse	58
IV.1.a. La théorie fonctionnelle de la densité: principe et approximations.....	58
IV.1.b. Les méthodes semi empiriques	60
IV.2. Méthodologie et codes de calculs	60
IV.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante de temps (TDDFT)	62
Bibliographie du chapitre 1.....	64

CHAPITRE 2: Relation entre structure et propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

Introduction	82
I. Méthodologie de simulation.....	84
II. Modélisation des propriétés géométriques des oligomères du P3HT à l'état fondamental.....	86
II.1. Conformation et stabilité	86
II.2. Etude des propriétés physico-chimiques des conformations les plus stables	90
II.2.a. Définition des énergies de gap dans un système conjugué	90
II.2.b. Calcul des énergies (HOMO-LUMO)	91
III. Modélisation des propriétés optiques des oligomères du P3HT à l'état excité	95
IV. Modélisation des propriétés vibrationnelles des oligomères du P3HT	101
Conclusion	105
Bibliographie du chapitre 2	107

CHAPITRE 3: Conception de nouveaux copolymères à architecture donneur-accepteur (D-A) à base de 3-hexylthiophène (3HT) pour application en photovoltaïque organique

Introduction.....	116
I. Description des méthodes de calcul utilisées.....	118
I.1. Optimisation des géométries et simulation des transitions électroniques	118
I.2. Choix de la méthode de calcul des molécules (D-A) à l'état fondamental et à l'état excité ...	120
I.3. Etude de l'effet de la position de la chaîne alkyle sur les propriétés du P3c (n=1)	124
I.4. Théorie de Marcus	127
II. Résultats et prédictions théoriques	130
II.1. Choix de modèles utilisés	130
II.2. Etude des monomères (D-A) _{n=1}	132
II.2.a. Propriétés géométriques et électroniques	132
II.2.b. Propriétés optiques	135
II.2.c. TDM et transfert de charge intramoléculaire.....	139

II.3. Transfert de charges intermoléculaire : application de la théorie de Marcus	140
III. Etude des trimères (D-A)_{n=3}	147
III.1. Propriétés électroniques et photovoltaïques.....	147
III.2. Propriétés optiques.....	152
Conclusion	155
Bibliographie	156

CHAPITRE 4 : Effets de nanostructuration du poly(3-hexylthiophène) et de nanocomposites P3HT-SWNT

Introduction et motivation de cette étude	164
I. Etude de films de P3HT et de nanocomposites P3HT-SWNT	166
I.1. Préparation des films	166
I.1.a. Les matériaux utilisés.....	166
I.1.b. Préparation des films de P3HT et de composites P3HT-SWNT	166
I.2. Caractérisations des films de P3HT et de P3HT-SWNT	167
I.2.a. Analyse thermique par ATG	167
I.2.b. Analyse structurale par DRX: effet du recuit sur la structure du P3HT	169
I.2.c. Analyse structurale des nanocomposites P3HT-SWNT par DRX.....	172
I.2.d. Caractérisation par microscopie électronique à transmission	175
I.2.e. Etude par spectroscopie de diffusion Raman.....	176
I.3. Etude des propriétés optiques des films	179
I.3.a. Etude par spectroscopie d'absorption optique.....	179
I.3.b. Etude par spectroscopie de PL stationnaire : effet du recuit sur la structure du P3HT	181
I.3.c. Etude par spectroscopie de PL stationnaire des nanocomposites P3HT-SWNT.....	183
I.4. Discussion des résultats sur les films	186
II. Etude des nanofibres de P3HT	187
II.1. Elaboration des nanofibres par la méthode <i>melt-assisted</i>	187
II.2. Etude morphologique et chimique des nanofibres de P3HT	190
II.2.a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	190
II.2.b. Caractérisation par microscopie électronique à transmission.....	192
II.3. Effets de nanoconfinement du P3HT dans les pores d'alumine	194

II.3.a. Etude de la pénétration du P3HT dans les pores	194
II.3.b. Analyse structurale par DRX	197
II.3.c. Détermination de l'orientation des chaînes du P3HT par diffusion Raman polarisée	199
II.3.d. Etude par spectroscopie de PL stationnaire	202
II.3.e. Etude par micro-PL en lumière polarisée.....	206
II.4. Discussion des effets de confinement sur le P3HT	207
III. Etude des nanofibres composites P3HT-SWNT	208
III.1. Etude de la pénétration du P3HT et des SWNT dans les pores de l'alumine par spectroscopie de diffusion Raman	208
III.2. Etude de l'orientation des chaînes du P3HT et des SWNT après confinement	211
III.2.a. Effets de traitement thermique sur le film nanocomposite : étude par diffusion Raman.....	211
III.2.b. Etude par diffusion Raman des nanofibres composite	212
III.2.c. Etude par micro-PL en lumière polarisée	214
III.2.d. Etude par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	216
Résumé et Conclusion	219
Bibliographie du chapitre 4	221
Conclusion générale - Perspectives	229
Annexes.....	235



- Acronymes -



Acronymes

AAO :	Anodic Aluminium Oxide
AE:	Affinité électronique
AFM:	Atomic force microscope
Al:	Aluminum
BDD:	Benzobisthiadiazole
BDP:	Thiadiazoloquinoxaline
BPP:	Pyrazinoquinoxaline
B3LYP:	Becke, Three-parameter, Lee-Yang-Parr
CAM-B3LYP:	Coulomb attenuated Model- B3LYP
CDD:	Charge density difference
CVD:	Chemical Vapor deposition
DDT:	5,8-dihydro-5,8-dimethylenethieno [3,4-b] quinoxaline
DEL :	Diode électroluminescente
DFT:	Density-functional theory
DPP:	Diketopyrrolo [3,4-c]-pyrrole-1,4-dione
DRX:	Diffraction de rayons X
EOI:	Électronique Organique Imprimée
EDX:	Energy dispersive X-ray spectroscopy
F8T2:	Poly [(9, 9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophène)]
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital
HJV:	Hétérojonction en volume
IP:	Ionization potential
ITO:	Indium Tin Oxide
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MDMO-PPV:	Poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenevinylene]
MEB:	Microscopie électronique à balayage
MEH-PPV:	Poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1, 4-phénylène-vinylène]
MET:	Microscopie électronique à transmission
MWNT:	Multi wall carbon nanotubes
NIR :	Near infrared
NTC :	Nanotube(s) de carbone
OA:	Orbitale atomique
OMF:	Orbitale moléculaire frontière
OPV:	Organique photovoltaïque
PA:	Polyacétylène
PANI:	Polyaniline
PAT:	Poly(alkylthiophène(s))
PBE0:	Pure functional of Perdew, Burke and Ernzerhof
PCBM:	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butanoate de méthyle
PCE:	Power-conversion efficiency
PCM:	Polarizable continuum model
PEDOT:	Poly(3,4-éthylène-dioxythiophène)
PPP:	Poly(para-phénylène)
PPV:	Para-phénylène-vinylène
PPY :	Polypyrolle
PSe:	[1,2,5]selenadiazolo[3,4-c]pyridine
PT:	Polythiophène
P3HT:	Poly(3-hexylthiophène)
P3MT:	Poly(3-méthylthiophène)

Acronymes

RBM:	Radial Breathing Mode
RX:	Rayons X
STM:	Scanning Tunneling Microscope
SWNT:	Single wall carbon nanotubes
TD-DFT:	Time dependent-density functional theory
TDM:	Transition density matrix
UV:	Ultraviolet
Vis:	Visible



- Introduction générale -



Depuis la découverte de la conduction d'un film de polyacétylène (PA) dopé en 1977 par les professeurs MacDiarmid, Shirakawa et Heeger (Prix Nobel de Chimie en 2000), les matériaux π -conjugués ont longtemps été confinés à la recherche. Désormais, l'Electronique Organique et Imprimée (EOI) est un domaine en plein essor avec des domaines d'applications de plus en plus variés ainsi que de nombreux produits commercialisés (Electronic and Printed Organics Association, *White Paper* disponible sur le site www.oe-a.org). L'essor de l'EOI s'explique par une vaste panoplie de molécules et polymères sans cesse élargie, l'apport de matériaux inorganiques en faible quantité, le coût compétitif de ces polymères et des procédés de mise en œuvre moins coûteux que l'Electronique à base de silicium, grâce notamment à des matériaux solubles qui peuvent être imprimés sur de grandes surfaces éventuellement flexibles. Cette électronique émergente se caractérise par un faible coût énergétique tant dans la mise en œuvre que dans le fonctionnement de ces dispositifs, comme les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. Pour ces deux types de dispositifs, les défis portent en particulier sur la couche active qui, en plus des propriétés optoélectroniques organiques, doit avoir une corrélation structure-propriétés maîtrisable, reproductible et stable.

Dans le domaine de l'organique photovoltaïque (OPV), deux axes de recherche suscitent un fort engouement concernant les matériaux pour la couche photoactive : (i) la conception de nouvelles molécules/polymères possédant des caractéristiques structurales et optoélectroniques optimales (ii) la nanostructuration et l'hybridation de ces matériaux. Le cahier des charges pour la conception de nouvelles molécules/polymères porte en particulier sur l'extension du domaine d'absorption du spectre solaire vers le rouge et proche IR, et sur la structure électronique telle que les niveaux HOMO et LUMO s'ajustent au mieux aux niveaux de Fermi des électrodes. Concernant la nanostructuration, elle peut favoriser de nouvelles organisations des matériaux organiques et modifier ainsi les propriétés optoélectroniques par des effets de confinement, classique ou quantique, qui bouleversent le comportement des excitons, de leur création par absorption de photons à leur dissociation pour produire un électron et un trou. La conception de nanostructures hybrides est une des stratégies développées pour améliorer les performances de dispositifs et relever ainsi les nombreux défis. Cette ingénierie à l'échelle élémentaire, en particulier celle des interfaces entre constituants photo- et/ou électroactifs, est illustrée par le nanocomposite alliant le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) et un dérivé du fullerène C_{60} (le PCBM), archétype des mélanges utilisés pour l'OPV. Afin d'améliorer les performances, il est essentiel de comprendre le lien entre structure à

l'échelle locale et propriétés optiques et optoélectroniques de nanocomposites intégrant ces briques hybrides.

Dans ce contexte, le projet mené au cours de cette thèse a visé à concevoir et étudier les propriétés optoélectroniques remarquables de (co)polymères π -conjugués à base d'entités 3-hexylthiophène (3HT), nanostructurés ou encore associés à des nanostructures de carbone, en lien avec les couches actives pour l'effet photovoltaïque. Mon travail a comporté un volet modélisation qui exploite la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et un volet expérimental. Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre l'unité de recherche Matériaux Nouveaux et Dispositifs Electroniques Organiques (UR11ES55) à l'université de Monastir, Tunisie, et l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (UMR 6502, CNRS – Université de Nantes), équipe Physique des Matériaux et Nanostructures (PMN) à Nantes, France. Il a donné lieu à une convention de cotutelle entre nos deux universités.

L'ensemble de ces travaux de recherche sont développés dans le présent manuscrit selon la structuration suivante :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à un état de l'art sur les polymères π -conjugués et leurs propriétés, en particulier en lien avec les couches actives pour les dispositifs photovoltaïques. Les divers points abordés sont directement en lien avec les résultats présentés dans les chapitres suivants. Après un rappel de notions générales, le focus est effectué sur le poly(3-hexylthiophène) et ses nanocomposites, en particulier le système P3HT-PCBM. La nanostructuration étant une stratégie bien identifiée pour moduler la structure et les propriétés de matériaux π -conjugués, une brève revue sur les nanostructures unidimensionnelles (1D) à base des polymères π -conjugués est présentée. Enfin, les méthodes de calcul théoriques employées durant cette thèse sont introduites.

Dans le second chapitre, une étude théorique approfondie sur les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles (diffusion Raman) et optiques (absorption optique) a été effectuée pour déterminer la conformation réelle du P3HT et ses oligomères en solution, aspect encore ambigu dans la littérature. Pour cela, la structure et la structure électronique d'une série d'oligomères de P3HT, du dimère au décimère, ont été modélisées. Grâce à la comparaison avec des résultats expérimentaux

reportés dans la littérature ainsi qu'à une étude du P3HT regio-régulier en solution et en film mince, l'effet de la conformation sur les propriétés vibrationnelles et d'absorption optique a été déterminé.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de nouvelles molécules à architecture donneur-accepteur à base de 3HT. Le choix des molécules a été motivé par le cahier des charges mentionné précédemment. Ainsi, les systèmes donneur-accepteur permettent d'étendre le domaine d'absorption optique tout en offrant la possibilité d'ajuster la structure électronique par une modification appropriée du transfert de charge intramoléculaire. J'ai choisi de m'appuyer sur l'entité (3HT)₂, modélisée en détail dans le deuxième chapitre, associée à six monomères dont l'absorption est dans le proche IR et qui puissent se comporter comme accepteurs par rapport au dimère donneur (3HT)₂, l'ensemble devant être un donneur au final vis-à-vis du PCBM. La structure et la structure électronique de ces molécules ont été déterminées. Les meilleures molécules ont été associées au PCBM. L'intérêt de ces nouvelles molécules vis à vis du P3HT a été évalué.

Le quatrième chapitre présente une étude de nanofibres composites P3HT-SWNT. J'ai souhaité explorer expérimentalement une stratégie originale pour contrôler et/ou moduler les propriétés optiques du nanocomposite P3HT-SWNT et à terme améliorer les performances de dispositifs photovoltaïques. Pour cela, j'ai adopté une approche comparative des effets de la nanostructuration par méthode template sur la structure et les propriétés optiques du P3HT regio-régulier et de ce même polymère associé à des nanotubes de carbone mono-parois.



-Chapitre 1-

État de l'Art



- Chapitre 1 -

État de l'art

Introduction	24
I. Les polymères π-conjugués	25
I.1. Physique des polymères π -conjugués	25
I.1.a. Notions générales.....	25
I.1.b. Transfert de charges dans les polymères π -conjugués	28
I.2. Les poly(alkylthiophènes) (PAT)	30
I.3. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)	32
I.4. Cellules photovoltaïques organiques.....	36
I.4.a. La structure Schottky.....	37
I.4.b. La structure à hétérojonction bicouche.....	37
I.4.c. Les structures à hétérojonction en volume (HJV)	38
II. Les nanostructures de carbone	42
II.1. Les nanotubes de carbone	44
II.1.a. Notions générales sur les nanotubes de carbone.....	44
II.1.b. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone	46
II.2. Le fullerène et ses dérivés	48
III. Les nanostructures 1D à base de polymères π-conjugués: mise en forme par stratégie hard template, propriétés et applications	50
III.1. Stratégie hard template et membranes nanoporeuses	51
III.2. Propriétés et applications des nanofils et nanotubes de polymères π -conjugués	53
IV. Modélisation moléculaire: méthodes et formalismes théoriques	57
IV.1. Méthodes de calcul utilisées au cours de cette thèse	58
IV.1.a. La théorie fonctionnelle de la densité: principe et approximations.....	58
IV.1.b. Les méthodes semi empiriques.....	60
IV.2. Méthodologie et codes de calculs	60
IV.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante de temps (TDDFT)	62
Bibliographie du chapitre 1	64

Introduction

Les polymères organiques qui constituent actuellement une alternative aux semi-conducteurs inorganiques dans les domaines de l'électronique organique possèdent des propriétés optiques modulables, une flexibilité importante et une facilité de mise en œuvre. Les recherches actuelles sur les polymères π -conjugués concernent notamment leur incorporation comme couche active efficace dans les composants électroniques organiques [1,2]. En effet, on assiste ces dernières années à l'émergence de composants électroniques organiques dans le domaine de l'affichage avec les diodes électroluminescentes, dans la microélectronique avec les transistors à effet de champ et la conversion de l'énergie avec les cellules photovoltaïques [3-8].

De telles applications requièrent la conception de matériaux organiques présentant des propriétés (opto)électroniques spécifiques. Celles-ci doivent être ajustées en contrôlant en particulier la mobilité des porteurs de charge, le potentiel d'oxydation, l'affinité électronique et les spectres d'absorption et d'émission. Au cours des dernières décennies, les travaux sur les molécules et polymères π -conjugués ont consisté notamment à rechercher les conditions permettant de réduire le gap, ce qui passait souvent par une diminution du potentiel d'oxydation. Grâce à la collaboration entre chimistes et physiciens, les facteurs d'améliorations des dispositifs ont été identifiés et de nouvelles voies de recherche se sont développées. Par exemple, les matériaux actifs au cœur des cellules photovoltaïques doivent favoriser un potentiel d'oxydation qui ne doit pas être trop bas de manière à assurer une bonne stabilité du matériau tout en absorbant sur une large gamme du spectre visible [9-11]. En plus, le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques (CPO) est basé sur le transfert de charges entre un système donneur d'électrons et un système accepteur d'électrons qui favorise la dissociation des excitons photogénérés. Au cours de la dernière décennie, l'usage d'une région active, formée d'une hétérojonction volumique entre le donneur et l'accepteur qui assure la dissociation de la majorité des excitons, est apparue comme une stratégie particulièrement efficace.

Afin d'introduire les principales notions et problématiques nécessaires à la bonne compréhension de mon travail de thèse, ce chapitre aborde dans un premier volet un bref historique des systèmes organiques conjugués, leurs caractéristiques structurales et électroniques, leurs propriétés, les phénomènes physiques mis en jeu en insistant sur le rôle des électrons π ainsi que leurs applications dans les dispositifs de photoconversion (CPO). Dans la deuxième partie, un survol

des caractéristiques de quelques nanostructures de carbone et des nanocomposites polymère conjugué-nanocarbone est effectué. Dans la troisième partie, je présente les procédés de nanostructuration des polymères conjugués, en particulier par la méthode *template* exploitée dans cette thèse, ainsi que l'exploitation de ces nano-objets dans le domaine de l'électronique organique. Enfin, dans la quatrième partie, je présente les méthodes de calcul numérique employées pour déterminer les conformations moléculaires, les structures électroniques et optiques des systèmes organiques ainsi que les systèmes hybrides étudiés dans ce projet de recherche.

I. Les polymères π -conjugués

I.1. Physique des polymères π -conjugués

I.1.a. Notions générales

Un polymère π -conjugué idéal est formé par la répétition de segments conjugués attachées par des liaisons chimiques covalentes. Le principal élément chimique constituant les matériaux organiques est le carbone d'hybridation sp^2 , et c'est la nature des liaisons entre les atomes de carbone qui confère à ces matériaux le caractère semi-conducteur et même conducteur. Les polymères organiques ont la particularité d'émettre de la lumière dans une gamme de longueurs d'onde précise, contrairement aux polymères traditionnels qui sont isolants. Ces systèmes sont qualifiés de « conjugués ». Parmi les polymères π -conjugués, le trans-polyacétylène est le polymère organique conjugué le plus simple par sa structure chimique. Par contre, ce dernier est un polymère insoluble, fragile, instable et conséquemment très difficile à mettre en œuvre. Aussi, plusieurs autres structures de polymères dont les unités constitutives sont le plus souvent des cycles ou hétérocycles aromatiques ont émergé. Nous citons sur la figure 1.1, les polymères les plus exploités dans les dispositifs électroniques organiques tels que le poly(para-phénylène-vinylène) (PPV), le poly(para-phénylène) (PPP), le poly(N-vinylcarbazole) (PVK), et le polythiophène non substitué (PT).

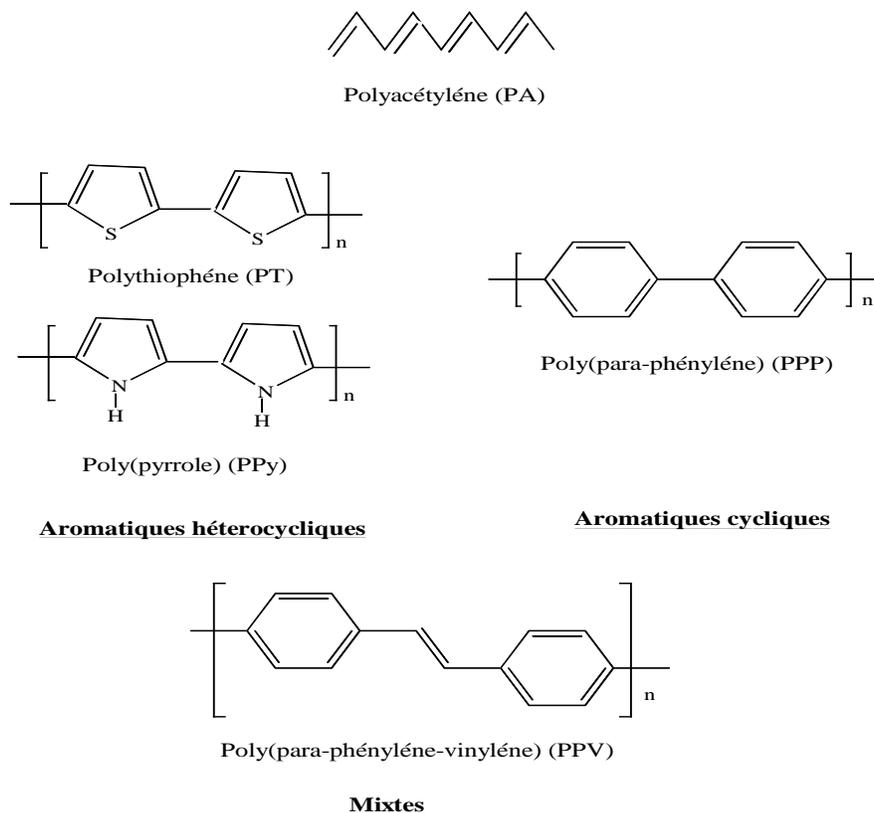


Figure 1.1. Structures chimiques de quelques polymères organiques π -conjugués.

Le caractère semi-conducteur ou conducteur d'un matériau organique est dû à la présence d'un système conjugué, c'est à dire à l'alternance, dans le squelette carboné, de doubles liaisons carbone-carbone ($C=C$) correspondant à l'hybridation sp^2 de l'atome de carbone, et de simples liaisons ($C-C$, hybridation sp^3) [12,13]. Lorsque la molécule présente une alternance de simples liaisons (notées σ) et de doubles liaisons (liaison σ et π), les électrons π (selon les orbitales p_z) ne peuvent être attribuée à un atome particulier, ils se délocalisent le long du squelette, c'est le phénomène de conjugaison π [14].

Chaque segment du polymère π -conjugué contribue à la formation de sa structure électronique de bande similaire à celle des semi-conducteurs inorganiques. En effet, la structure de bandes d'un polymère π -conjugué provient de l'interaction des différentes orbitales moléculaires de chaque monomère, comme montré sur la figure 1.2 pour le cas du polythiophène non substitué. Etant donné que le thiophène ($n=1$) est composé d'un nombre limité d'orbitales moléculaires, la

formation du dimère constitué de deux entités thiophène conduit à l'hybridation des niveaux électroniques des deux unités. Plus le nombre de motifs composant l'oligomère est important ($n = 3, 4, 5, \dots$), plus le nombre de niveaux énergétiques provenant de l'hybridation des niveaux électroniques de chaque unité de thiophène devient important. Pour un certain nombre de monomère n , un continuum de bande est formé à partir des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) de chaque unité de thiophène.

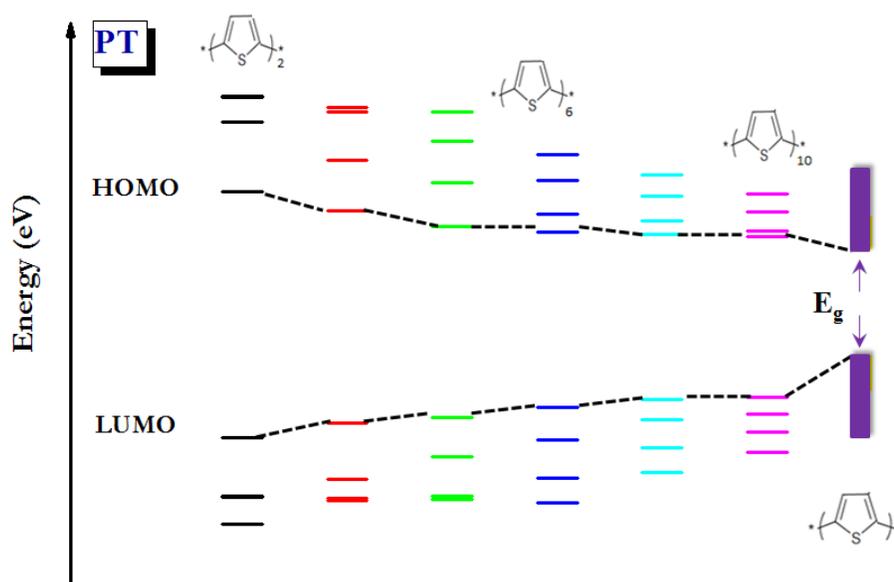


Figure 1.2. Evolution du diagramme de bandes du polythiophène non substitué en fonction de la longueur de la chaîne.

En se basant sur la théorie des orbitales frontières dans les polymères π -conjugués, les orbitales moléculaires HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) jouent le même rôle que les extrema des bandes de valence et de conduction dans les semi-conducteurs inorganiques [15,16]. Les niveaux énergétiques HOMO (E_{HOMO}) et LUMO (E_{LUMO}) représentent, respectivement, le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) du polymère π -conjugué. Une différence d'énergie non nulle entre ces deux orbitales, appelée largeur de bande interdite ou « gap » (E_g) confère le caractère semi-conducteur à la molécule conjuguée. Les trois paramètres (E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g) dépendent fortement des caractéristiques structurales du polymère π -conjugué. Il est donc primordial de bien connaître la structure dans un tel système

conjugué. En effet, comme montré sur la figure 1.3, le recouvrement des orbitales π conduisant à la délocalisation électronique est largement influencé par la géométrie du système (en particulier torsion θ et substitution). Ce recouvrement des orbitales p_z est maximal lorsque le système π -conjugué est plan et tout écart de planarité entraîne une diminution du caractère conjugué [17,19].

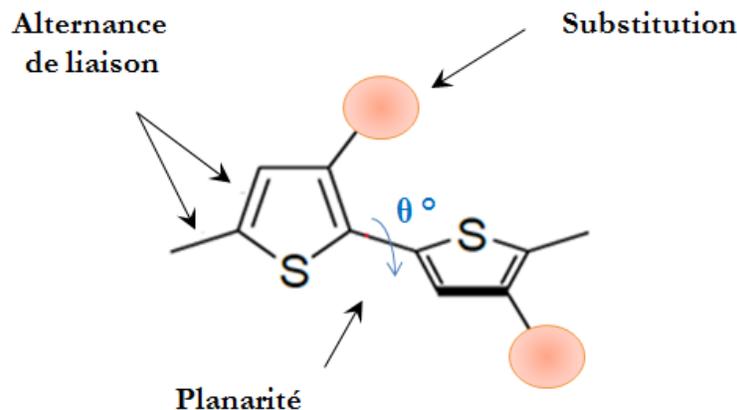


Figure 1.3. Facteurs structuraux pouvant influencer les paramètres E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_g dans un système conjugué.

I.1.b. Transfert d'énergie et de charges dans les polymères π -conjugués

L'exciton est une paire de porteurs de charges photogénérées formée d'un électron et d'un trou liés par interaction coulombienne. C'est un ensemble électriquement neutre et se déplace donc dans le solide sans participer à la conduction. L'exciton peut se recombiner spontanément de façon radiative avec émission d'un photon ou de façon non-radiative avec émission de phonons. Un exciton peut être dans un état triplet ou singlet. La relaxation de l'état triplet est non radiative par l'application des règles de la physique quantique. Cependant, un exciton singlet peut se désexciter de manière radiative. Les états excitoniques peuvent être générés par stimulation optique du matériau actif. Le processus radiatif est qualifié comme un phénomène de photoluminescence. Dans un matériau conjugué, l'exciton singlet est caractérisé par une longueur de diffusion qui n'excède pas les 10 nm et il peut revenir à l'état fondamental par l'intermédiaire des vibrations du réseau (phonons). L'exciton triplet a une durée de vie assez importante (de l'ordre de la microseconde). Les polymères conjugués ayant des structures quasi-unidimensionnelles, un fort couplage électron-phonon intervient. Les excitons sont à cet effet soumis aux vibrations du réseau et sont donc

étroitement associés aux phonons. Ce caractère vibronique est révélé par des répliques phononiques sur les spectres de photoluminescence [20,21].

Dans les polymères conjugués, l'énergie de liaison de l'exciton est de l'ordre de quelques centaines de meV (polythiophène : 0,6 eV), PPV : 0,05-1,1 eV, MEH-PPV : 0-0,6 eV), donc supérieure à celle de l'exciton dans les semi-conducteurs inorganiques (GaAs : 4,2 meV, Si : 15 meV) [22].

L'exploitation des polymères conjugués dans les dispositifs électroniques organiques, notamment les CPO, nécessite un ajustement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO et de la largeur de bande interdite E_g en résultant. Le contrôle des propriétés électroniques lors de la conception de nouveaux systèmes organiques est requis. Dans ce contexte, de très nombreux travaux ont été réalisés pour répondre à cette problématique. Parmi les stratégies développées, on peut citer la juxtaposition d'une entité donneuse avec une entité acceptrice d'électrons [23]. On définit le caractère donneur ou accepteur d'un matériau en comparaison des positionnements relatifs des niveaux HOMO et LUMO. Le matériau donneur d'électrons est celui qui possède le plus faible potentiel d'ionisation (différence entre le niveau HOMO et le niveau du vide IP). Le matériau accepteur d'électrons est celui qui présente la plus forte affinité électronique (différence entre le niveau LUMO et le niveau du vide EA). L'intervention, en alternance, des motifs accepteurs ou donneurs d'électrons dans la chaîne principale du polymère engendre la formation de complexes internes de transfert de charges. Comme illustré sur la figure 1.4, dans la nouvelle structure du polymère à architecture donneur-accepteur (D-A), le niveau énergétique HOMO du polymère provient principalement du groupement électro-donneur alors que le niveau énergétique LUMO résulte du groupement électro-accepteur. L'alternance de groupements riches et pauvres en électrons permet de moduler quasi parfaitement la position du niveau énergétique HOMO et LUMO et par suite la largeur de bande interdite lors de la conception d'un nouveau polymère. Cette stratégie majeure a donné d'excellents résultats et a permis la conception de nouveaux polymères pour les cellules photovoltaïques.

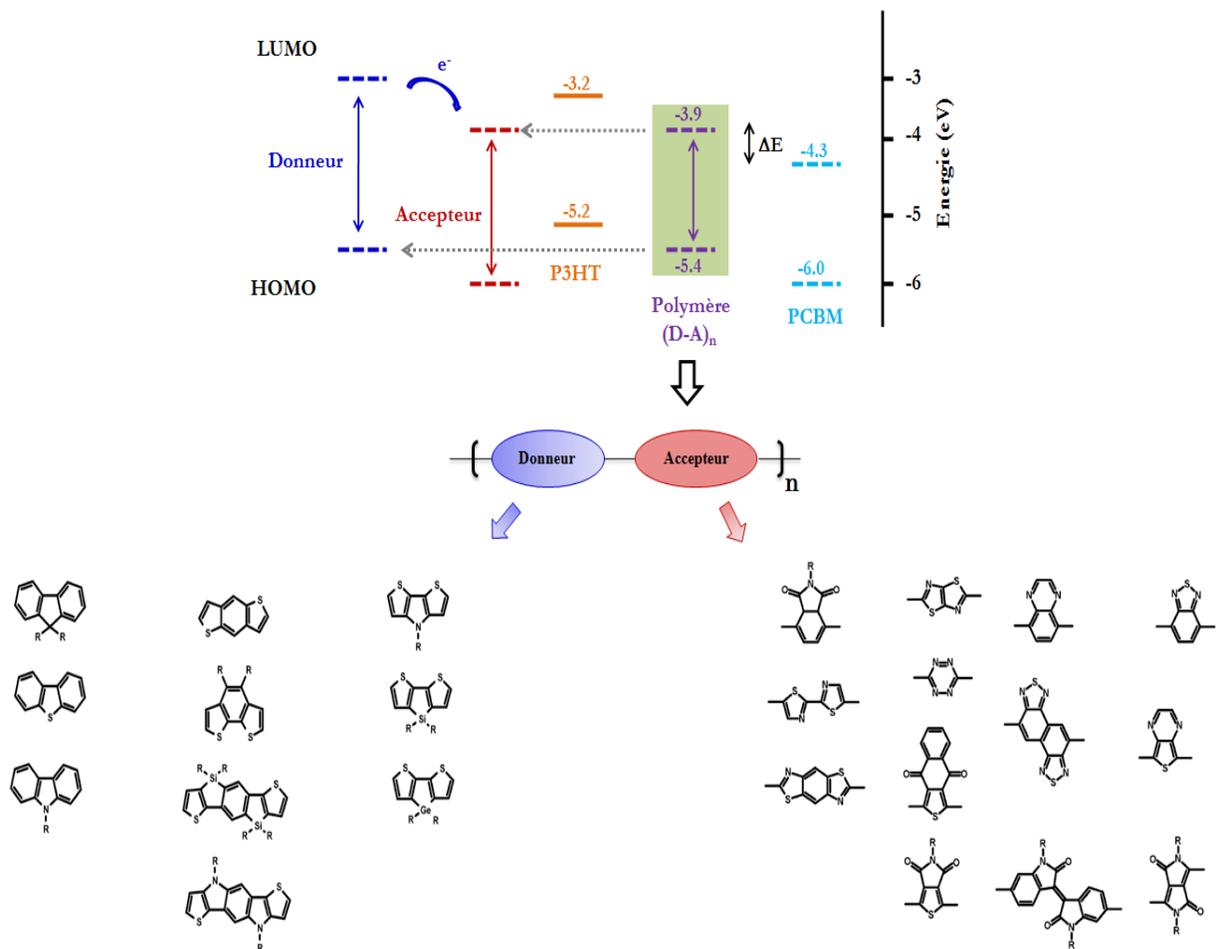


Figure 1.4. Architecture d'un polymère conjugué à architecture donneur-accepteur (D-A). Quelques groupements riches en électrons, d'autres pauvres en électrons sont présentés [23].

I.2. Les poly(alkylthiophènes) (PAT)

Le polythiophène non substitué (PT) et ses dérivés constituent une famille de polymères π -conjugués avec des propriétés optoélectroniques très intéressantes. Ce polymère résulte de la polymérisation de monomère du thiophène [24,25]. Il peut être synthétisé soit par voie électrochimique, en appliquant un potentiel à travers une solution du monomère à polymériser, soit chimiquement en utilisant des agents oxydants. Les premières publications de synthèse chimique datent du début des années 80 par Yamamoto et al. et Lin et al. [26,27]. Toutefois, il est peu soluble en solution, ce qui est un facteur limitant pour sa mise en forme [28]. Le greffage de longs groupements flexibles d'hydrocarbures (alkyle, butyle...) conduit à des dérivés appelés poly(alkylthiophènes) (PAT) dont la structure chimique est présentée sur la figure 1.5(a). Ces dérivés

présentent une bonne solubilité dans les solvants organiques comme le chloroforme [29,30], ce qui permet leur mise en forme.

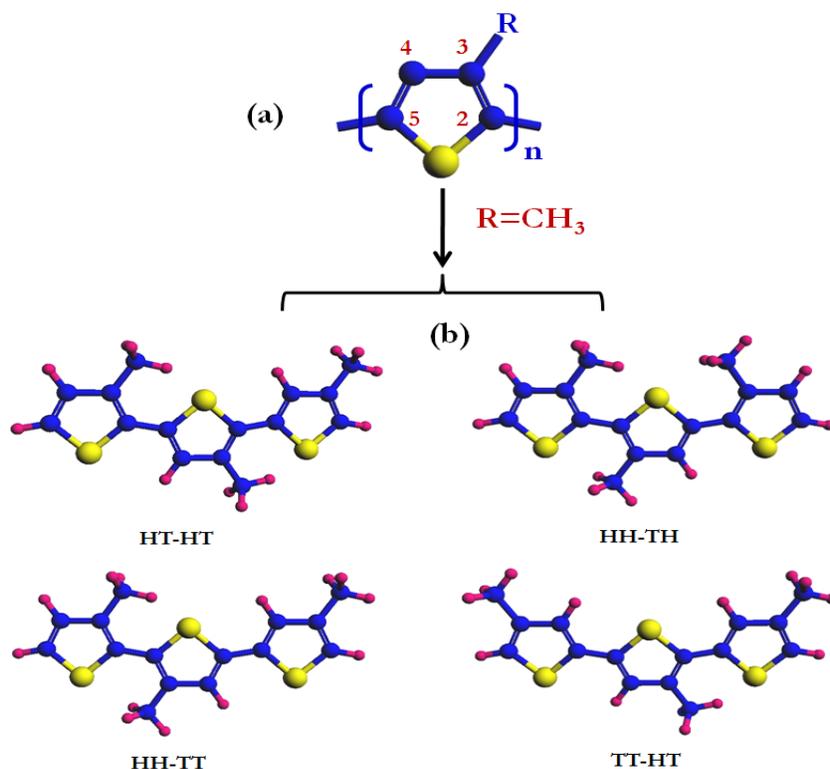


Schéma 1.5. (a) Structure chimique d'un poly(3-alkylthiophène) et (b) les couplages possibles durant la polymérisation dans le cas du poly (3-méthylthiophène) (P3MT). Les atomes de carbone, soufre et hydrogène sont respectivement en couleur bleu, jaune et rose.

Les PAT ont été synthétisés par voie chimique ou électrochimique depuis 1985. Les premiers travaux de synthèse de cette famille de polymère ont été effectués par Roncali et al. [31] et par Sugimoto qui a réalisé la synthèse par polymérisation oxydative de 3-alkylthiophène à l'aide du chlorure ferrique FeCl₃ [32,33]. Le mécanisme réactionnel admis consiste à la formation de radicaux cations qui se couplent et forment des dimères après déprotonation. Ces derniers s'oxydent et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux cations.

Cette méthode de synthèse par FeCl₃ favorise le couplage en positions 2,5 [34] alors que le couplage par voie électrochimique est plutôt en position 2,4. Etant donné que les PAT sont des polymères dissymétriques, différents types de couplage peuvent coexister lors de leurs polymérisations comme le montre la figure 1.5(b).

Les couplages HT-HT (HT : head-to-tail) conduisent à des polymères avec une bonne organisation avec des structures planes favorisant des longueurs de conjugaison assez élevées. La cristallinité ainsi améliorée fait des PAT des matériaux semi-cristallins. Des études ont montré que l'augmentation de la régio-régularité entraîne l'amélioration de la cristallinité.

Comme on peut s'y attendre, la régio-régularité a un effet important sur les propriétés optoélectroniques. Ainsi, McCullough a montré que l'existence des couplages non réguliers dans la chaîne du poly(alkylthiophène) induit une distorsion de la chaîne par l'augmentation des angles de distorsion entre les noyaux thiophènes, ce qui favorise une conformation non planaire. Ce changement des paramètres géométriques provoque une augmentation du gap optique et le changement des propriétés optiques par un décalage de l'émission et de l'absorption vers le bleu, ainsi que la chute de la conductivité, suite à la diminution de la conjugaison [35,36].

Les PAT sont des polymères conjugués formés par des chaînes moléculaires longues, ce qui contribue à une longueur de conjugaison importante et par suite un faible gap variant entre 1,7 et 2,3 eV. Cela se traduit par une absorption dans le visible, avec une émission décalée vers le rouge-orange (700 nm) [37-40]. Thermiquement, les PAT sont classés parmi les polymères les plus stables. En effet, ils sont stables jusqu'à environ 230°C [41,42]. Les propriétés électroniques de ces matériaux ont été testées dans les dispositifs luminescents et photovoltaïques organiques.

I.3. Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)

Le P3HT est composé d'une chaîne principale rigide π -conjuguée de polythiophène sur laquelle des chaînes latérales alkyles formées de six atomes de carbone C_6H_{12} sont greffées, soit de manière aléatoire pour former du P3HT régio-aléatoire (raP3HT), soit de manière régulière pour aboutir à un P3HT régiorégulier (rrP3HT). Les chaînes alkyles rendent le P3HT plus soluble dans les solvants organiques usuels, ce qui est favorable pour le dépôt de couches minces requises pour les dispositifs [43,44]. La figure 1.6 montre la structure régio-régulière du P3HT d'une cellule unité monoclinique avec les paramètres de maille a, b et c valant typiquement 16,8 Å, 7,6 Å et 7,8 Å [45].

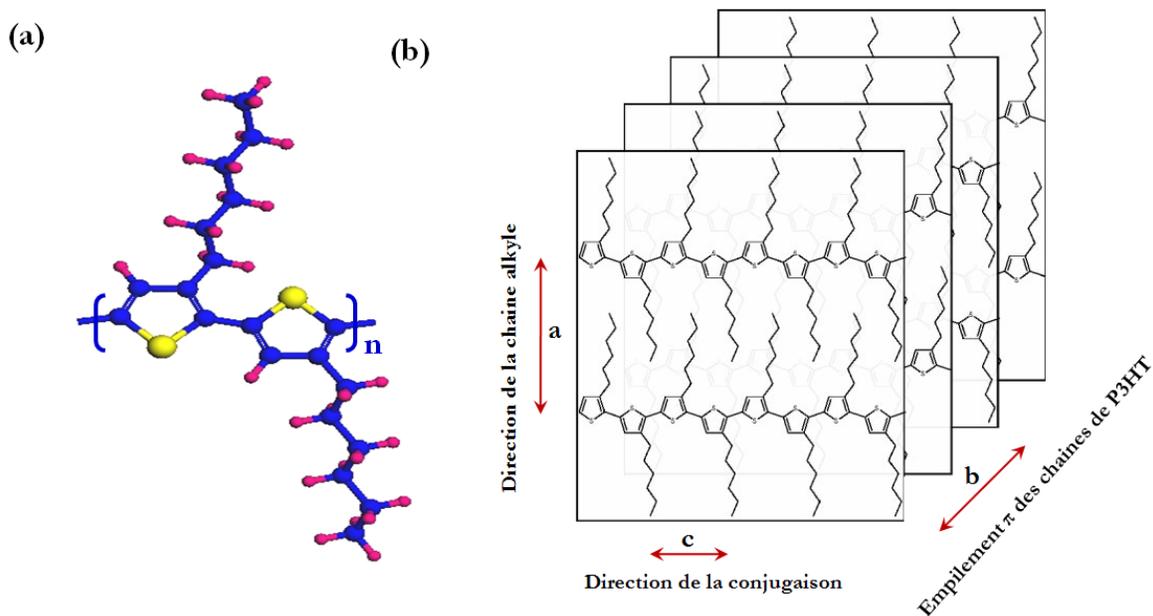


Figure 1.6. (a) Structure du rrP3HT, (b) Schéma de l'empilement π du rrP3HT et nomenclature des orientations cristallines a, b et c [45].

Le rrP3HT a été utilisé principalement sous forme de films minces où il s'auto-assemble en micro-domaines cristallins constitués de feuillets en interaction par empilement π - π entre les feuillets successifs. Chaque feuillet contient des chaînes conjuguées organisées en *head-to-tail* sous forme de fibrilles avec les chaînes alkyles sont interdigitées (Figure 1.6(b)). L'auto-assemblage des chaînes du rrP3HT dépend d'un ensemble de paramètres qui conditionnent l'organisation et l'orientation du polymère à l'état solide. L'influence de ces paramètres sur le degré et l'ordre des couches semi-cristallines du rrP3HT est détaillée maintenant:

- Tout d'abord, la façon avec laquelle les chaînes alkyles sont positionnées sur les chaînes principales du rrP3HT influence fortement l'auto-assemblage de ce dernier : une grande régio-régularité est requise pour que les chaînes de rrP3HT s'organisent en domaines cristallins, avec une distance moyenne réduite entre les chaînes principales dans la direction de l'empilement π [45,46]. Au contraire, la répulsion stérique entre les chaînes latérales alkyles positionnées de manière aléatoire dans le raP3HT force la torsion des chaînes principales de polythiophène et défavorise l'auto-assemblage cristallin du polymère.

- Pour des couches minces de rrP3HT déposées sur un substrat SiO₂/Si, l'orientation de l'empilement π par rapport au substrat dépend aussi du poids moléculaire du polymère. [47]. Le rrP3HT de faible poids moléculaire forme des couches minces hautement cristallines en comparaison avec les couches minces formées de rrP3HT de haut poids moléculaire [48]. En plus, il a été montré qu'un degré d'ordre élevé ne correspond pas automatiquement à des hautes valeurs de mobilité. En effet, malgré le plus faible degré de cristallinité du rrP3HT de haute masse moléculaire, les plus longues chaînes de polymère dans ce système peuvent chevaucher plusieurs domaines cristallins ce qui va provoquer une amélioration de la mobilité des porteurs de charges [48].
- La modulation de la vitesse de dépôt par spin coating influence beaucoup l'orientation de l'empilement π par rapport au substrat. Les faibles vitesses de dépôt favorisent les chaînes d'alkyle à être perpendiculaire à la surface du substrat alors que les vitesses de dépôt élevées favorisent la direction parallèle et par suite la direction perpendiculaire de l'empilement π au substrat [49].
- La cristallinité des couches minces du rrP3HT dépend de la méthode de dépôt ainsi que de la volatilité du solvant utilisé. En effet, un dépôt par trempage doit utiliser un solvant à haute volatilité pour obtenir des couches minces de haute cristallinité, alors qu'un dépôt par la méthode de tournette nécessite un solvant de basse volatilité pour aboutir à un même degré de cristallinité [50].
- Enfin, l'un des paramètres requis pour améliorer la cristallinité des couches minces du rrP3HT est la température. En effet, le degré de la cristallinité peut aussi augmenter en effectuant un recuit de quelques minutes à des températures supérieures à 100°C [51,52].

L'étude de la cristallinité du rrP3HT a été effectuée par de nombreuses techniques expérimentales. Une description précise des paramètres internes de la structure cristalline de rrP3HT est établie par la diffraction de rayons X : les paramètres de maille a , b , c et L qui sont, respectivement, la direction des chaînes latérales d'alkyles, la direction de l'empilement π , la direction de la conjugaison et la tailles des cristallites du rrP3HT comme illustrés sur la figure 1.6(b). Une mesure plus quantitative de la cristallinité du P3HT peut être obtenue par DRX. En effet, l'analyse

DRX des raies caractéristiques du P3HT donne une indication sur l'orientation des chaînes du polymère par rapport au substrat. Il existe en effet trois orientations cristallines possibles des chaînes de polymères par rapport au substrat : « Edge-on », « Face-on » et « vertical » ou a, b et c sont égales 1,69, 0,38 et 0,38 nm, respectivement [53,54]. Par l'étude du pic à 5.3° , caractéristiques de l'empilement des chaînes de P3HT on obtient des informations sur l'orientation des chaînes de type « axe a » c'est à dire celle où les chaînes conjuguées sont parallèles au substrat et où les chaînes alkyle sont perpendiculaires au substrat.

La régiorégularité du P3HT peut affecter énormément les propriétés optiques et par suite son rendement de conversion dans les cellules solaires. Des études faites par Fréchet et al. [55] ont montré que plus que le P3HT est régio-régulier, plus son spectre d'absorption optique se décale vers le rouge, voit son intensité augmenter et son rendement de conversion dans une CPO augmenter (figure 1.7).

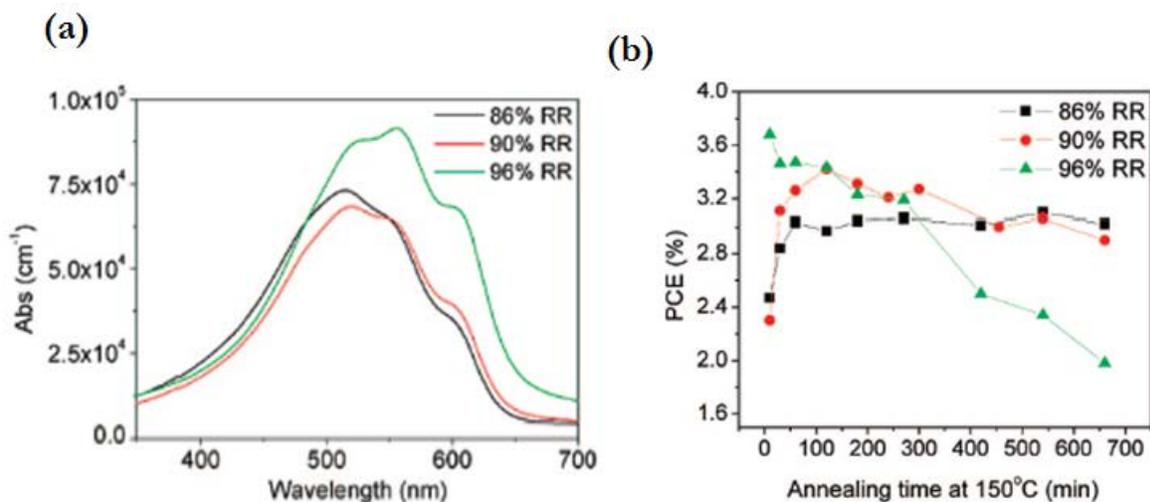


Figure 1.7. (a) Spectres d'absorption optique du rrP3HT de différents degrés de régiorégularité. (b) Mesures de l'efficacité de conversion en fonction de la température et la régiorégularité [55].

D'autres caractéristiques du P3HT sont approfondies et explorées dans le reste du manuscrit. Ainsi, dans le chapitre 2, je me suis intéressée à la relation structure-propriétés optiques (absorption optique) des oligomères et du polymère en comparant expérience et modélisation. Dans le chapitre 4, ce sont les conséquences du nanoconfinement et de la formation de nanocomposites avec des nanotubes de carbone sur l'organisation structurale du P3HT et sur la photoluminescence qui sont

abordées. C'est la modularité de ces propriétés qui a fait du P3HT régio-régulier un matériau phare en électronique plastique, largement employé dans le domaine du photovoltaïque organique [56-58].

I.4. Cellules photovoltaïques organiques

Des efforts considérables ont été déployés pour les systèmes photovoltaïques surtout après la crise pétrolière en 1970. L'évolution des CPO ainsi que leurs rendements de conversion entre les années 1975 et 2015 sont montrés sur la figure 1.8. Le développement industriel de la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire comme source d'énergie électrique exige à la fois une réduction du coût et une augmentation substantielle du rendement de conversion des modules photovoltaïques actuels. Plusieurs nouveaux concepts et architectures de cellules solaires impliquant des matériaux nanostructurés sont potentiellement susceptibles d'atteindre un tel objectif. Les CPO acquièrent une importante place et les efforts pour améliorer leurs performances sont importants. Ainsi que nous l'avons décrit précédemment, le fait d'élaborer des polymères de faible gap permet d'élargir les spectres d'absorption et d'augmenter ainsi le nombre de porteurs photogénérés, ce qui peut conduire à une augmentation du courant délivré par les cellules photovoltaïques.

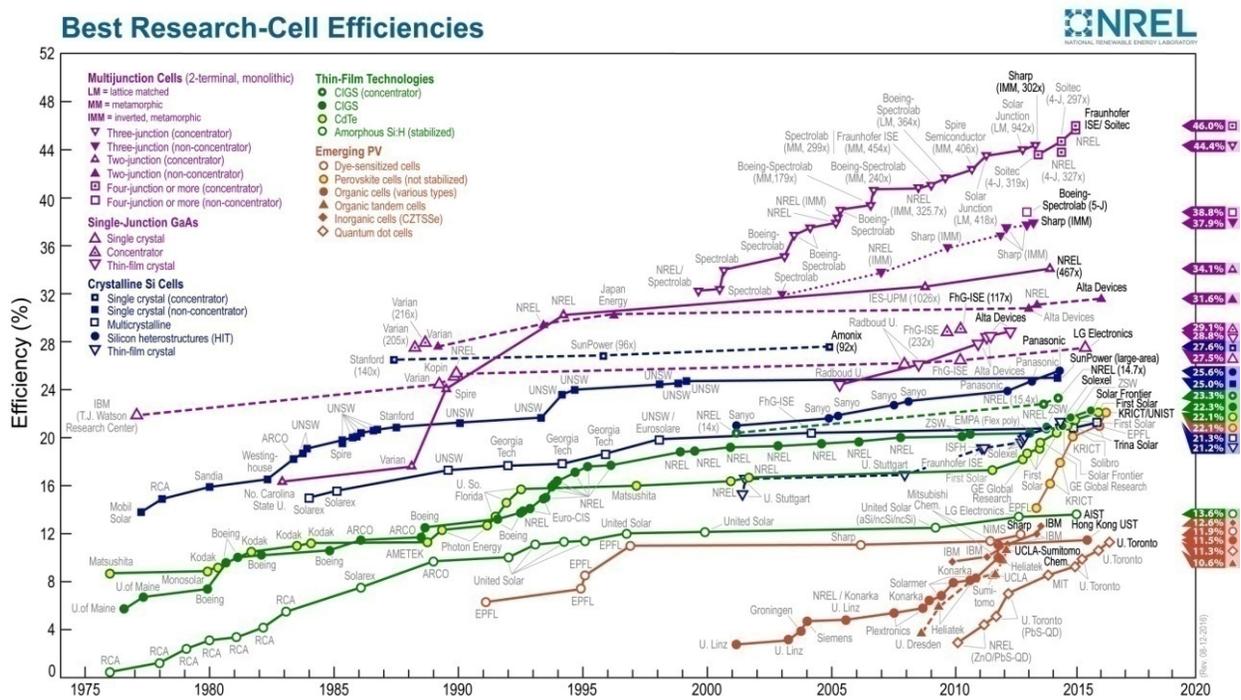


Figure 1.8. Evolution des rendements des cellules photovoltaïques répertoriée par le National Renewable Energy Laboratory . (<http://www.democraticunderground.com/112740638>) [59].

Différentes technologies de CPO sont aujourd'hui en cours de développement dans le but d'améliorer les performances photovoltaïques puisque la géométrie a un impact direct sur les propriétés physico-électriques du dispositif. Les différents types de matériaux actifs sont introduits ci-dessous.

I.4.a. La structure Schottky

L'architecture monocouche repose, comme son nom l'indique, sur l'insertion d'une couche organique (à base de polymère conjugué ou de molécule organique) entre deux électrodes métalliques qui possèdent différents travaux de sortie. Elle représente la première génération de dispositifs photovoltaïques organiques. Dans cette configuration de CPO, la différence entre le travail de sortie de chaque électrode avec le matériau organique correspond à une différence de potentiel appelée barrière de Schottky de la jonction métal - semiconducteur. Par conséquent, les propriétés photovoltaïques dépendent fortement de la nature des électrodes.

Les deux plus grandes familles de polymères étudiés dans ce type de CPO sont les dérivés du poly(para-phénylène-vinylène) (PPV) et du polythiophène (PT). La première application du PPV en photovoltaïque « ITO/PPV/Al » a été rapportée par Karg et al. [60]. Nous pouvons également citer les travaux rapportés par le groupe de Glenis et al. [61,62] pour des cellules monocouches à base du poly(alkylthiophènes) déposé par voie électrochimique sur une électrode d'or.

Malgré la variété du choix des matériaux organiques et la nature des électrodes, les cellules solaires de type Schottky donnent de faibles rendements de conversion. Ces faibles performances sont en particulier dues au décalage des niveaux d'énergie entre métal d'électrode et couche organique et à la forte interaction électron-trou dans les matériaux organiques purs, ce qui limite la séparation des charges. Cette structure reste en revanche une voie utile pour déterminer les caractéristiques intrinsèques des matériaux telles que la mobilité. Pour améliorer les performances des cellules organiques, l'utilisation de structures à hétérojonctions bicouches ou hétérojonction en volume constituent des solutions largement explorées.

I.4.b. La structure à hétérojonction bicouche

La structure modèle d'une cellule à hétérojonction bicouche est constituée de deux couches organiques de natures différentes (donneur et accepteur) insérées entre une anode qui est généralement l'ITO (*indium tin oxide*) et une cathode d'Al (*aluminium*). Une couche de PEDOT-PSS [63,64] intercalée entre ce métal et la couche active a pour but de protéger cette dernière de la

diffusion d'oxygène provenant de l'anode et ajuster le potentiel pour une meilleure injection de trous. L'idée de remplacer la structure Schottky par une structure bicouche est venue pour extraire d'une manière efficace les charges libres car dans la plupart des semi-conducteurs organiques, les excitons photogénérés sont fortement liés (énergie de liaisons) (0,2-1,0 eV) et se dissocient difficilement. L'intégration de la seconde couche nécessite de considérer le potentiel d'ionisation HOMO (donneur) de l'une et l'affinité électronique LUMO (accepteur) de l'autre, ce qui favorise la dissociation des excitons à leur interface. Les excitons photogénérés dans les dispositifs bicouches peuvent seulement être efficacement dissociés à l'interface donneur/accepteur (D/A). Les excitons créés dans l'une des phases doivent diffuser afin d'atteindre l'interface D/A et se dissocier. Or, la diffusion des excitons est limitée dans les dispositifs. Seuls les excitons photogénérés à proximité de l'interface D/A (distance plus faible que la longueur de diffusion des excitons) peuvent être dissociés. La conséquence est que la zone réellement active se situe à quelques nanomètres de l'interface D/A. La structure du dispositif bicouche est illustrée sur la figure 1.9.

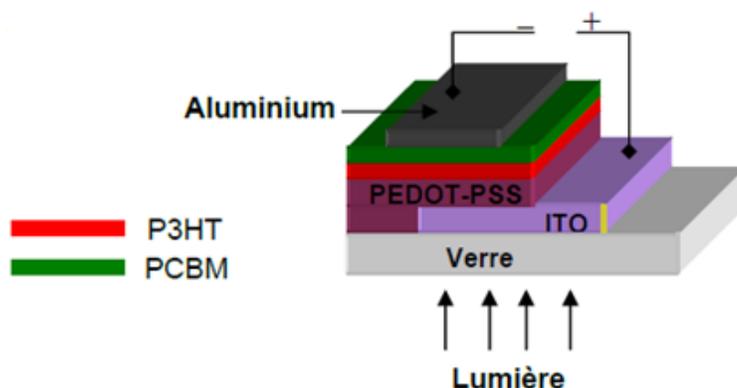


Figure 1.9. Architecture d'une cellule solaire organique bicouche [65].

I.4.c. Les structures à hétérojonction en volume (HJV)

On définit les réseaux interpénétrés comme le mélange en volume de deux semi-conducteurs (donneur/accepteur) plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre comme montré sur la figure 1.10(a). La différence principale avec les jonctions bicouches est que l'interface D/A est beaucoup plus importante dans les couches à mélange interpénétré, ce qui permet de réduire les pertes par recombinaison des excitons photogénérés dans tout le volume. Le réseau interpénétré des deux composants augmente le taux de dissociation des excitons créés (figure 1.10(b)). Ainsi, la dissociation des excitons peut s'effectuer dans l'ensemble du volume de la couche photoactive. Donc lorsque la

structure de la couche hétérogène est optimale, la plupart des excitons peut atteindre l'interface D/A. Cela permet un processus de transfert ultrarapide d'électrons photoinduits du polymère conjugué vers la molécule de fullerène (C_{60}) à l'état solide, de l'ordre de 10^{-12} s [66,67].

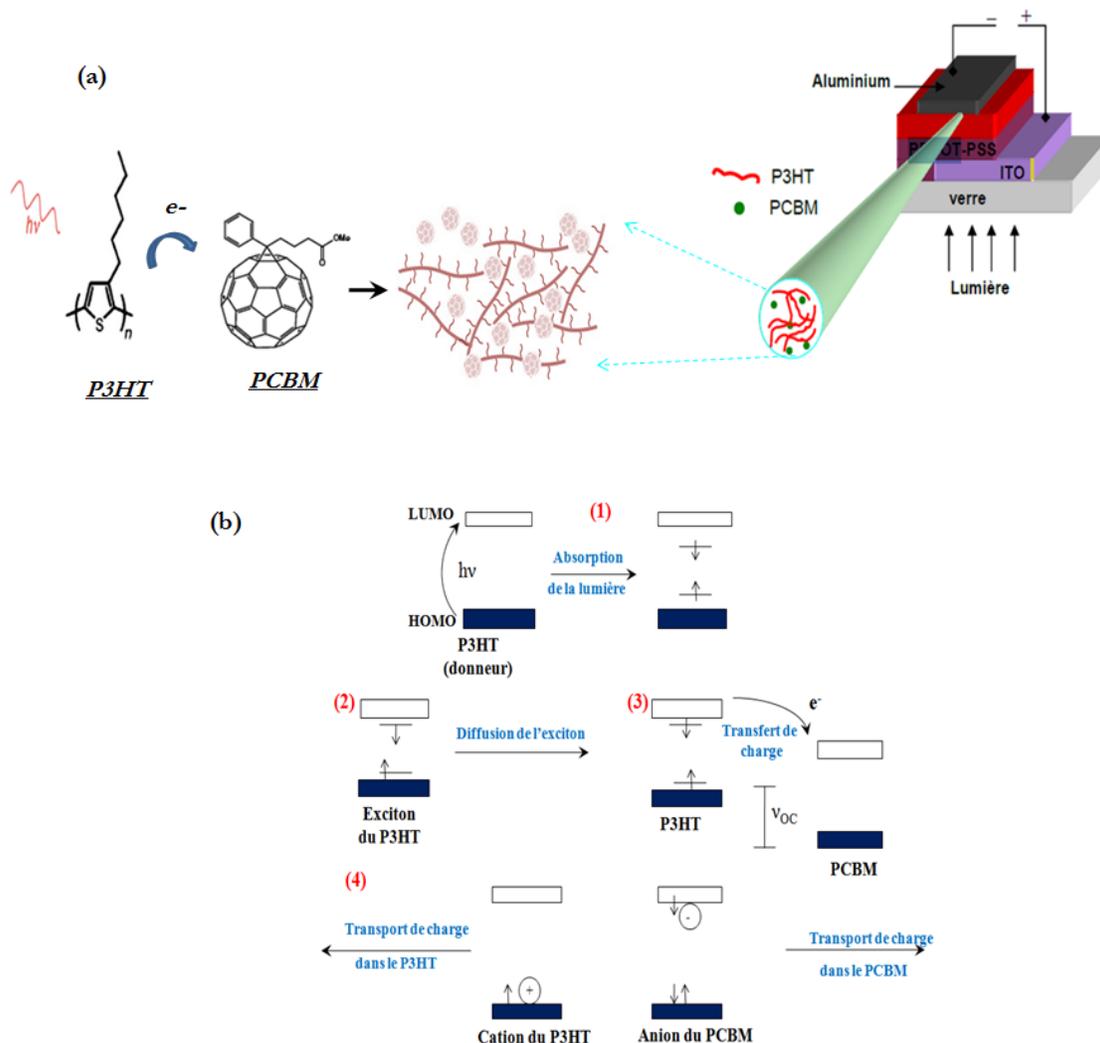


Figure 1.10. (a) Architecture d'une cellule solaire organique à hétérojonction en volume [65], (b) photogénération des charges dans une hétérojonction en volume [68].

Depuis la découverte de l'architecture HJV des CPO, plusieurs matériaux ont été expérimentés pour former la couche active du dispositif. Le plus souvent, un polymère π -conjugué joue le rôle de l'absorbeur et donneur d'électrons à un matériau accepteur d'électrons qui est, le plus souvent, un dérivé soluble de C_{60} ou C_{70} . La première cellule HJV a été élaborée par Yu et al. à partir de MEH-PPV : C_{60} (10 :1 en masse) [69]. Plus tard, des cellules solaires ont été élaborées avec la

même configuration en remplaçant C_{60} par son dérivé nommé PCBM, synthétisé par Hummelen et al. [70] pour sa meilleure solubilité. Ce type de cellule a délivré des rendements de l'ordre de 3% sous une illumination de 20 mW/cm^2 [71]. Alem et al. [72] ont aussi élaboré une cellule HJV de structure ITO/PEDOT: PSS/MEH-PPV:PCBM (1:5)/LiF/Al avec un rendement de 2,9 % sous éclairage AM1.5. Afin d'améliorer les performances des cellules solaires organiques, d'autres dérivés de PPV ont été testés dans des cellules HJV tel que le MDMO-PPV avec différents dérivés de fullerène (C_{60} , PCBM et C_{71}). Par suite, le groupe de Sariciftci [51] a remplacé les dérivés de PPV par le poly(3-hexylthiophène) dans les CPO à réseau interpénétré. Pour des composites P3HT:PCBM (1:2 en masse), ces cellules ont délivré un rendement de conversion de l'ordre de 3,5% [73]. Cependant, en diminuant la concentration du PCBM par rapport à celle de P3HT (P3HT : PCBM) (1 :0.8 en masse) pour la même configuration de cellules, le rendement a atteint 5% [74,75].

Une autre génération des CPO a été mise en place après le développement de nouveaux polymères à architecture (D-A), comme décrit précédemment. Les premières synthèses de ce type de polymères ont été effectuées par les groupes de Janssen et al [76] et Andersson et al. [77]. Les dernières années, divers polymères conjugués ont été construits autour du concept (D-A) permettant désormais de concevoir des CPO de hautes performances. La plupart des matériaux conçus autour de ce concept sont basés sur des motifs qui semblent très intéressants pour une application en photovoltaïque organique (voir figure 1.4). Parmi ces motifs on peut citer le 4,7-di-(2'-thiényl)-2,1,3-benzothiadiazole (BT), diketopyrrolopyrrole (DPP), quinoxaline (QX), le thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD). Des CPO avec de hautes performances sont obtenues à partir des polymères dérivés de ces motifs tels que le PTPTB, PFD'TBT, PMD'TBT, PMD'T'TBT, PCPD'TBT [78], PSFD'TBT, PTPD'TBT, PDT'STPD [79] et PDPP2'TT-T [80]. Nous présentons sur la figure 1.11 les structures de trois de ces nouveaux polymères.

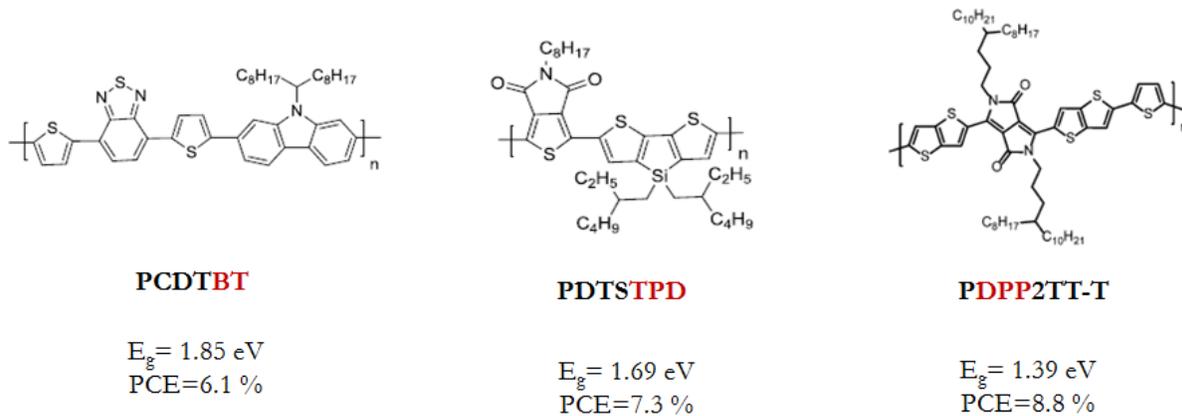


Figure 1.11. Polymères à faibles largeur de bande interdite présentant des rendements de conversion élevés dans les cellules solaires organiques tels que: PCPDTBT [78], PDTSTPD [79], PDPP2TT-T [80].

Le développement de matériaux accepteurs pour les CPO à HJV est plus limité. Rapporté pour la première fois en 1995 par Heeger et al. [81], le PCBM- C_{61} reste toujours l'accepteur le plus employé dans les CPOs. Alors, en se référant au matériau accepteur (PCBM- C_{61}), on sélectionne le matériau donneur le plus prometteur pour une application dans les CPO. La conception de nouveaux polymères (donneur) pour une application dans les CPO nécessite obligatoirement le contrôle de plusieurs paramètres. Parmi ces paramètres, la position du niveau énergétique LUMO du matériau donneur est cruciale pour un transfert efficace des électrons vers le fullerène (accepteur). Les niveaux énergétiques LUMO du donneur et de l'accepteur doivent être séparés de 0,3 à 0,5 eV. Si cette différence d'énergie est plus faible que 0,3 eV, le transfert de l'électron du polymère vers le fullerène n'est pas assez favorisé. D'autre part, une différence d'énergie plus élevée entre les niveaux d'énergie n'augmente pas l'efficacité de dispositif, indiquant que l'énergie supplémentaire semble être perdue durant le processus de conversion énergétique. D'après les calculs faits par Scharber et al. [82] (figure 1.12), le niveau énergétique LUMO du PCBM- C_{61} se situe entre -4,2 et -4,3 eV. De ce fait, un polymère idéal devrait avoir un niveau énergétique LUMO situé entre -3,8 et -4,0 eV. La couverture spectrale du polymère est également très importante pour améliorer les performances des CPO. Un polymère de largeur de bande interdite (E_g) relativement large est capable de capter beaucoup moins de photons qu'un autre de largeur de bande interdite plus faible. La diminution de la largeur de bande interdite de 1,9 eV à 1,2 eV augmente théoriquement d'environ 35 % le nombre total de photons captés et donc le courant total dans le dispositif. Etant donné que la position du niveau

énergétique LUMO du polymère est à peu près fixée du fait de l'association avec le PCBM en accepteur, une diminution de la largeur de bande interdite provoque une augmentation du niveau énergétique HOMO du polymère. D'autres travaux, par Nelson et Janssen, ont permis d'affiner ces prédictions des niveaux énergétiques, notamment pour le PCBM-C₆₁ [83,84].

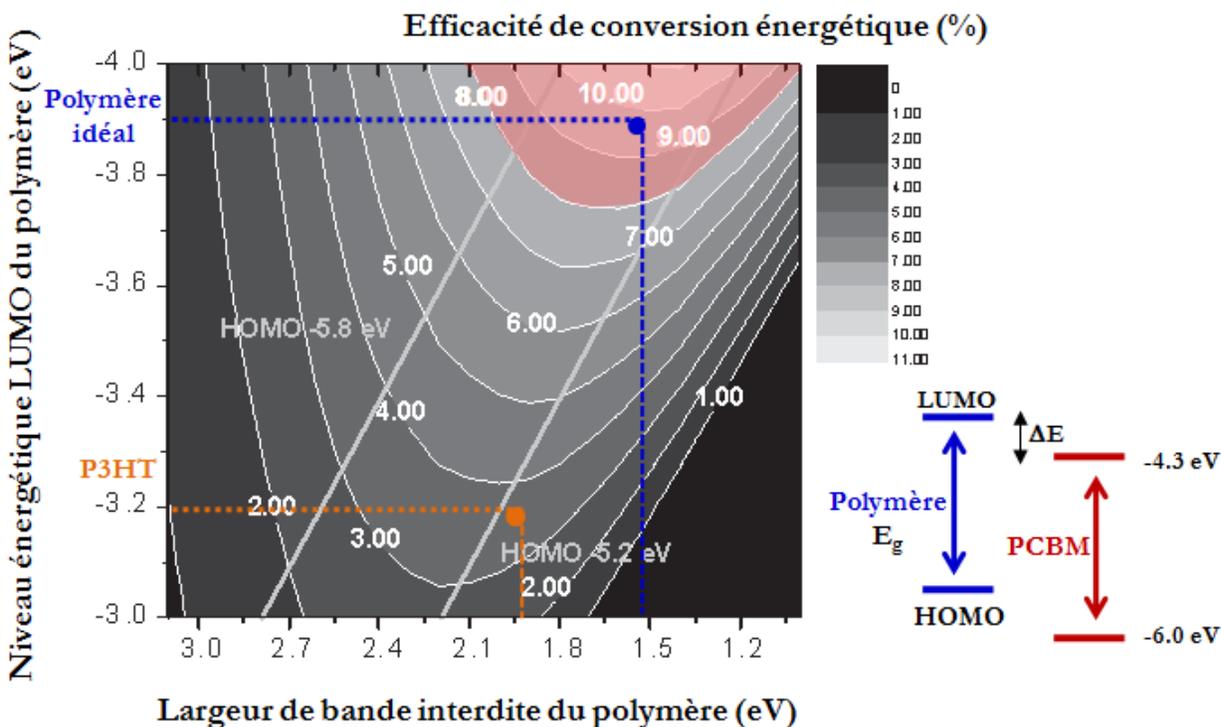


Figure 1.12. Efficacité de conversion énergétique (%) théorique d'un polymère en fonction de la largeur de bande interdite et du niveau énergétique LUMO [82].

II. Les nanostructures de carbone

Durant cette thèse, aussi bien que dans la partie expérimentale et la partie théorique, nous nous sommes intéressés à étudier l'interaction entre des nanocarbone tels que les nanotubes de carbone, le graphène et le fullerène avec des chaînes de polymère. La section suivante est consacrée à la présentation de ces nanomatériaux.

Les orbitales atomiques du carbone sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes, de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type sp^1 , sp^2 ou sp^3 , ce qui

confère à cet atome un caractère bi-, tri- ou tétravalent. A l'état pur, hors de toute combinaison avec d'autres éléments, le carbone peut s'organiser sous différentes formes allotropiques. Le plus simple, et le dernier observé, est le graphène avec une répartition en anneaux hexagonaux plans. Enroulé, ce plan donne un nanotube de 1 à 10 nm de diamètre. Empilé, en décalant un plan sur deux, il donne le graphite qui est thermodynamiquement la forme la plus stable et la plus abondante. Les fullerènes sont des molécules en forme de cages constituées d'un seul plan et dont la plus utilisée comporte 60 atomes réparties sur une sphère d'environ 1 nm de diamètre. Le diamant est un autre arrangement très compact qui peut exister comme nanoparticules. Les 3 premières formes sont présentées sur la figure 1.13.

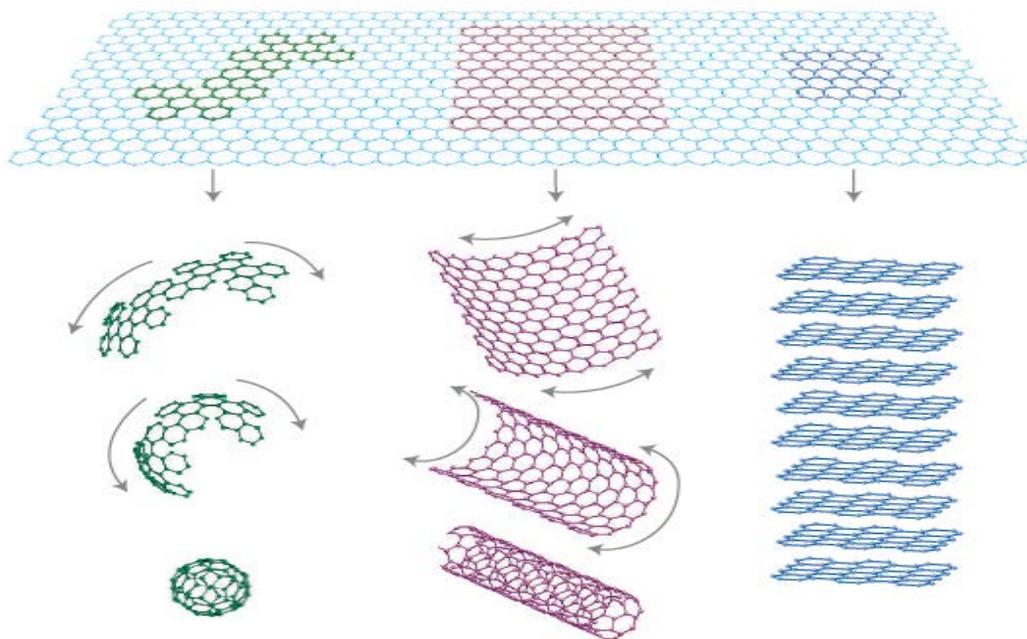


Figure 1.13. Le graphène comme brique élémentaire des autres allotropies de carbone sp^2 [85].

Grâce à la délocalisation des électrons sur les orbitales π , le graphite est un semi-métal qui conduit l'électricité mais pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges [86]. Au sein d'un objet, la structure électronique et la densité d'états au niveau de Fermi sont responsables de la manière dont la lumière va se comporter : soit elle s'y réfléchit, s'y réfracte ou est absorbée.

Au cours de ce travail, nous sommes intéressés principalement aux nanotubes de carbone (NTC) et les fullerènes décrits ci-dessous.

II.1. Les nanotubes de carbone

II.1.a. Notions générales sur les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été identifiés pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima [87], lors d'une observation par microscopie électronique à transmission, à haute résolution un sous produit du fullerène sous forme de suie. Dans ce dépôt de synthèse, il a clairement mis en évidence la présence des objets tubulaires fermés en leurs extrémités, de quelques nanomètres de diamètre [88,89]. Ces structures particulières de diamètre nanométrique, seront nommées plus tard nanotubes de carbone. Ils sont qualifiés par un indice de réflexion de 0,045 et ils sont 30 fois plus sombres que le carbone lui-même, ce qui leur permet d'absorber 99,9 % de la lumière qu'ils reçoivent.

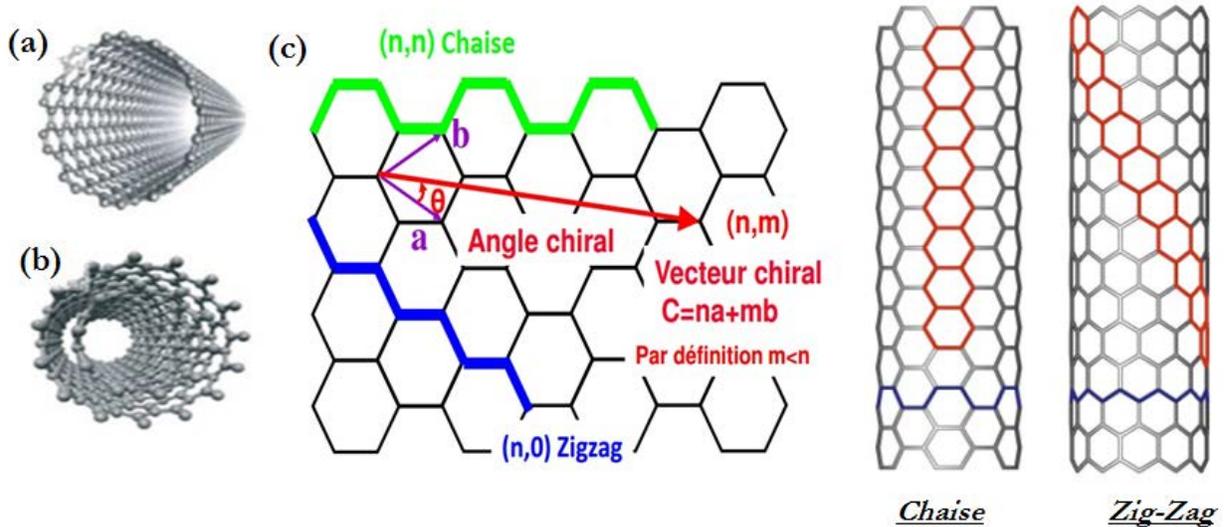


Figure 1.14. (a) Nanotube de carbone monocouche (SWNT), (b) nanotube de carbone multicouches (MWNT), (c) formation d'un nanotube de carbone à partir d'un feuillet de graphène et suivant deux différentes formes d'hélicité sur un nanotube de carbone monofeuillet [90].

Comme présenté sur la figure 1.14, selon l'enroulement du feuillet de graphène, les nanotubes de carbone peuvent présenter différentes orientations par rapport à l'axe du tube. L'orientation du cylindre par rapport aux vecteurs du plan de graphène définit la chiralité du nanotube. Le nanotube s'enroule le long du vecteur chiral $\vec{C}_n = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ défini à partir des vecteurs unitaires du feuillet

de graphène [91,92]. L'angle θ du vecteur chiral par rapport au vecteur unitaire \vec{a}_1 peut varier de 0° à 30° .

Le nanotube a une structure dite « zig-zag » pour $\theta = 0^\circ$ et une structure « chaise » pour $\theta = 30^\circ$. Dans tous les autres cas, elle est dite « chirale ». La structure du nanotube mono-feuillet (*single-wall carbon nanotubes* SWNT, figure 1.14(a)) est responsable de la structure électronique et donc des propriétés du nanotube. Les nanotubes « chaise » sont métalliques alors que les nanotubes « zig-zag » ou « chiraux » peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs. Les extrémités peuvent être ouvertes ou fermées par deux demi-fullerènes. Du fait d'interactions attractives de Van der Waals entre parois, les nanotubes monoparois ont tendance à s'agglomérer en faisceaux appelés fagots, constitués d'une vingtaine à une centaine de tubes (figure 1.15). La distance intertube dans un fagot est de l'ordre de $3,2 \text{ \AA}$. Ainsi, l'observation des nanotubes SWNT isolés n'est pas évidente et des protocoles de séparation et de dispersion doivent être envisagés afin d'isoler ces structures pour les exploiter dans les dispositifs.

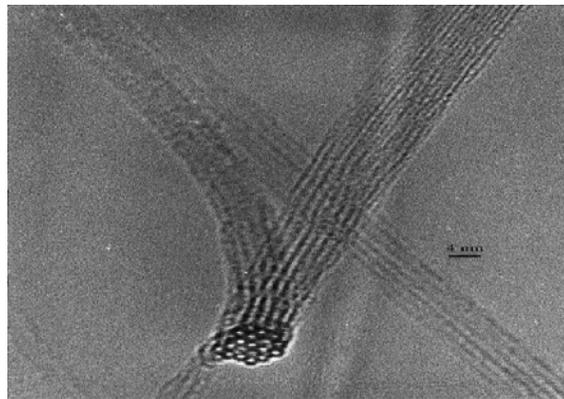


Figure 1.15. Image TEM d'un fagot de nanotubes de carbone mono-feuillets [93].

Les nanotubes de carbone multi-feuillets (*multi-wall carbon nanotubes* MWNT) (figure 1.14(c)) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité et imbriqués les uns dans les autres. La distance intertube dans les MWNT est de l'ordre de $3,44 \text{ \AA}$, proche de celle entre deux feuilles de graphène ($3,35 \text{ \AA}$). Le diamètre extérieur augmente avec le nombre de feuillets constituant le nanotube: entre 2 et 25 nm, pour une longueur allant typiquement de 20 à 80 μm . Par contre, un nanotube multi-parois étant constitué de tubes coaxiaux de chiralités différentes, les MWNT sont considérés comme toujours métalliques.

II.1.b. Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

Un composite est un assemblage d'au moins deux matériaux généralement non miscibles, une matrice et des particules utilisées comme renforts (à visée de renfort mécanique) ou charges (à visée d'autres fonctionnalités). L'usage des nanotubes de carbone monofeuillets dans les nanocomposites avec des polymères π -conjugués, notamment le P3HT, a attiré une attention particulière grâce au comportement optique et de photoconduction nettement amélioré par rapport au polymère seul [94-98].

L'efficacité des nanotubes de carbone dans les composites dépend fortement de leur dispersion au sein des matrices de polymères. La dispersion des nanotubes nécessite généralement une étape de sonication [99]. Cependant, cette méthode tend à générer des défauts dans les chaînes du polymère comme dans les nanotubes de carbone. Le P3HT est d'autant plus sensible à ce traitement qui peut détruire les groupements alkyles latéraux nécessaires pour sa solubilité et sa bonne organisation. D'autres stratégies ont été développées pour bien disperser les nanotubes de carbone avec les polymères. On peut citer l'ultracentrifugation à ultra-gradient de densité ont permis de séparer très efficacement les SWNT [100], la séparation électrophorétique [101], la chromatographie [102]. Alternativement, le mélange d'une solution de polymère et une dispersion des NTC dans le même solvant permet de réaliser des nanocomposites avec des nanotubes bien dispersés [95].

Les nanotubes de carbone sont considérés comme de potentiels matériaux applicables pour la fabrication des cellules photovoltaïques, par le biais de phénomènes de transfert électronique au sein duquel les NTC jouent le rôle d'accepteur. Cependant, le développement de ces applications à haute valeur ajoutée a été freiné par les problèmes de mise en œuvre des NTC (résultant de la difficulté de les disperser dans un milieu polymère), par la possibilité de disposer d'un type de SWNT à caractéristiques contrôlées et à coût compétitif, ainsi que par la difficulté à disperser les fagots de nanotubes. Pour ce dernier point, une stratégie largement adoptée réside dans la fonctionnalisation des nanotubes avec des chaînes polymères π -conjuguées ou des surfactants qui entrent en compétition avec les interactions entre SWNT. Cette stratégie est particulièrement adaptée pour la préparation de nanocomposites à matrice en polymère conjugué. Les principales méthodes de

fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec les polymères conjugués sont introduites ci-dessous :

- **Fonctionnalisation covalente.** Les applications qu'offrent les nanotubes de carbone sont multiples. Ils peuvent avoir des buts précis comme conduire la chaleur ou l'électricité à travers certains objets, les renforcer mécaniquement, ou encore les donner des propriétés d'adsorption. La liaison covalente des NTC avec des chaînes de polymère permet par exemple d'obtenir une bonne conductivité électrique tout en conservant et améliorant les propriétés mécaniques du polymère (légèreté, élasticité, résistance, ...) [103]. Toutefois, les liaisons covalentes avec la paroi des nanotubes provoquent des défauts sur la paroi qui peuvent affecter les propriétés de manière critique.

- **Fonctionnalisation non covalente.** Les nanotubes de carbone sont relativement peu réactifs et une modification chimique de leur surface fait souvent appel à des espèces fortement réactives (oxydants forts, réducteurs forts, espèces radicalaires par exemple) qui provoquent une altération des parois des nanotubes. C'est pourquoi une chimie de greffage de nanotubes basée sur des interactions non covalentes s'est fortement développée ces dernières années (adsorption de tensioactifs, enroulement de polymères, d'ADN, etc.). La fonctionnalisation non covalente implique une liaison physique entre le nanotube et la molécule greffée de type Van der Waals ou « π -stacking ». Il s'agit d'un recouvrement des orbitales π des électrons des deux systèmes. Les bons candidats pour le « π -stacking » sont des molécules riches en électrons π qui vont interagir avec ceux du nanotube. En effet, Yang et al. [104] ont montré par des calculs de dynamique moléculaire que les polymères aromatiques avec un noyau phényle étaient de très bons candidats pour l'interaction non-covalente par π -stacking avec les SWNT grâce à leur flexibilité, importante pour augmenter l'interaction intermoléculaire. Dans ce contexte, les travaux de thèse de Florian Massuyeau montrent que le précurseur du PPV paraît être un bon polymère pour la dispersion en solution des SWNT, quelle que soit la méthode de synthèse, également leur fonctionnalisation et interaction par « π -stacking » [105] (figure 1.17). En effet, une étude DFT de Massuyeau et Ewels a montré que les chaînes de PPV s'arrangent parallèlement aux axes des SWNT [106].

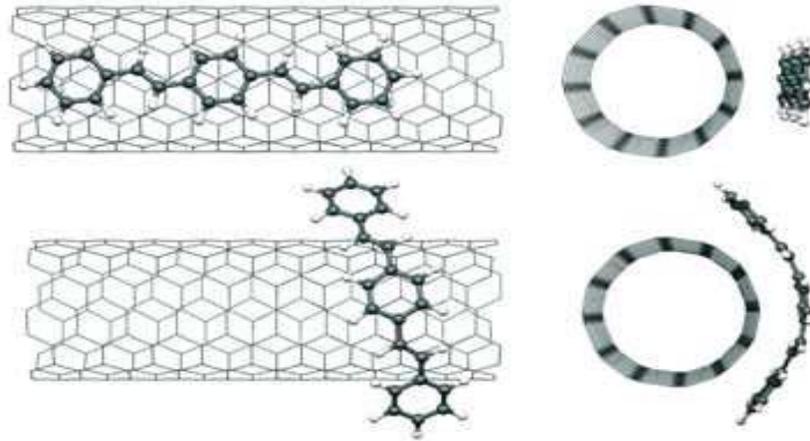


Figure 1.17. Fonctionnalisation entre PPV et le SWNT par π -stacking [106].

Quelques études ont aussi porté sur le mécanisme d'interaction entre le PVK et les nanotubes de carbone via une synthèse électrochimique [107,108]. En effet, les effets stériques issus de la fonctionnalisation du polymère, ainsi que l'existence des sites de défaut dans la structure du PVK entraînent la perturbation de la vibration benzène des NTC et des groupements vinyliène du PVK. Ceci provoque la formation d'un complexe de transfert de charge provenant d'un cation radical du PVK et un anion radical des nanotubes de carbone.

II.2. Le fullerène et ses dérivés

Un fullerène peut prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère ou d'un ellipsoïde. Les fullerènes sont formés à partir d'anneaux pentagonaux et heptagonaux, ce qui empêche le feuillet d'être plat. Outre le C_{60} , formé de 12 pentagones et 20 hexagones judicieusement disposés, d'autres fullerènes sont produits dans la nature tels que le C_{61} , C_{70} , C_{71} et le C_{84} . Le diamètre des fullerènes est de l'ordre du nanomètre, ceux-ci sont des solides qui ne sont pas liés entre eux.

Le PCBM, [6,6]-phényle- C_{61} -butanoate de méthyle, est un semi-conducteur organique de type n (accepteur d'électrons) constitué d'une unité fullerène C_{61} (un C_{60} classique avec un groupement méthyle- CH_2 -latéral) substitué avec un groupe phényle- C_6H_5 d'un coté ainsi qu'avec un ester d'acide butyrique- $(CH_2)_3-COO-CH_3$ (figure 1.18). Les propriétés structurales et conductrices surprenantes font que ces nanoparticules et leurs dérivés des matériaux sont exploitables dans plusieurs champs

d'activités, en particulier le domaine photovoltaïque pour former des jonctions p-n avec des poly(alkylthiophènes) comme le P3HT, le PEDOT ou encore des composites [109-113].

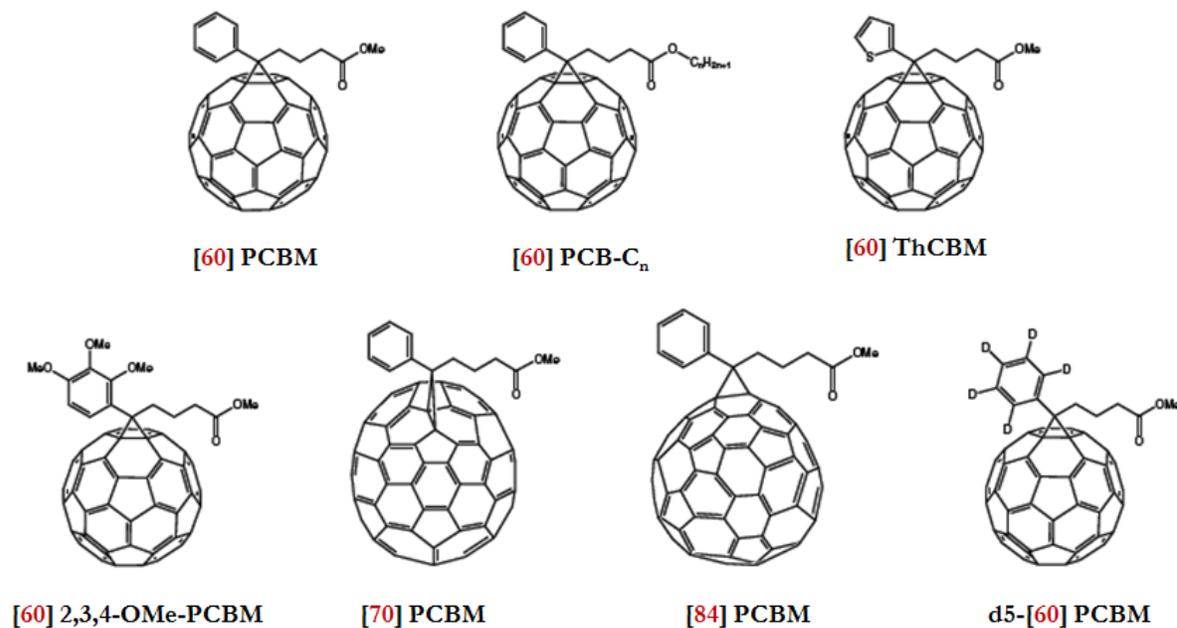


Figure 1.18. Différentes formes dérivées de la molécule [60] PCBM [114].

Comme mentionné précédemment, l'assemblage entre le PCBM et un polymère π -conjugué comme couche active dans les CPO permet d'obtenir des performances élevées en comparaison avec le C₆₀ [115-117]. La substitution du [60] PCBM par d'autres dérivés comme le [70] PCBM peut, dans certains cas, améliorer les performances des CPO [118]. Ce dérivé a augmenté l'absorption de photons dans la région visible par rapport au [60] PCBM. Cela peut conduire à l'amélioration de la lumière récoltée dans une CPO en particulier en combinaison avec des matériaux donneurs de large bande interdite comme le MDMO-PPV. Durant les dernières années, plusieurs autres structures prometteuses sont apparues pour remplacer le [60] PCBM dans les CPO. Entre autres, on peut citer le [84] PCBM, le [60] ThCBM et [60] bisPCBM. Des dispositifs contenant ces fullerènes possèdent des performances égales ou légèrement supérieures aux mêmes dispositifs contenant du PCBM-C₆₁ ont été réalisés [119,120].

III. Les nanostructures 1D à base de polymères π -conjugués: mise en forme par stratégie hard template, propriétés et applications

Les nanoparticules sont caractérisées par le fait qu'au moins une de leurs dimensions est de l'ordre de 1 à 100 nm. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (structures 0D), de nanofils, nanotubes ou nanorubans (structures 1D), ou encore de couches minces et multicouches nanométriques (2D). Les propriétés physiques des nanoparticules sont différentes de celles des matériaux massifs, ce qui en fait des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans des domaines d'application variés tels que la nanoélectronique, la nanomédecine, le stockage et la conversion de l'énergie, etc.

La géométrie qui nous a intéressés est celle de nanostructures 1D caractérisées en particulier par leur facteur de forme, *i.e.* le rapport de la longueur sur le diamètre. On distingue ainsi :

- les nanofibres: structures ayant un facteur de forme nettement supérieur à 1 et dont le diamètre est de l'ordre de un à une centaine de nanomètres et la longueur de quelques nanomètres à quelques micromètres, voire plusieurs millimètres. Ce terme générique inclut les nanofils, nanotubes, nanopiliers.
- les nanofils: nanofibres dont le cœur du cylindre est rempli.
- les nanotubes: nanofibres comportant une paroi cylindrique dont le cœur est vide.
- les nanopiliers ou nano-bâtonnets: nanofibres ayant un facteur de forme peu élevé (typiquement inférieur à 10).

Plusieurs méthodes d'élaboration de nanofibres à base de polymères ont été développées. Principalement, il s'agit des méthodes *template* présentés ci-dessous, et l'electrospinning [121]. Pour les méthodes *template*, on distingue celles utilisant un moule rigide (*hard template*), les méthodes utilisant un moule constitué de molécules auto-organisées (*soft template*) et les autres méthodes en l'absence de moule (*template free*). Elles présentent des caractéristiques très variées et elles sont plus au moins bien adaptées selon l'objectif visé. Le cahier des charges associé à une application comprend des critères directement liés à la stratégie de synthèse tels que le procédé de mise en œuvre (voie liquide ou phase vapeur), la morphologie des nano-objets, la quantité produite, la reproductibilité, leur organisation ainsi que leur manipulation. Dans le cas des nanostructures organiques, la ou les

fonctionnalités visées (propriétés électrique, optique, magnétique, thermique) sont directement reliées à la structure moléculaire et supramoléculaire qui peut être affectée par le procédé de mise en forme.

III.1. Stratégie hard template et membranes nanoporeuses

La méthode *hard template* (moule), utilisée comme méthode d'essai dans cette thèse, est une méthode alternative simple et peu coûteuse de mise en œuvre. Cette stratégie de synthèse/mise en forme a été exploitée avec succès pour réaliser des nanostructures d'une grande variété de matériaux, en particulier des métaux, magnétiques ou non, et des polymères conjugués [122-124]. Charles R. Martin [125] est le premier à avoir utilisé cette méthode pour fabriquer des nanofils et nanotubes de polymères conjugués. Depuis une quinzaine d'années, l'équipe de recherche PMN "Physiques des Matériaux et Nanostructures" à l'IMN a développé cette méthode pour l'élaboration de divers matériaux nanométriques [126-129]. La mise en forme des nano-objets consiste à remplir par divers procédés les nanopores de membranes par le(s) matériau(x) souhaité(s). Le template consiste en une membrane nanoporeuse constituée de 10^6 à 10^{11} pores, nanopores qui peuvent être orientés parallèlement. L'un des avantages de cette technique est le contrôle de la forme (surface extérieure) et l'orientation des nanostructures via la distribution des nanopores dans la membrane. Il existe plusieurs types de membranes. Les plus communément utilisées pour synthétiser des nanofils ou nanotubes sont les membranes commerciales d'alumine poreuse fabriquées par oxydation anodique d'un film d'aluminium (AAO, pour *anodized aluminum oxide*) [130-134] ou de polycarbonate [126,135-137] fabriquées par processus de *track-etching* (irradiation d'une feuille de polycarbonate par un faisceau d'ions puis attaque chimique sélective). On trouve aussi d'autres types de membranes telles que des membranes en silicium poreux, des films de copolymères diblocks, des membranes de polyméthyl-méthacrylate ou encore certaines zéolithes (MCM-41,...), etc.

Durant mes travaux de thèse, des membranes nanoporeuses d'alumines commerciales "*Whatman (anodic13)*" ont été utilisées. Ces dernières présentent des pores très verticaux naturellement organisés en un réseau proche d'une organisation hexagonale. Le diamètre des pores peut varier entre 20 et 200 nm et l'épaisseur est environ de 60 μm pour une densité des pores de l'ordre de 10^{10} pores/ cm^2 . L'axe de ces pores est orienté perpendiculairement à la surface de la membrane. Un atout de ces membranes est leur résistance thermique. En effet, elles supportent des températures de 800

°C et peuvent donc être exploitées pour des procédés à haute température, contrairement aux membranes de polymère.

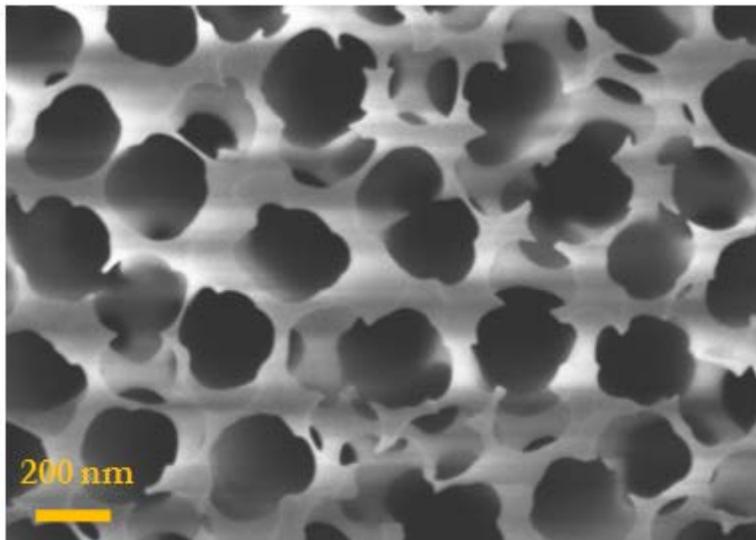


Figure 1.19. Cliché MEB (vue de dessus) d'une membrane d'alumine dont le diamètre est compris entre 200 et 220 nm.

Seulement certains acides forts tels que l'acide phosphorique et certaines bases fortes tels que l'hydroxyde de sodium concentré dissolvent l'alumine. Par contre, cette relative robustesse des membranes peut être un handicap: si nous souhaitons étudier de manière isolée les nanostructures réalisées, cela nécessite l'élimination totale de la membrane d'alumine. Il faut donc s'assurer au préalable de la stabilité du matériau synthétisé vis-à-vis de la solution d'attaque du moule, sous peine de voir les nanofils altérés ou détruits lors de la dissolution de la membrane.

Voyons maintenant les principaux procédés de remplissage des nanopores par un polymère à l'aide de procédés assistés par solvant (*solvent-assisted*) et en phase fondue (*melt-assisted*).

- **Procédé *solvent-assisted*.** La mise en forme des nanofils ou nanotubes de polymères par la méthode *solvent-assisted* a été bien comprise et décrite par Steinhart pour des polymères non conjugués [138,139]. Cette technique consiste à mouiller une membrane poreuse avec une solution contenant le polymère. Ce dernier diffuse à l'intérieur des pores sous l'action des forces de capillarité et se solidifie après évaporation du solvant. Généralement, la concentration du polymère dans la solution, le volume déposé ainsi que la géométrie de la membrane utilisée sont des paramètres qui permettent de contrôler la morphologie des fibres élaborés (fils ou tubes).

Ce protocole a été largement utilisé au laboratoire pour divers polymères conjugués en solution tels que le précurseur du PPV, le polyfluorène (PFO) et le poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophène) (F8T2) ainsi que pour des nanocomposites PPV-SWNT synthétisés au cours de deux précédentes thèses [105,140].

- **Méthodes *melt-assisted*.** Ce procédé consiste, comme illustré sur la figure 1.20, à déposer sur la surface d'une membrane une couche fine de quelques μm de polymère et à effectuer un recuit sous vide à une température supérieure à la température de fusion. Sous l'action de température, le polymère en phase liquide diffuse à l'intérieur des pores. Le refroidissement permet alors la solidification du polymère au sein des pores en formant des réseaux de fils ou tubes. Cette méthode a été exploitée en particulier par l'équipe de Redmond pour élaborer des nanofils de divers polymères π -conjugués exploités pour réaliser le premier nano-laser organique [141-144].

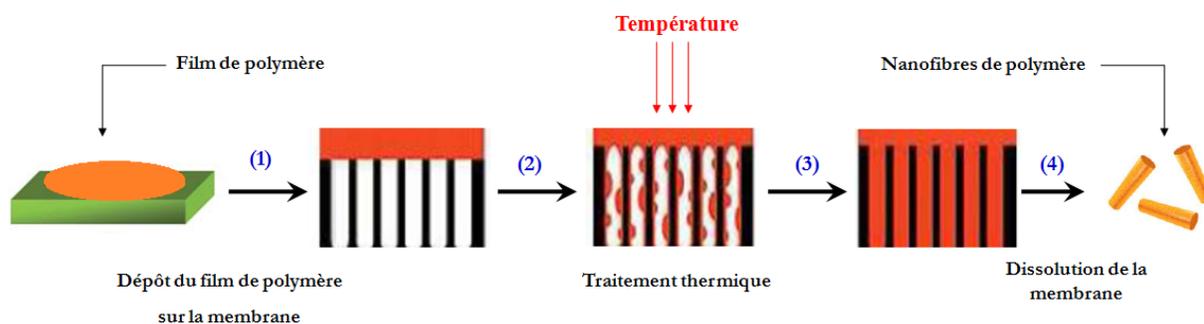


Figure 1.20. Représentation schématique des étapes de la synthèse des nanofibres d'un polymère par méthode *melt-assisted*.

III.2. Propriétés et applications des nanofils et nanotubes de polymères π -conjugués

Le très fort engouement pour l'étude de nano-objets des polymères conjugués et des systèmes hybrides à base de polymères conjugués s'explique par l'amélioration de leurs propriétés (opto)électroniques ou l'émergence de nouveaux comportements, comparativement à celles des films ou des poudres de ces matériaux. Il en résulte de nouvelles opportunités pour améliorer les performances des dispositifs. Ces modifications de propriétés proviennent d'effets de confinement

(dimensions de l'objet comparables aux longueurs physiques caractéristiques), de l'augmentation des interfaces et/ou d'une modification de la structure moléculaire et supramoléculaire provoquée par les procédés de mise en forme. L'exploration de ces nano-objets, nanostructures et nanocomposites ouvrent des perspectives excitantes pour une nouvelle génération de dispositifs et d'applications (opto)électroniques. Dans ce manuscrit, j'effectue un bref état de l'art de ce domaine, sachant que des articles de revue ont été publiés récemment sur ce domaine [128,145].

Concernant les polymères conjugués, un facteur limitant les performances est la faible qualité structurale après préparation de films par technique *spin coating*, *dip coating* ou *spray coating*. Une des alternatives proposées par certaines équipes est de contrôler la structure (supra)moléculaire des polymères π -conjugués au sein de nanostructures. Dans ce contexte, on peut mentionner la réalisation des nano-pointes émettrices à effet de champs par Joo et al. [146] à base des nanofibres polymériques de PEDOT, PPV ou PPy synthétisées par polymérisation électrochimique ou méthode CVD au sein d'une membrane d'alumine. Les nanofibres sont l'objet de nombreuses études pour des exploitations comme nano-sources lumineuses. Une nano-OLED de 60 nm de diamètre à base de MEH-PPV fabriquée par nano-lithographie (*spin casting* MEH-PPV dans des trous cylindriques) présente des spectres d'électroluminescence (EL) similaires aux spectres de photoluminescence (PL), et ses caractéristiques électriques sont également analogues à celles mesurées sur un film mince [147] (figure 1.21).

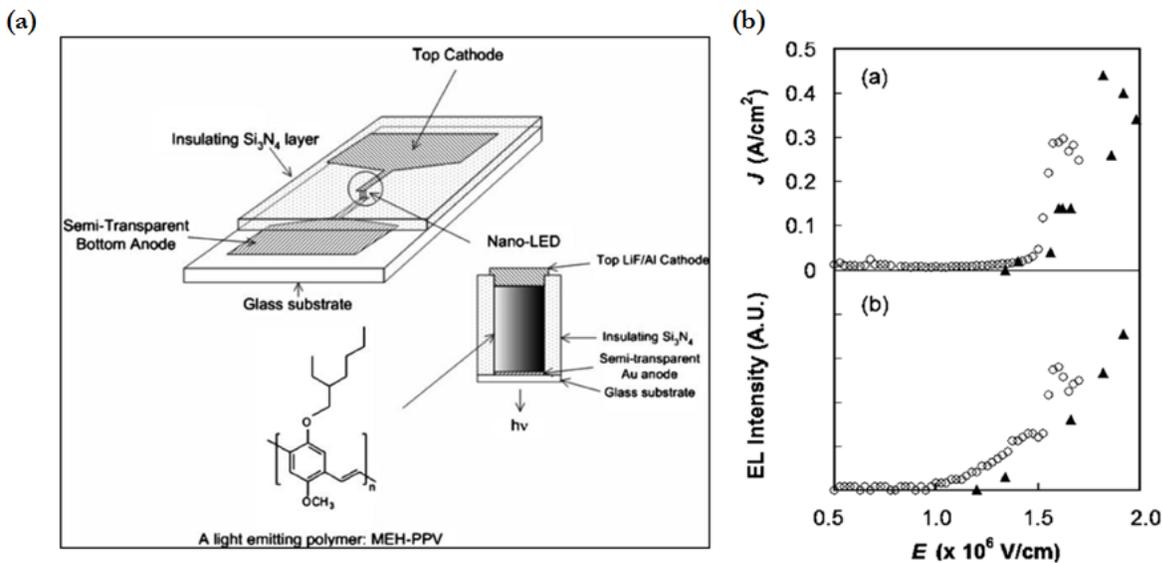


Figure 1.21. (a) Représentation schématique de la structure d'une nano-OLED à base de MEH-PPV. (b) Caractéristiques J-V et électroluminescence d'une OLED à base d'une couche mince de référence (cercles creux) et celles d'une nano-OLED (triangles solides) [147].

Les propriétés de photoconduction de nanofibres des polymères π -conjugués ont été également explorées, la géométrie en réseau de nanofibres 1D étant très bien adaptée pour le développement de photodétecteurs, de phototransistors et des dispositifs photovoltaïques. La photoconduction d'un matériau survient si la conductivité électrique sous illumination est amplifiée par rapport à la conductivité sans illumination. Mais assez peu de travaux ont porté sur la photoconduction de charges dans les nanostructures polymériques. Redmond et al. [148,149] ont étudié les propriétés de photoconduction d'un nanofil de poly [(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophène)] (F8T2) synthétisés par méthode *hard template*. Des mesures électriques, sous une tension de 40 V, montrent un caractère réversible du photocourant ainsi qu'une sensibilité (définie par $R_{res} = I_{ph} / [\text{flux énergétique}]$) égale à 0,4 mA/W comparable à celle déjà démontrée pour des nanofils de semi-conducteurs inorganiques à base de InP et ZnO (figure 1.22(a)). Les propriétés de photoconduction d'un nanofil coaxial composé d'un cœur de PPV et une gaine de carbone obtenue par carbonisation du PPV ont été étudiées par Kim et al. [150]. La photoconduction des nanofibres de PPV seule étant trop faible, la géométrie coaxiale permet de bénéficier de la gaine de carbone afin d'amplifier la séparation des paires excitoniques photogénérés. Ainsi, la conduction des nanofibres

coaxiales sous illumination (lampe à xénon) est 6 à 10 fois plus élevée que la conduction mesurée dans l'obscurité (Figure 1.22(b)).

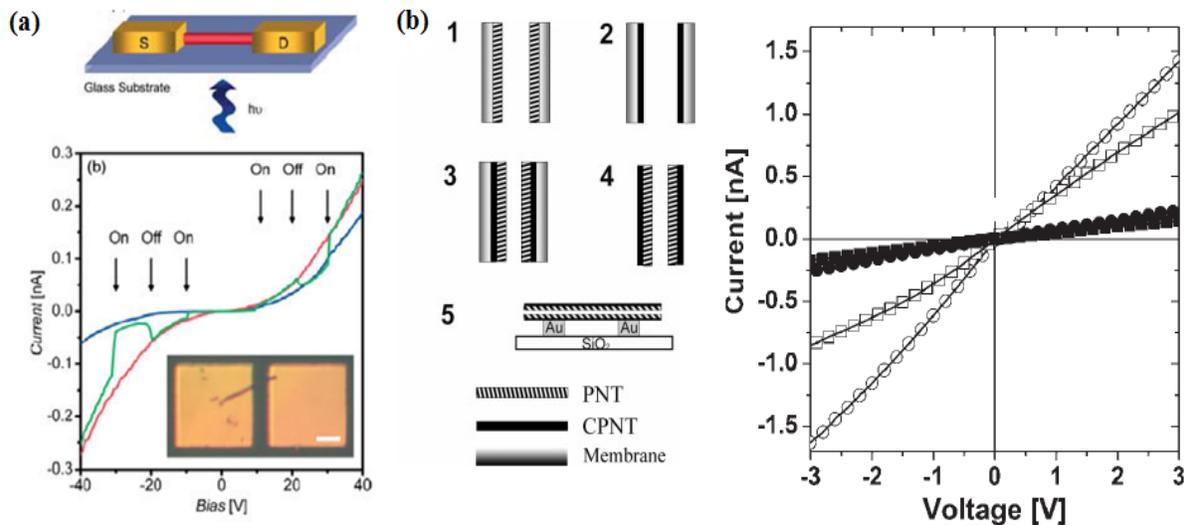


Figure 1.22. (a) Caractéristiques I-V d'un nanofil de F8T2 en fonctionnement sans éclairnement (courbe bleue) et sous éclairnement à 405 nm (courbe rouge). La courbe verte présente le caractère réversible du photocourant sous éclairnement intermittent. L'insert présente une image optique du dispositif (échelle 10 μm) [148]. (b) (à gauche) Schéma de la préparation de nanofils coaxiaux: PNT (nanotubes de PPV) et CPNT (nanotube de PPV carbonés) déposés sur des électrodes d'or. (à droite) Courbes I-V sous illumination (courbe blanche) et dans l'obscurité (courbe noire) [150].

Quelques travaux récents portent sur la nanostructuration du P3HT et du P3HT-PCBM. En particulier, une organisation des PCBM et du P3HT en réseaux interpénétrés constitue une géométrie très prometteuse pour améliorer les performances de cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction de volume. Cette organisation permettrait de bénéficier du facteur de forme élevé des nanofibres polymériques de manière à maximiser les zones interfaciales et ainsi les séparations de charges par recombinaison des excitons photogénérés. Dans ce contexte, des premiers dispositifs à base de nanofibres de P3HT montrent des performances comparables à un système conventionnel sous forme de film mince [151,152]. Plus récemment, une équipe taïwanaise a élaboré un tapis de nano-bâtonnets composites comportant une gaine de P3HT et un cœur de PCBM. Le comportement photovoltaïque de ce réseau de nano-bâtonnets a été aussi étudié et un rendement de conversion de 2% a été reporté (Figure 1.23) [153,154]. Ce dispositif présente une amélioration significative par

rapport au dispositif conventionnel (couche mince) en termes de rendements quantiques interne et externe qui provient du transport de charges. Des dispositifs similaires à base de nanofibres de P3BT ont permis d'améliorer d'un ordre de grandeur le rendement de conversion photovoltaïque (> 3,5%) par rapport à un dispositif conventionnel sous forme de film mince [155-157].

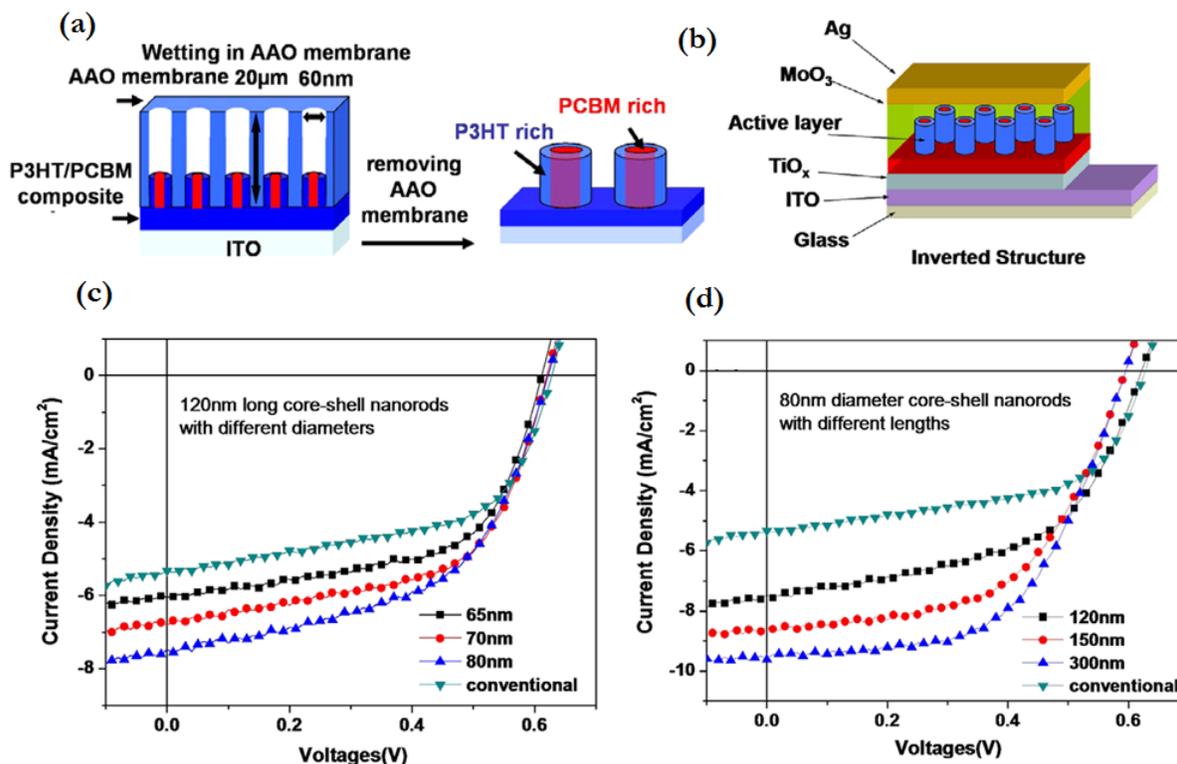


Figure 1.23. (a) Procédé de synthèse d'un réseau ordonné de nano-bâtonnets coaxiaux P3HT/PCBM [153]. (b) Schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction de volume à base d'une couche cœur-gaine PCBM/P3HT fabriquée à l'aide d'une membrane d'alumine. (c) et (d) Caractéristique J-V d'un réseau de nano-bâtonnets de longueur 120 nm et diamètre variable ((c)) ou de diamètre fixé à 80 nm et longueur variable ((d)) [154].

IV. Modélisation moléculaire: méthodes et formalismes théoriques

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Aujourd'hui, les systèmes moléculaires qui peuvent être modélisés sont

de plus en plus complexes, grâce aux progrès des calculateurs et notamment à l'essor du calcul parallèle intensif.

Actuellement, il existe différents types de modélisation moléculaire permettant d'établir une bonne description de la corrélation structure-propriétés. Les méthodes de calculs quantiques (ab-initio, semi-empiriques et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) concernent l'organisation des atomes entre eux sur des distances de l'ordre du rayon atomique et une échelle temporelle de l'ordre de la femtoseconde. Quant aux méthodes de type dynamique moléculaire, elles traitent des interactions au niveau moléculaire de structures en interaction à une échelle spatiale de l'ordre du nanomètre et une échelle de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde.

Parmi toutes ces méthodes associant le calcul quantique, la théorie de la fonctionnelle de la densité fait l'objet d'une attention soutenue. Cette théorie permet de modéliser, par le biais des fonctionnelles d'échange et de corrélation, la géométrie, la structure électronique ainsi que les propriétés structurales et optiques de la molécule. Cependant, étant donné les nombreux paramètres de calcul disponibles dans les codes utilisés, il peut être délicat de valider a priori les résultats obtenus par simulation. Aussi, la comparaison avec l'expérience constitue une étape souvent indispensable pour valider le choix des paramètres de calcul. Nous avons suivi cette démarche pour les deux études présentées aux chapitres 2 et 3.

IV.1. Méthodes de calcul utilisées au cours de cette thèse

IV.1.a. La théorie de la fonctionnelle de la densité: principe et approximations

Une alternative au traitement des propriétés physiques des matériaux rarement décrites avec exactitude à cause de la complexité que présentent ces systèmes à N particules est la théorie de la fonctionnelle de la densité. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Comme son nom l'indique, elle énonce que l'énergie d'un système à N particules est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde.

$$E_{\text{systeme}} = E(\rho(r)) \quad (1.1)$$

L'objectif principal de la DFT est la reformulation du problème quantique à N corps en un problème monocorps. En fait, l'idée centrale de cette dernière est que seule la densité électronique $[\rho(r)]$ de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des

observables, à savoir l'énergie (r étant une variable d'espace). Cette méthode repose sur deux théorèmes fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn et Kohn-Sham [158].

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$, ce potentiel est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité $n_0(r)$ de la particule dans son état fondamental. Le deuxième présente l'énergie comme une fonctionnelle de la densité. Pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. Kohn et Sham ont proposé une théorie qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe. Par suite, la fonctionnelle énergie est donnée par l'expression suivante:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.2)$$

où $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation et $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique approchée, données par [158]:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (1.3)$$

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (1.4)$$

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (1.5)$$

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte dont la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} , associé à l'énergie $E_{xc}[\rho]$ et exprimé par l'équation 1.5, reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Les calculs DFT sur les systèmes conjugués peuvent être effectués à l'aide de la fonctionnelle LDA ainsi que par différentes fonctionnelles GGA.

- **L'approximation de la densité locale LDA:** Elle constitue l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Elle est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons, c'est-à-dire qu'elle dépend uniquement de la densité électronique en chaque point du système et néglige toute influence de l'inhomogénéité du système. Malgré la simplicité de cette approche, elle permet néanmoins d'obtenir des bons résultats.
- **L'approximation des gradients généralisée GGA:** Elle est parfois nommée « méthode non locale ». Comme nous avons vu, la LDA suppose que la densité électronique est uniforme. Cependant, la plupart des systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. La méthode GGA a été développée de manière à tenir en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange-corrélation en fonction du gradient de la densité. Elle mène habituellement à de plus basses énergies d'échange que la fonctionnelle LDA, et par conséquent, à de plus basses énergies de liaison. Les fonctionnelles de Perdew et Wang (PW) [159,160] ou de Becke (B) [161] sont utilisées pour décrire l'énergie d'échange et la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [162] sert à décrire l'énergie de corrélation.

IV.1.b. Les méthodes semi empiriques

Contrairement aux méthodes *ab initio* (Hartree-Fock et DFT), les méthodes semi-empiriques développent des données ajustées sur des résultats expérimentaux. Le protocole de calcul est simplifié en appliquant diverses approximations supplémentaires telles que celle de "frozen-core". Cette dernière repose sur le fait que la contribution des électrons de cœur peut être négligée et que seuls les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons chimiques. Ceci permet une réduction significative du temps de calcul. Il existe ainsi de nombreuses méthodes semi-empiriques qui dépendent du nombre de simplifications (types d'interactions négligées) et des paramétrages: CNDO, NNDO, MNDO, AM1, PM3, SAM1. La méthode AM1, développée en 1985, est la plus utilisée et donne souvent de très bons résultats pour un temps de calcul très réduit par rapport aux méthodes *ab initio* [163,164]. Récemment, ces méthodes commencent à introduire un traitement des électrons d. Il s'agit des méthodes AM1/d et PM3/d.

IV.2. Méthodologie et codes de calculs

Les études des propriétés géométriques, électroniques et optiques des systèmes étudiés au cours de cette thèse sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. J'ai modélisé diverses molécules à l'aide des calculs DFT et TDDFT et en comparant les résultats avec des données expérimentales. Pour cela, différents logiciels de modélisation ont été employés tels que CHEM3D, GAUSSIAN 3, GAUSSIAN9, HyperChem, etc. Ces derniers sont interfacés avec des programmes tels que GaussView 3 et 5, CS ChemDraw Pro (*Chemical Structure Drawing Standard*), etc.

En règle générale, au cours de cette thèse, la procédure de la modélisation des systèmes moléculaires a consisté en une première optimisation de la molécule en phase gaz dans le but de chercher la conformation la plus stable. Cette tâche est équivalente à la recherche de l'ensemble de coordonnées nucléaires permettant d'atteindre le minimum global de cette surface d'énergie. Un calcul d'optimisation de géométrie est arrêté lorsque l'énergie totale du système calculée ne varie plus significativement par rapport à un critère de convergence. A cette étape, la stabilité de la structure (minimum d'énergie et état de transition) est vérifiée par un calcul de fréquences analytiques. Cette première optimisation nous fournit des informations à propos des niveaux HOMO et LUMO, et par la suite la largeur de la bande interdite (HOMO-LUMO).

Dans le but de déterminer les structures les plus stables des matériaux étudiés, nous avons à choisir une méthode d'optimisation. Cette méthode doit vérifier de manière performante certains critères qui nous apparaissent importants tels que: l'aptitude à s'adapter à notre système réel, la capacité d'atteindre « rapidement » un résultat satisfaisant et un champ d'exploitation de l'espace de configuration le plus vaste possible. Dans ce contexte, différentes méthodes de calcul ont été employées pour examiner l'état fondamental de nos systèmes moléculaires tels que les codes B3LYP, PBE0 et B3PW91 et la base 6-31G (d). Le code B3LYP (*Becke 3-parameter, Lee, Yang and Parr*) [165-168] est une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison entre la fonctionnelle d'échange de Becke B3 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, LYP. Par comparaison avec la fonctionnelle B3PW91, le B3LYP est obtenue par substitution dans la forme de B3PW91 de la fonctionnelle de corrélation de Perdew, Wang par la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr. Elle est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT dans la modélisation de la structure des polymères π -conjugués et plus largement les systèmes carbonés alors que la fonctionnelle B3LYP représentait 80% des simulations sur la période 1990-2006 [169]. Il convient toutefois de préciser qu'elle continue d'être utilisée avec succès. La fonctionnelle PBE0 développée

par C. Adamo et ses collaborateurs [170] est une fonctionnelle hybride qui contient 25% d'échange Hartree-Fock. Cette méthode fournit de bons résultats sur un nombre important et varié de données. En effet, elle a été beaucoup utilisée pour examiner l'état fondamental de plusieurs systèmes moléculaires et elle fut étendue souvent pour évaluer leurs états excités (énergies de transitions verticales).

Sur la base des calculs de modélisation du PAT et comme confirmé dans les études comparatives du chapitre 2, j'ai choisi d'utiliser la base 6-31G (d) qui convient bien aux matériaux étudiés dans cette thèse. Cette base contient une fonction de base pour les états de cœur décrite par six gaussiennes et deux fonctions de base pour les états de valence décrites respectivement par trois et une gaussienne. Elle contient en plus des fonctions de polarisation. Dans cette base, les orbitales « d » ont été ajoutés aux atomes autres que l'hydrogène, comme le carbone et l'oxygène.

IV.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT)

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer). Elle est par sa nature limitée à l'état fondamental et à l'étude des propriétés indépendantes de temps. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendant du temps (on parle alors de TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste. La TDDFT est également utilisée pour la description des états excités des molécules, ce qui ouvre de nouveaux champs d'investigation en lien avec les propriétés des molécules, et par extension des matériaux, en prenant quelques précautions.

La TDDFT repose sur des théorèmes semblables aux théorèmes de Hohenberg et Kohn et admet une formulation rappelant celle de Kohn-Sham de la DFT traditionnelle. La caractérisation des états excités en TDDFT repose sur l'étude de la réponse de l'état fondamental à une perturbation dépendante du temps [171-175]. La TDDFT est également appliquée à l'étude des propriétés optiques des configurations excitées telles que les énergies des transitions électroniques, la polarisabilité, les forces d'oscillateurs et par suite les spectres d'absorption optiques.

Bien que la TDDFT permette généralement de prédire l'enveloppe correcte d'un spectre, la résolution des états impliqués dépend toujours de la qualité de la fonctionnelle et les méthodes utilisées. Dans ce contexte, plusieurs fonctionnelles ont été testées pour évaluer l'état excité des systèmes étudiés au cours de cette thèse. Parmi celles-ci, on peut citer CAM-B3LYP (*Coulomb attenuated Model-B3LYP*) dite fonctionnelle hybride à longue portée. À courte distance, l'échange exact est décrit de la même manière que dans le B3LYP. Par contre, à longue distance, le comportement asymptotique n'est pas respecté [176,177]. Cette fonctionnelle est souvent utilisée pour simuler l'état des complexes polymère/nanocarbone et elle a montré une bonne évaluation des propriétés de ces systèmes puisqu'elle tient compte de l'effet des interactions de Van der Waals entre le polymère et le nanocarbone. Une autre fonctionnelle tenant compte de l'effet de dispersion, nommée WB97X(D), a été utilisée [178].

Bibliographie du Chapitre 1

- [1] Kim, B.-G.; Park, H. J. Novel Conjugated Polymer for Organic Photovoltaics: Synthesis and Device Optimization. *Synthetic Metals* **2015**, *199*, 280–283.
- [2] Facchetti, A. Π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 733–758.
- [3] Zielke, D.; Hübler, A. C.; Hahn, U.; Brandt, N.; Bartzsch, M.; Fügmann, U.; Fischer, T.; Veres, J.; Ogier, S. Polymer-Based Organic Field-Effect Transistor Using Offset Printed Source/drain Structures. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 123508 (1-3).
- [4] Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324–1338.
- [5] Bronstein, H.; Chen, Z.; Ashraf, R. S.; Zhang, W.; Du, J.; Durrant, J. R.; Shakya Tuladhar, P.; Song, K.; Watkins, S. E.; Geerts, Y.; et al. Thieno[3,2-*b*]thiophene–Diketopyrrolopyrrole-Containing Polymers for High-Performance Organic Field-Effect Transistors and Organic Photovoltaic Devices. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3272–3275.
- [6] Shaheen, S. E.; Brabec, C. J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C. 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Applied Physics Letters* **2001**, *78*, 841-843.
- [7] Hu, Z.; Zhang, J.; Huang, L.; Sun, J.; Zhang, T.; He, H.; Zhang, J.; Zhang, H.; Zhu, Y. Natural Drying Effect on Active Layer for Achieving High Performance in Polymer Solar Cells. *Renewable Energy* **2015**, *74*, 11–17.
- [8] Aernouts, T.; Aleksandrov, T.; Girotto, C.; Genoe, J.; Poortmans, J. Polymer Based Organic Solar Cells Using Ink-Jet Printed Active Layers. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 033306 (1-3).
- [9] Pron, A.; Gawrys, P.; Zagorska, M.; Djurado, D.; Demadrille, R. Electroactive Materials for Organic Electronics: Preparation Strategies, Structural Aspects and Characterization Techniques. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (7), 2577-2632.
- [10] Gorji, N. E. Impact Ionization Effects on the Efficiency of the Intermediate Band Solar Cells. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2012**, *44*, 1608–1611.
- [11] Wright, M.; Uddin, A. Organic–inorganic Hybrid Solar Cells: A Comparative Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *107*, 87–111.
- [12] Baughman, R. H.; Shacklette, L. W. Conjugation Length Dependent Transport in Conducting Polymers from a Resistor Network Model. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 7492-7504.

- [13] Baughman, R. H.; Shacklette, L. W. Conductivity as a Function of Conjugation Length: Theory and Experiment for Conducting Polymer Complexes. *Physical Review B* **1989**, *39*, 5872-5886.
- [14] Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*; CRC: Boca Raton, Fla.; London, **2007**.
- [15] Zhang, L.; Zhang, Q.; Ren, H.; Yan, H.; Zhang, J.; Zhang, H.; Gu, J. Calculation of Band Gap in Long Alkyl-Substituted Heterocyclic-Thiophene-Conjugated Polymers with Electron Donor-acceptor Fragment. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 581-587.
- [16] Kim, B.-G.; Ma, X.; Chen, C.; Ie, Y.; Coir, E. W.; Hashemi, H.; Aso, Y.; Green, P. F.; Kieffer, J.; Kim, J. Energy Level Modulation of HOMO, LUMO, and Band-Gap in Conjugated Polymers for Organic Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 439-445.
- [17] Wijsboom, Y. H.; Patra, A.; Zade, S. S.; Sheynin, Y.; Li, M.; Shimon, L. J. W.; Bendikov, M. Controlling Rigidity and Planarity in Conjugated Polymers: Poly(3,4-Ethylenedithioselenophene). *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 5443-5447.
- [18] Roncali, J.; Thobie-Gautier, C.; Elandaloussi, E. H.; Frère, P. Control of the Bandgap of Conducting Polymers by Rigidification of the Π -Conjugated System. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, *19*, 2249-2250.
- [19] Roncali, J.; Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems *Chemical Reviews*, **1997**, *97*, 173-206.
- [20] Markov, D. E.; Tanase, C.; Blom, P. W. M.; Wildeman, J. Simultaneous Enhancement of Charge Transport and Exciton Diffusion in Poly(P-Phenylene Vinylene) Derivatives. *Physical Review B* **2005**, *72*, 045217 (1-6).
- [21] Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5868-5923.
- [22] Knupfer, M. Exciton Binding Energies in Organic Semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2003**, *77*, 623-626.
- [23] Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagorska, M.; Maurel, V.; Wielgus, I.; Pron, A. Polymers for Electronics and Spintronics. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 8895-8999.
- [24] Tsuchiya, K.; Ogino, K. Catalytic Oxidative Polymerization of Thiophene Derivatives. *Journal of Polymer* **2013**, *45*, 281-286.
- [25] Liu, R.; Liu, Z. Polythiophene: Synthesis in Aqueous Medium and Controllable Morphology. *Chinese Science Bulletin* **2009**, *54*, 2028-2032.

- [26] Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. Preparation of Thermostable and Electric-Conducting Poly (2, 5-Thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1980**, *18*, 9–12.
- [27] Yamamoto, T.; Samechika, K. T.; Yamamoto, A. Preparation and Characterization of Poly (Thienylene)s. *The Chemical Society of Japan* **1983**, *56*, 1497-1502.
- [28] Salatelli, E.; Angiolini, L.; Brazzi, A.; Lanzi, M.; Scavetta, E.; Tonelli, D. Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of New Functional Polythiophenes. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 2681–2686.
- [29] Wu, P.-T.; Xin, H.; Kim, F. S.; Ren, G.; Jenekhe, S. A. Regioregular Poly(3-Pentylthiophene): Synthesis, Self-Assembly of Nanowires, High-Mobility Field-Effect Transistors, and Efficient Photovoltaic Cells. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8817–8826.
- [30] Kempf, C. N.; Smith, K. A.; Pesek, S. L.; Li, X.; Verduzco, R. Amphiphilic Poly(alkylthiophene) Block Copolymers Prepared via Externally Initiated GRIM and Click Coupling. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2158-2163.
- [31] Henderson, P. T.; Collard, D. M. Thiophene: Alkylthiophene Copolymers from Substituted Dialkyloligothiophenes. *Chemistry of materials* **1995**, *7*, 1879–1889.
- [32] Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R. Electrical and optical properties of Poly(3-alkylthiophenes). *Synthetic Metals* **1989**, *28*, 349-357.
- [33] Niemi, V. M.; Knuuttila, P.; Osterholm, J.-E. Polymerization of 3- alkylthiophenes with FeCl₃. *Polymer* **1992**, *33*, 1559-1562.
- [34] McCarley, T.D.; Noble, C.O.; DuBois, C.J.; McCarley, R.L. MALDI-MS Evaluation of Poly(3- hexylthiophene) Synthesized by Chemical Oxidation with FeCl₃. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7999-8004.
- [35] McCullough, R. D. The chemistry of conducting Polythiophenes. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 93-116.
- [36] Ruseckas, A.; Namdas, E. B.; Theander, M.; Svensson, M.; Yartsev, A.; Zigmantas, D.; Andersson, M. R.; Inganäs, O.; Sundström, V. Luminescence Quenching by Inter-Chain Aggregates in Substituted Polythiophenes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, *144*, 3–12.
- [37] Ko, S.; Hoke, E. T.; Pandey, L.; Hong, S.; Mondal, R.; Risko, C.; Yi, Y.; Noriega, R.; McGehee, M. D.; Brédas, J.-L.; et al. Controlled Conjugated Backbone Twisting for an Increased Open-Circuit Voltage While Having a High Short-Circuit Current in Poly(hexylthiophene) Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5222–5232.

- [38] Kim, D. Y.; Cho, H. N.; Kim, C. Y. Blue Light Emitting Polymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 1089–1139.
- [39] Akcelrud, L. Electroluminescent Polymers. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 875–962.
- [40] Lattante, S.; Perulli, A.; Anni, M. Characterization by Confocal Laser Scanning Microscopy of the Phase Composition at Interfaces in Thick Films of Polymer Blends. *Journal of Polymers* **2014**, *2014*, 1–10.
- [41] Martín, J.; Nogales, A.; Martín-González, M. The Smectic–Isotropic Transition of P3HT Determines the Formation of Nanowires or Nanotubes into Porous Templates. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1477–1483.
- [42] Rodrigues, A.; Castro, M. C. R.; Farinha, A. S. F.; Oliveira, M.; Tomé, J. P. C.; Machado, A. V.; Raposo, M. M. M.; Hilliou, L.; Bernardo, G. Thermal Stability of P3HT and P3HT:PCBM Blends in the Molten State. *Polymer Testing* **2013**, *32*, 1192–1201.
- [43] Oliveira, E. F.; Lavarda, F. C. Effect of the Length of Alkyl Side Chains in the Electronic Structure of Conjugated Polymers. *Materials Research* **2014**, *17*, 1369–1374.
- [44] Hotta, S.; Rughooputh, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Spectroscopic Studies of Soluble Poly (3-Alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, *20*, 212–215.
- [45] Colle, R.; Grosso, G.; Ronzani, A.; Zicovich-Wilson, C. M. Structure and X-Ray Spectrum of Crystalline poly(3-Hexylthiophene) from DFT-van Der Waals Calculations. *Physica Status Solidi (b)* **2011**, *248*, 1360–1368.
- [46] Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; McCullough, R. D. Evidence of a Novel Side Chain Structure in Regioregular Poly (3-Alkylthiophenes). *Macromolecules* **1996**, *29*, 3654–3656.
- [47] Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Fréchet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1519–1522.
- [48] Meille, S. V.; Romita, V.; Caronna, T.; Lovinger, A. J.; Catellani, M.; Belobrzechkaja, L. Influence of Molecular Weight and Regioregularity on the Polymorphic Behavior of Poly (3-Decylthiophenes). *Macromolecules* **1997**, *30*, 7898–7905.
- [49] DeLongchamp, D. M.; Vogel, B. M.; Jung, Y.; Gurau, M. C.; Richter, C. A.; Kirillov, O. A.; Obrzut, J.; Fischer, D. A.; Sambasivan, S.; Richter, L. J.; et al. Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5610–5612.

- [50] Surin, M.; Leclère, P.; Lazzaroni, R.; Yuen, J. D.; Wang, G.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Cho, S.; Lee, K. Relationship between the Microscopic Morphology and the Charge Transport Properties in poly(3-Hexylthiophene) Field-Effect Transistors. *Journal of Applied Physics* **2006**, *100*, 033712 (1-6).
- [51] Padinger, F.; Rittberger, R. S.; Sariciftci, N. S. Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 85–88.
- [52] Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J.; Frechet, J. M.; Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly (3-Hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312–3319.
- [53] Aryal, M.; Trivedi, K.; Hu, W. (Walter). Nano-Confinement Induced Chain Alignment in Ordered P3HT Nanostructures Defined by Nanoimprint Lithography. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3085–3090.
- [54] Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (7), 1193–1196.
- [55] Woo, C. H.; Thompson, B. C.; Kim, B. J.; Toney, M. F.; Fréchet, J. M. J. The Influence of Poly(3-Hexylthiophene) Regioregularity on Fullerene-Composite Solar Cell Performance. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (48), 16324–16329.
- [56] Zhang, Y.; Liu, W.; Tan, F.; Gu, Y. The Essential Role of the poly (3-Hexylthiophene) Hole Transport Layer in Perovskite Solar Cells. *Journal of Power Sources* **2015**, *274*, 1224–1230.
- [57] Gu, H.; Chang, S.; Holford, D.; Zhang, T.; Lu, H.; Kreouzis, T.; Gillin, W. P. Annealing and Doping-Dependent Magnetoresistance in Single Layer poly(3-Hexyl-Thiophene) Organic Semiconductor Device. *Organic Electronics* **2015**, *17*, 51–56.
- [58] Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl C61-butyric Acid Methyl Ester System. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 3734–3765.
- [59] <http://www.democraticunderground.com/112740638>
- [60] Karg, S.; Riess, W.; Dyakonov, V.; Schworer, M. Electrical and Optical Characterization of Poly (phenylene-Vinylene) Light Emitting Diodes. *Synthetic Metals* **1993**, *54*, 427–433.
- [61] Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. Influence of the doping on the photovoltaic properties of thin films of poly-3-methylthiophene. *Thin Solid Films* **1986**, *139*, 221-231.

- [62] Glenis, S.; Tourillon, G.; Garnier, F. Photoelectrochemical properties of thin films of polythiophene and derivatives: doping level and structure effects. *Thin Solid Films* **1984**, *122*, 9-17.
- [63] Eom, S. H.; Park, H.; Mujawar, S. H.; Yoon, S. C.; Kim, S.-S.; Na, S.-I.; Kang, S.-J.; Khim, D.; Kim, D.-Y.; Lee, S.-H. High Efficiency Polymer Solar Cells via Sequential Inkjet-Printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM Inks with Additives. *Organic Electronics* **2010**, *11*, 1516–1522.
- [64] Kumar, P.; Jain, S. C.; Kumar, V.; Chand, S.; Tandon, R. P. A Model for the J-V Characteristics of P3HT:PCBM Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 104507 (1-6).
- [65] Derbal-Habak, H. Cellules Solaires Photovoltaïques Plastiques Nanostructurees, Université d'Angers, **2009**.
- [66] Brabec, C. J.; Padinger, F.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C. Photovoltaic Properties of Conjugated Polymer/methanofullerene Composites Embedded in a Polystyrene Matrix. *Journal of Applied Physics* **1999**, *85*, 6866–6872.
- [67] Grancini, G.; Maiuri, M.; Fazzi, D.; Petrozza, A.; Egelhaaf, H.-J.; Brida, D.; Cerullo, G.; Lanzani, G. Hot Exciton Dissociation in Polymer Solar Cells. *Nature Materials* **2012**, *12*, 29–33.
- [68] Clarke, T. M.; Durrant, J. R. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6736–6767.
- [69] Yu, G.; Pakbaz, K.; Heeger, A. J. Semiconducting Polymer Diodes: Large Size, Low Cost Photodetectors with Excellent Visible-Ultraviolet Sensitivity. *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 3422-3424.
- [70] Hummelen, J. C.; Knight, B. W.; LePeq, F.; Wudl, F.; Yao, J.; Wilkins, C. L. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 532–538.
- [71] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition* **1995**, *270*, 1789–1790.
- [72] Alem, S.; de Bettignies, R.; Nunzi, J.-M.; Cariou, M. Efficient Polymer-Based Interpenetrated Network Photovoltaic Cells. *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 2178.
- [73] Pacios, R.; Nelson, J.; Bradley, D. D. C.; Brabec, C. J. Composition Dependence of Electron and Hole Transport in polyfluorene:[6,6]-Phenyl C[₆₁]-Butyric Acid Methyl Ester Blend Films. *Applied Physics Letters* **2003**, *83*, 4764.

- [74] Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1617–1622.
- [75] Reyes-Reyes, M.; Kim, K.; Carroll, D. L. High-Efficiency Photovoltaic Devices Based on Annealed poly(3-Hexylthiophene) and 1-(3-Methoxycarbonyl)-Propyl-1-Phenyl-(6,6)C₆₀ Blends. *Applied Physics Letters* **2005**, *87*, 083506.
- [76] Brabec, C. J.; Winder, C.; Sariciftci, N. S.; Hummelen, J. C.; Dhanabalan, A.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A.; others. A Low-Bandgap Semiconducting Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* **2002**, *12* (10), 709–712.
- [77] Svensson, M.; Zhang, F.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J.; Hummelen, J. C.; Kroon, J. M.; Inganäs, O.; Andersson, M. R. High-Performance Polymer Solar Cells of an Alternating Polyfluorene Copolymer and a Fullerene Derivative. *Advanced Materials* **2003**, *15* (12), 988–991.
- [78] Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nature Photonics* **2009**, *3* (5), 297–302.
- [79] Chu, T.-Y.; Lu, J.; Beaupré, S.; Zhang, Y.; Pouliot, J.-R.; Wakim, S.; Zhou, J.; Leclerc, M.; Li, Z.; Ding, J.; et al. Bulk Heterojunction Solar Cells Using Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-Dione and Dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]silole Copolymer with a Power Conversion Efficiency of 7.3%. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (12), 4250–4253.
- [80] Li, W.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Diketopyrrolopyrrole Polymers for Organic Solar Cells. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49* (1), 78–85.
- [81] Yu, G.; Gao, J.; Hummelen, J. C.; Wudl, F.; Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* **1995**, *270*, 15.
- [82] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **2006**, *18* (6), 789–794.
- [83] Frost, J. M.; Faist, M. A.; Nelson, J. Energetic Disorder in Higher Fullerene Adducts: A Quantum Chemical and Voltammetric Study. *Advanced Materials* **2010**, *22* (43), 4881–4884.
- [84] Li, W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Efficient Tandem and Triple-Junction Polymer Solar Cells. *American Chemical Society* **2013**, *135*, 5529–5532.
- [85] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183–191.

- [86] Yakobson, B. I.; Smalley, R. E. Fullerene Nanotubes: C 1,000,000 and Beyond: Some Unusual New Molecules—long, Hollow Fibers with Tantalizing Electronic and Mechanical Properties—have Joined Diamonds and Graphite in the Carbon Family. *American Scientist* **1997**, 324–337.
- [87] Rangel, J. H.; Brostow, W.; Castano, V. M. Mechanical Modeling of a Single-Walled Carbon Nanotube Using the Finite Element Approach. *Polimery* **2013**, 58, 276–281.
- [88] Wang, C.; Guo, Z.-X.; Fu, S.; Wu, W.; Zhu, D. Polymers Containing Fullerene or Carbon Nanotube Structures. *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 1079–1141.
- [89] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotube–polymer Composites. *Carbon* **2006**, 44, 1624–1652.
- [90] <https://sites.google.com/site/nanotechnologieauduhou/nanotubes>
- [91] Sanchez-Valencia, J. R.; Dienel, T.; Gröning, O.; Shorubalko, I.; Mueller, A.; Jansen, M.; Amsharov, K.; Ruffieux, P.; Fasel, R. Controlled Synthesis of Single-Chirality Carbon Nanotubes. *Nature* **2014**, 512, 61–64.
- [92] Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H. Large-Scale Single-Chirality Separation of Single-Wall Carbon Nanotubes by Simple Gel Chromatography. *Nature Communications* **2011**, 2, 309 (1-8).
- [93] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; de La Chapelle, M. L.; Lefrant, de la S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique. *Nature* **1997**, 388, 756–758.
- [94] Bakour, A.; Geschier, F.; Baitoul, M.; Mbarek, M.; El-Hadj, K.; Duvail, J.-L.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Massuyeau, F.; Wery-Venturini, J. Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Optical and Photo-Conductive Properties of Their Composite Films with Regio-Regular poly(3-Hexylthiophene). *Materials Chemistry and Physics* **2014**, 143, 1102–1110.
- [95] Stylianakis, M. M.; Mikroyannidis, J. A.; Kymakis, E. A Facile, Covalent Modification of Single-Wall Carbon Nanotubes by Thiophene for Use in Organic Photovoltaic Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2010**, 94, 267–274.
- [96] Chang, C.-H.; Chien, C.-H. Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube-Blended P3HT-Based Thin-Film Transistors With Multiwalled Carbon-Nanotube Source and Drain Electrodes. *IEEE Electron Device Letters* **2011**, 32, 1457–1459.
- [97] Habisreutinger, S. N.; Leijtens, T.; Eperon, G. E.; Stranks, S. D.; Nicholas, R. J.; Snaith, H. J. Carbon Nanotube/Polymer Composites as a Highly Stable Hole Collection Layer in Perovskite Solar Cells. *Nano Letters* **2014**, 14, 5561–5568.

- [98] Ferguson, A. J.; Blackburn, J. L.; Holt, J. M.; Kopidakis, N.; Tenent, R. C.; Barnes, T. M.; Heben, M. J.; Rumbles, G. Photoinduced Energy and Charge Transfer in P3HT:SWNT Composites. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 2406–2411.
- [99] Cheng, Q.; Debnath, S.; Gregan, E.; Byrne, H. J. Ultrasound-Assisted SWNTs Dispersion: Effects of Sonication Parameters and Solvent Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 8821–8827.
- [100] Prosa, T. J.; Winokur, M. J.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger, A. J. X-Ray Structural Studies of Poly (3-Alkylthiophenes): An Example of an Inverse Comb. *Macromolecules* **1992**, *25* (17), 4364–4372.
- [101] Krupke, R.; Hennrich, F.; von Lohneysen, H.; Kappes, M. M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* **2003**, *301*, 344–347.
- [102] Zheng, M.; Jagota, A.; Semke, E. D.; Diner, B. A.; Mclean, R. S.; Lustig, S. R.; Richardson, R. E.; Tassi, N. G. DNA-Assisted Dispersion and Separation of Carbon Nanotubes. *Nature Materials* **2003**, *2* (5), 338–342.
- [103] Hu, N.; Masuda, Z.; Yamamoto, G.; Fukunaga, H.; Hashida, T.; Qiu, J. Effect of Fabrication Process on Electrical Properties of Polymer/multi-Wall Carbon Nanotube Nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2008**, *39*, 893–903.
- [104] Yang, M.; Koutsos, V.; Zaiser, M. Interactions between Polymers and Carbon Nanotubes: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 10009–10014.
- [105] Massuyeau, F. Etudes Photophysiques D'un Polymère Conjugué Nanostructuré: Du Film Nanocomposite À La Nanofibre, *Université de Nantes*, **2008**.
- [106] Massuyeau, F.; Zhao, Y.; El Mel, A. A.; Yaya, A.; Geschier, F.; Gautron, E.; Lefrant, S.; Mevellec, J. Y.; Ewels, C.; Hsu, C.-S.; et al. Improved Photoconductive Properties of Composite Nanofibers Based on Aligned Conjugated Polymer and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Research* **2013**, *6*, 149–158.
- [107] Baibarac, M.; Lira-Cantú, M.; Oró Sol, J.; Baltog, I.; Casañ-Pastor, N.; Gomez-Romero, P. Poly(N-Vinyl Carbazole) and Carbon Nanotubes Based Composites and Their Application to Rechargeable Lithium Batteries. *Composites Science and Technology* **2007**, *67*, 2556–2563.
- [108] Vigolo, B.; Mamane, V.; Valsaque, F.; Le, T. N. H.; Thabit, J.; Ghanbaja, J.; Aranda, L.; Fort, Y.; McRae, E. Evidence of Sidewall Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes and Its Advantages for Composite Processing. *Carbon* **2009**, *47*, 411–419.

- [109] Woo, Y. J.; Park, K. H.; Park, O. O.; Wang, D. H. Dispersion Control of Ag Nanoparticles in Bulk-Heterojunction for Efficient Organic Photovoltaic Devices. *Organic Electronics* **2015**, *16*, 118–125.
- [110] Kumar, A.; Li, G.; Hong, Z.; Yang, Y. High Efficiency Polymer Solar Cells with Vertically Modulated Nanoscale Morphology. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 165202 (1-4).
- [111] Hsiao, Y.-J.; Fang, T.-H.; Ji, L.-W.; Lee, Y.-C.; Dai, B.-T. Size Effect of Nanodiamonds on P3HT:PCBM Heterojunction Solar Cells. *Electrochemistry Communications* **2012**, *18*, 4–7.
- [112] Das, S.; Choi, J.-Y.; Alford, T. L. P3HT:PC61BM Based Solar Cells Employing Solution Processed Copper Iodide as the Hole Transport Layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *133*, 255–259.
- [113] Yang, P.; Zhou, X.; Cao, G.; Luscombe, C. K. P3HT:PCBM Polymer Solar Cells with TiO₂ Nanotube Aggregates in the Active Layer. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 2612–2616.
- [114] <http://www.sigmaaldrich.com/japan/materialscience/org-electronics/organicelectronics-tutorial/pcbm-semiconductors.html>
- [115] Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (1), 58–77.
- [116] Brabec, C. J.; Cravino, A.; Meissner, D.; Sariciftci, N. S.; Fromherz, T.; Rispen, M. T.; Sanchez, L.; Hummelen, J. C.; others. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2001**, *11* (5), 374–380.
- [117] Kooistra, F. B.; Knol, J.; Kastenberg, F.; Popescu, L. M.; Verhees, W. J. H.; Kroon, J. M.; Hummelen, J. C. Increasing the Open Circuit Voltage of Bulk-Heterojunction Solar Cells by Raising the LUMO Level of the Acceptor. *Organic Letters* **2007**, *9* (4), 551–554.
- [118] Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Verhees, W. J. H.; Knol, J.; Hummelen, J. C.; van Hal, P. A.; Janssen, R. A. J. Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (29), 3371–3375.
- [119] Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W. Solar Cell Efficiency Tables (Version 31). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2008**, *16* (1), 61–67.
- [120] Lenes, M.; Wetzelaer, G.-J. A. H.; Kooistra, F. B.; Veenstra, S. C.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M. Fullerene Bisadducts for Enhanced Open-Circuit Voltages and Efficiencies in Polymer Solar Cells. *Advanced Materials* **2008**, *20* (11), 2116–2119.

- [121] Long, Y.-Z.; Li, M.-M.; Gu, C.; Wan, M.; Duvail, J.-L.; Liu, Z.; Fan, Z. Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conducting Polymer Nanotubes and Nanofibers. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1415-1442.
- [122] Wan, M. A Template-Free Method Towards Conducting Polymer Nanostructures. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 2926–2932.
- [123] Xia, L.; Wei, Z.; Wan, M. Conducting Polymer Nanostructures and Their Application in Biosensors. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *341*, 1–11.
- [124] Hurst, S. J.; Payne, E. K.; Qin, L.; Mirkin, C. A. Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 2672–2692.
- [125] Martin, C. R. Template Synthesis of Electronically Conductive Polymer Nanostructures. *Accounts of chemical research* **1995**, *28* (2), 61–68.
- [126] Massuyeau, F.; Duvail, J. L.; Athalin, H.; Lorcy, J. M.; Lefrant, S.; Wéry, J.; Faulques, E. Elaboration of Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes for Tunable Photoluminescence Properties. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 155701 (1-8).
- [127] Garreau, A.; Massuyeau, F.; Cordier, S.; Molard, Y.; Gautron, E.; Bertoncini, P.; Faulques, E.; Wery, J.; Humbert, B.; Bulou, A.; et al. Color Control in Coaxial Two-Luminophore Nanowires. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2977–2987.
- [128] Garreau, A.; Duvail, J.-L. Recent Advances in Optically Active Polymer-Based Nanowires and Nanotubes. *Advanced Optical Materials* **2014**, *2*, 1122–1140.
- [129] Duvail, J. L.; Dubois, S.; Demoustier-Champagne, S.; Long, Y. Physical Properties of Magnetic Metallic Nanowires and Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes. *International Journal of Nanotechnology* **2008**, *5*, 838–850.
- [130] Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K. Fast Fabrication of Long-Range Ordered Porous Alumina Membranes by Hard Anodization. *Nature Materials* **2006**, *5*, 741–747.
- [131] Yang, Z.; Niu, Z.; Cao, X.; Yang, Z.; Lu, Y.; Hu, Z.; Han, C. C. Template Synthesis of Uniform 1D Mesostructured Silica Materials and Their Arrays in Anodic Alumina Membranes. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 4201–4203.
- [132] Cannon, J. P.; Bearden, S. D.; Gold, S. A. Characterization of Conjugated Polymer/anodic Aluminum Oxide Nanocomposites Fabricated via Template Wetting. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 836–841.

- [133] Nishinaga, O.; Kikuchi, T.; Natsui, S.; Suzuki, R. O. Rapid Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina with 10-/sub-10-Nm-Scale Nanostructures by Selenic Acid Anodizing. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2748 (1-6).
- [134] Al-Kaysi, R. O.; Ghaddar, T. H.; Guirado, G. Fabrication of One-Dimensional Organic Nanostructures Using Anodic Aluminum Oxide Templates. *Journal of Nanomaterials* **2009**, *2009*, 1–14.
- [135] Ferain, E.; Legras, R. Track-Etch Templates Designed for Micro- and Nanofabrication. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *208*, 115–122.
- [136] Dauginet-De Pra, L.; Ferain, E.; Legras, R.; Demoustier-Champagne, S. Fabrication of a New Generation of Track-Etched Templates and Their Use for the Synthesis of Metallic and Organic Nanostructures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2002**, *196*, 81–88.
- [137] Hanot, H. Use of High-Technology Track-Etched Polymer Membranes in a Wide Range of Industries. *American Biotechnology Laboratory* **2007**, *25*, 24.
- [138] Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gösele, U. Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates. *Science* **2002**, *296*, 1997–1997.
- [139] Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Wehrspohn, R. B. Nanotubes À La Carte: Wetting of Porous Templates. *Chemical Physical Chemistry* **2003**, *4*, 1171–1176.
- [140] Garreau, A. Design de Nanofils Luminescents Organiques et Hybrides À Base de Clusters de Composés de Métaux de Transition, Le Mans, **2013**.
- [141] O'Carroll, D.; Lieberwirth, I.; Redmond, G. Microcavity Effects and Optically Pumped Lasing in Single Conjugated Polymer Nanowires. *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 180–184.
- [142] O'Carroll, D.; Irwin, J.; Tanner, D. A.; Redmond, G. Polyfluorene Nanowires with Pronounced Axial Texturing Prepared by Melt-Assisted Template Wetting. *Materials Science and Engineering: B* **2008**, *147*, 298–302.
- [143] O'Carroll, D.; Lieberwirth, I.; Redmond, G. Melt-Processed Polyfluorene Nanowires as Active Waveguides. *Small* **2007**, *3*, 1178–1183.
- [144] O'Carroll, D.; Redmond, G. Polyfluorene Nanowire Active Waveguides as Sub-Wavelength Polarized Light Sources. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40*, 2468–2473.

- [145] Persano, L.; Camposeo, A.; Pisignano, D. Active Polymer Nanofibers for Photonics, Electronics, Energy Generation and Micromechanics. *Progress in Polymer Science* **2015**, *43*, 48–95.
- [146] Joo, J.; Kim, B. H.; Park, D. H.; Kim, H. S.; Seo, D. S.; Shim, J. H.; Lee, S. J.; Ryu, K. S.; Kim, K.; Jin, J.-I.; et al. Fabrication and Applications of Conducting Polymer Nanotube, Nanowire, Nanohole, and Double Wall Nanotube. *Synthetic Metals* **2005**, *153*, 313–316.
- [147] Yamamoto, H.; Wilkinson, J.; Long, J. P.; Bussman, K.; Christodoulides, J. A.; Kafafi, Z. H. Nanoscale Organic Light-Emitting Diodes. *Nano letters* **2005**, *5*, 2485–2488.
- [148] O'Brien, G. A.; Quinn, A. J.; Tanner, D. A.; Redmond, G. A Single Polymer Nanowire Photodetector. *Advanced Materials* **2006**, *18* (18), 2379–2383.
- [149] Chen, N.; Qian, X.; Lin, H.; Liu, H.; Li, Y.; Li, Y. Synthesis and Characterization of Axial Heterojunction Inorganic–organic Semiconductor Nanowire Arrays. *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 10804–10808.
- [150] Kim, K.; Kim, B. H.; Joo, S.-H.; Park, J.-S.; Joo, J.; Jin, J.-I. Photoconductivity of Single-Bilayer Nanotubes Consisting of Poly (p-phenylenevinylene)(PPV) and Carbonized-PPV Layers. *Advanced materials* **2005**, *17*, 464–468.
- [151] Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly(3-Hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1377–1384.
- [152] Kim, B.-G.; Kim, M.-S.; Kim, J. Ultrasonic-Assisted Nanodimensional Self-Assembly of Poly-3-Hexylthiophene for Organic Photovoltaic Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2160–2166.
- [153] Wang, H.-S.; Lin, L.-H.; Chen, S.-Y.; Wang, Y.-L.; Wei, K.-H. Ordered Polythiophene/fullerene Composite Core–shell Nanorod Arrays for Solar Cell Applications. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 075201 (1-5).
- [154] Wang, H.-S.; Chen, S.-Y.; Su, M.-H.; Wang, Y.-L.; Wei, K.-H. Inverted Heterojunction Solar Cells Incorporating Fullerene/polythiophene Composite Core/shell Nanorod Arrays. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 145203 (1-8).
- [155] Xin, H.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. Highly Efficient Solar Cells Based on Poly(3-Butylthiophene) Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5424–5425.
- [156] Xin, H.; Ren, G.; Kim, F. S.; Jenekhe, S. A. Bulk Heterojunction Solar Cells from Poly(3-butylthiophene)/Fullerene Blends: In Situ Self-Assembly of Nanowires, Morphology, Charge Transport, and Photovoltaic Properties. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6199–6207.
- [157] Reid, O. G.; Xin, H.; Jenekhe, S. A.; Ginger, D. S. Nanostructure Determines the Intensity-Dependence of Open-Circuit Voltage in Plastic Solar Cells. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108*, 084320 (1-8).

- [158] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, 136, 864-871.
- [159] Perdew, J. P. Density functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* **1986**, 33, 8822-8824.
- [160] Perdew, J. P.; Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximations. *Physical Review B* **1986**, 8800-8802.
- [161] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [162] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, 37, 785-789.
- [163] Dewar, M. J.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. Development and Use of Quantum Mechanical Molecular Models. 76. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, 107, 3902-3909.
- [164] Stewart, J. J. P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Application to 70 Elements. *Journal of Molecular Modeling* **2007**, 13, 1173-1213.
- [165] Chemek, M.; Ayachi, S.; Hlel, A.; Wéry, J.; Lefrant, S.; Alimi, K. A Theoretical Investigation on the Properties of the New poly(N-Vinylcarbazole)-3-Methylthiophene (PVK-3MeT) Synthesized Graft Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 2391-2402.
- [166] Oliveira, E. F.; Lavarda, F. C. Molecular Design of New P3HT Derivatives: Adjusting Electronic Energy Levels for Blends with PCBM. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, 148, 923-932.
- [167] Bhatta, R. S.; Perry, D. S. Correlated Backbone Torsional Potentials in poly(3-Methylthiophene). *Computational and Theoretical Chemistry* **2013**, 1008, 90-95.
- [168] Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S. The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 9834-9843.
- [169] Sousa, S. F.; Fernandes, P. A.; Ramos, M. J. General Performance of Density Functionals. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111 (42), 10439-10452.
- [170] Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, 110 (13), 6158.
- [171] Jacquemin, D.; Wathelet, V.; Perpète, E. A.; Adamo, C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, 5, 2420-2435.

- [172] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4009–4037.
- [173] Casida, M. E. Time-Dependent Density-Functional Theory for Molecules and Molecular Solids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2009**, *914*, 3–18.
- [174] Stein, T.; Kronik, L.; Baer, R. Reliable Prediction of Charge Transfer Excitations in Molecular Complexes Using Time-Dependent Density Functional Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 2818–2820.
- [175] Nayyar, I. H.; Batista, E. R.; Tretiak, S.; Saxena, A.; Smith, D. L.; Martin, R. L. Localization of Electronic Excitations in Conjugated Polymers Studied by DFT. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (6), 566–571.
- [176] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1-3), 51–57.
- [177] Rudberg, E.; Salek, P.; Helgaker, T.; Ågren, H. Calculations of Two-Photon Charge-Transfer Excitations Using Coulomb-Attenuated Density-Functional Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123* (18), 184108.
- [178] Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini, I.; Adamo, C. Assessment of the ω B97 Family for Excited-State Calculations. *Theoretical Chemistry Accounts* **2011**, *128* (1), 127–136.

-Chapitre 2-

*Corrélation structure-propriétés du
poly(3-hexylthiophène):
comparaison
modélisation-expérience*

-Chapitre 2-

Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

Introduction	82
I. Méthodologie de simulation	84
II. Modélisation des propriétés géométriques des oligomères du P3HT à l'état fondamental	86
II.1. Conformation et stabilité	86
II.2. Etude des propriétés physico-chimiques des conformations les plus stables	90
II.2.a. Définition des énergies de gap dans un système conjugué	90
II.2.b. Calcul des énergies (HOMO-LUMO)	91
III. Modélisation des propriétés optiques des oligomères du P3HT à l'état excité	95
IV. Modélisation des propriétés vibrationnelles des oligomères du P3HT	101
Conclusion	105
Bibliographie du Chapitre 2	107

Introduction

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 1, la recherche de nouveaux polymères à base de thiophène substitués en position 3 constitue un développement important dans la science des matériaux. Les poly(3-alkylthiophènes) sont les dérivés les plus étudiés comme matériaux actifs dans les cellules photovoltaïques organiques (CPO) [1-4]. Parmi ces polymères, le poly(3-hexylthiophène) fut l'objet d'une attention croissante comme étant le matériau le plus intéressant dans ce domaine. De nombreux travaux ont montré que les propriétés photophysiques du P3HT sont largement influencées par le taux de sa régiorégularité [5]. Le contrôle de la régiorégularité du P3HT conduit à des structures hautement ordonnées qui contribuent à fortement améliorer les propriétés de photoconversion du fait d'une plus grande mobilité des porteurs de charges [6]. Différentes techniques expérimentales, telles que la diffraction des rayons X, la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie optique polarisée ont été utilisées pour comprendre la structure du P3HT [7-10]. Cependant, il reste des questions ouvertes dans la littérature concernant la morphologie du P3HT en solution alors que celle à l'état solide est bien caractérisée. La majorité des études expérimentales indiquent une organisation lamellaire des chaînes du P3HT avec du π -stacking observé le long des fibrilles de P3HT comme proposé par Frisbie et al [11]. En contre-partie, Bundgaard et Krebs [12] ont trouvé que le passage de la phase en solution à la phase condensée provoque un changement des spectres d'absorption optique (et donc des énergies de gap) du P3HT, ce qui implique que ce matériau s'organise de différentes manières dans les deux cas. Certaines études proposent également que la présence des groupes alkyle peut provoquer la non-planéité locale, ce qui affaiblit la conjugaison π le long de la chaîne principale du polymère [13,14].

Il est important de noter que dans certains cas, les oligomères du P3HT donnent des résultats plus satisfaisants que le polymère dans les cellules photovoltaïques organiques [15]. Par conséquent, une conformation bien définie des oligomères est de grande utilité pour contrôler la structure cristalline et les processus d'auto-assemblage du polymère. Pour cette raison, l'étude de la conformation et les interactions intermoléculaires entre les oligomères isolés est d'un grand intérêt à la fois en solution et dans la phase à l'état solide.

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

Par l'emploi de méthodes de calcul de plus en plus sophistiquées et de calculateurs plus performants, la modélisation moléculaire associée à une représentation graphique de la géométrie permet d'analyser des phénomènes physico-chimiques, de suggérer des nouvelles expériences et d'interpréter ainsi des résultats d'une façon plus critique que les expériences classiquement utilisées.

Dans ce chapitre, nous essayons de compléter les études expérimentales qui sont faites sur le P3HT par une étude théorique approfondie basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ceci dans le but d'établir avec précision la corrélation structure-propriétés de ce matériau. En effet, la DFT permet de reproduire correctement les propriétés optoélectroniques des oligomères, d'extrapoler au comportement du polymère (chaîne de grande longueur) et également de concevoir de nouvelles molécules et d'appréhender leurs structures électroniques et leurs propriétés. Cette modélisation ne se substitue pas à l'expérience mais elle est particulièrement efficace pour trouver une relation intime entre la structure et les propriétés en complément de l'expérience. Mon approche a consisté à comparer les résultats d'une étude théorique à ceux d'une étude expérimentale pour déduire la structure modèle du P3HT dans le vide en phase gazeuse ainsi qu'en solution dans le chloroforme (CHCl_3). Pour cela, j'ai mené une étude approfondie sur les propriétés structurales, électroniques, vibrationnelles (Raman) et optiques (absorption optique) d'une série d'oligomères du P3HT allant de 2 à 10 monomères. J'ai comparé ces résultats aux grandeurs mesurées expérimentalement par Koch dans son travail de thèse [16] et dont les résultats sont partiellement publiés [17,18] pour estimer la conformation réelle du P3HT. J'ai également mesuré expérimentalement ces caractéristiques pour du P3HT hautement régio-régulier en solution et sous forme de film. Grâce au bon accord entre expérience et modélisation à l'état fondamental et à l'état excité, l'étude présentée ici a permis d'identifier la conformation twistée en solution dans le chloroforme tout en confirmant la conformation linéaire d'une chaîne à l'état condensé. Dans ce dernier cas, il est avéré que les interactions inter-chaînes sont responsables de cette structure linéaire. La simulation DFT étant exigeante en temps de calcul, il n'a pas été possible de prendre en compte ces interactions inter-chaînes du fait de la taille importante de la molécules $(3\text{HT})_n$. Aussi, cette structure linéaire a été « figée » artificiellement de manière à appréhender la structure électronique et les propriétés correspondantes.

I. Méthodologie de simulation

Les calculs théoriques basés sur la DFT présentés dans ce chapitre ont été effectués par « GAUSSIAN 09 » implanté dans le Centre de calcul des Pays de la Loire à Nantes CCIPL. La modélisation moléculaire de nos systèmes englobe systématiquement différentes étapes de calcul et la procédure de calcul est décrite ci-dessous.

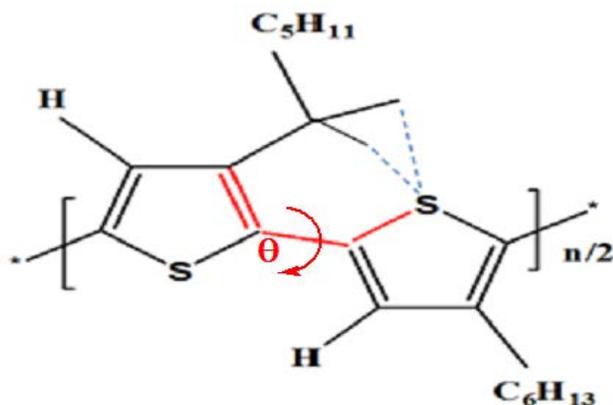


Figure 2.1. Représentation schématique du P3HT. L'angle θ est l'angle de torsion C-C-C-S le long de la chaîne conjuguée. Les angles de torsion θ sont référencés par rapport à la conformation plane $\theta=0^\circ$.

L'analyse de la structure électronique nécessite, avant tout, une optimisation totale de la géométrie des molécules utilisées. De ce fait, une première série de calculs d'optimisation a été établie dans le but d'équilibrer les structures des oligomères du P3HT énergétiquement et sélectionner leurs géométries les plus stables. Dans une démarche plus systématique, une contrainte géométrique a été imposée lors de l'optimisation des géométries en maintenant fixe l'angle de torsion θ le long de la chaîne conjuguée de chaque oligomère entre 0 et 180° par pas de 10° (figure 2.1). La phase précédente va nous permettre d'améliorer la précision sur le choix de la structure modèle, qui va servir pour les calculs ultérieurs. Les fonctionnelles B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr), CAM-B3LYP (*Coulomb attenuated Model-B3LYP*) et WB97X(D) combinées avec la base 6-31G (d) ont été employées pour mener à bien cette optimisation et déterminer en conséquence les niveaux énergétiques HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), la largeur de la bande interdite (HOMO-LUMO) ainsi que la simulation des spectres UV-Vis des

molécules souhaitées. Ceci nous a permis d'identifier la fonctionnelle la mieux adaptée. La base 6-31G (d), décrite dans la section IV.2 du chapitre 1, a été exploitée car elle est bien adaptée aux systèmes conjugués contenant des unités thiophéniques [19,20].

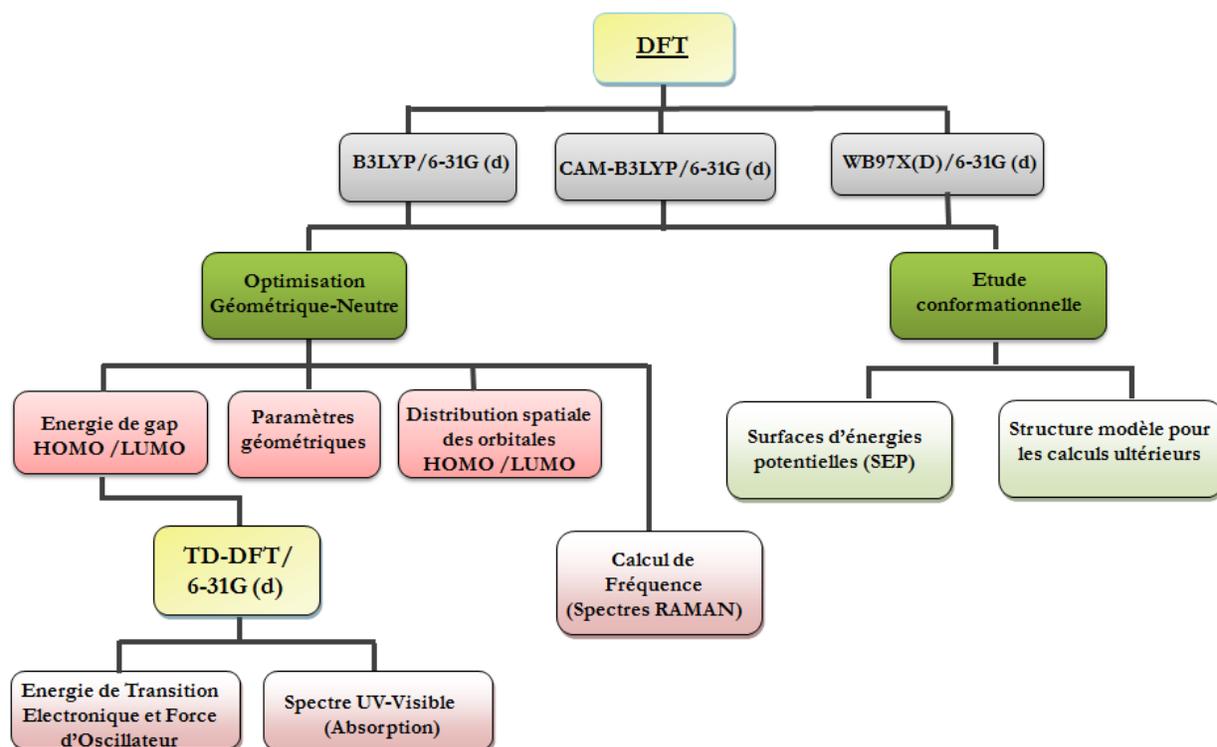


Figure 2.2. Méthodologie employée pour les simulations effectuées pour les oligomères (3HT)_n.

- **La prise en compte de l'effet de dispersion.** La fonctionnelle B3LYP est certainement l'outil le plus utilisé en modélisation moléculaire. En effet, comme déjà mentionné dans le chapitre 1, elle demeure la méthode de calcul pour la plupart des composés chimiques. Néanmoins, cette méthode présente quelques limitations. Parmi ces limitations, B3LYP est incapable de décrire les forces électrostatiques de Van der Waals pour des composés liés par des interactions à longue portée. Les forces de Vander Waals correspondent à des interactions à distance entre les molécules (d'environ 3 à 10 Å) qui ne modifient pas les propriétés intrinsèques de la molécule, mais qui produisent une force totale d'attraction intermoléculaire responsable d'une stabilité non négligeable. Récemment, les interactions à longue distance ont été introduites dans la DFT en exploitant des nouvelles fonctionnelles telles que CAM-B3LYP et, avec dispersion, WB97X(D). Dans ces méthodes, la dispersion est prise en compte via une correction empirique de l'énergie totale du système. Ces

méthodes reposent sur des paramètres d'atténuation importants pour pouvoir décrire cette dispersion, et dans ce contexte de nombreuses publications sont parues pour tester ces fonctionnelles [21-26]. Dans la partie II de ce chapitre, nous présentons une étude comparative entre les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et WB97X(D) pour étudier cet effet de dispersion sur les propriétés géométriques, électroniques et optiques des oligomères du P3HT.

II. Modélisation des propriétés géométriques des oligomères du P3HT à l'état fondamental

Dans cette partie, nous détaillons les géométries optimisées d'une série d'oligomères du P3HT (n=2-10) par les trois fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et WB97X(D), leurs énergies de stabilité, les énergies de leurs orbitales moléculaires HOMO et LUMO, leurs comportements vibrationnels (Raman) ainsi que les valeurs théoriques des spectres d'absorption optiques (λ_{\max} , E_g ...). En outre, une comparaison des méthodes de calcul sera présentée par la suite de chaque étude afin d'examiner l'effet de dispersion sur les différents paramètres calculés.

II.1. Conformation et stabilité

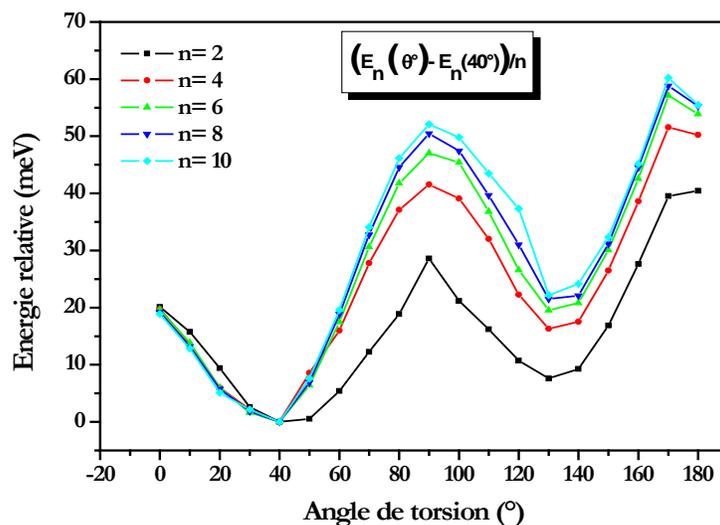
Dans tous les calculs théoriques, la détermination de l'état fondamental d'un tel système est essentielle avant de passer à l'étude de ses propriétés physiques. Pour ce faire, en utilisant la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d), nous commençons par la détermination de la conformation la plus stable des oligomères du P3HT (n=2-10) via les courbes d'énergie potentielle en faisant varier l'angle de torsion $\theta=C-C-C-S$ inter-noyaux entre la conformation cis ($\theta=0^\circ$) et la conformation trans ($\theta=180^\circ$) par pas de 10° . La technique que nous avons utilisée pour introduire l'angle θ consiste à la rotation de la chaîne alkyle de chaque monomère par rapport à l'atome de soufre du monomère voisin tout en laissant ce dernier fixe comme le montre la figure 2.1. Pour chaque conformation, l'angle θ a été maintenu fixe tandis que le reste de la molécule a été optimisé sans contrainte.

Les courbes de l'énergie potentielle sont présentées sur la figure 2.3(a). Pour chaque oligomère la différence d'énergie est donnée par rapport à l'énergie absolue de la conformation la plus stable (à 40°) divisée par le nombre de monomères. Tous les oligomères montrent un comportement conformationnel asymptotique avec deux minimums d'énergies : un minimum global à

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

environ 40° et un minimum local à 135° ainsi que trois maximums d'énergie à $\theta=0^\circ$, 90° et 170° . Le maximum global d'énergie est obtenu pour $\theta=90^\circ$. Il est attribué principalement à la rupture de la conjugaison entre les noyaux, correspondant à une très faible mobilité de charges le long de la chaîne oligomérique. L'augmentation systématique du nombre de monomères dans la chaîne (de $n=2$ à $n=10$) n'influence pas sur la coplanarité de la chaîne mais une légère augmentation de l'énergie potentielle est observée en passant d'un oligomère à un autre. Les géométries et angles dièdres obtenus par DFT/B3LYP/6-31G (d) sont en excellent accord avec des calculs semi-empiriques effectués par Cui et Kertesz [27,28] sur le même genre de système π -conjugué. Pour expliquer cette variation de l'énergie avec cet angle dans le vide ou en solution, ces derniers suggèrent qu'une répulsion stérique entre les atomes de soufre (S) et les groupes méthylène adjacents dans les poly (3-alkylthiophènes) favoriserait une conformation non planaire avec un angle de torsion à environ 40° (figure 2.1). Toutefois, on peut remarquer que cet effet qui provoque une torsion de la chaîne doit être faible par rapport aux interactions inter- chaînes. En effet, la conformation planaire $\theta=0^\circ$ est favorisée pour les films du P3HT du fait des interactions interchaînes, non prises en compte dans nos modèles car le nombre total d'atomes est un facteur très limitant. Il est intéressant de noter que l'introduction de telles interactions interchaînes dans des simulations de dynamique moléculaire conduit également à une structure planaire, y compris en « solution dans l'anisole (solvent)» dont la taille de la boîte simulée est de 15 nm et elle contient 32 molécules de P3HT [6].

(a)



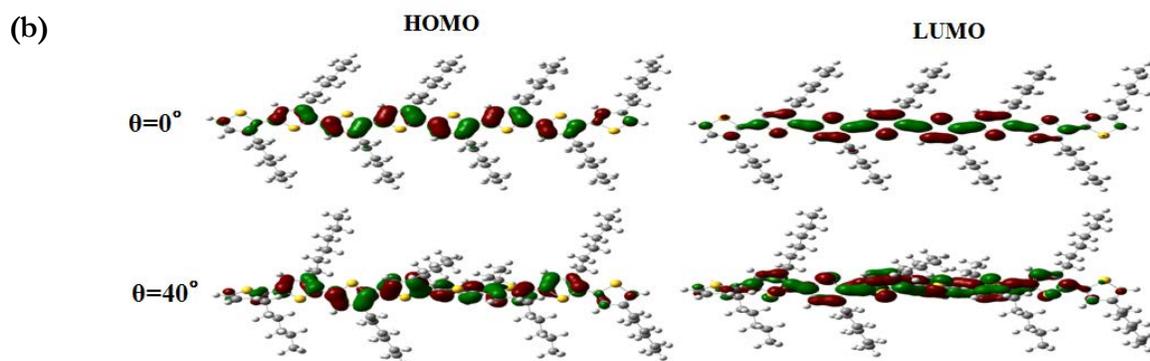


Figure 2.3. (a) Courbes d'énergie potentielle des différents oligomères du P3HT, allant de deux à dix monomères en fonction de l'angle de torsion θ , obtenues par la méthode B3LYP/6-31G (d). **(b)** Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de $(3HT)_8$ dans les deux conformations $\theta=0^\circ$ et $\theta=40^\circ$.

À l'état fondamental pour les niveaux HOMO et LUMO, la densité électronique d'un oligomère contenant 8 unités de 3-hexylthiophène $(3HT)_8$ dans sa conformation planaire ($\theta=0^\circ$) et twistée ($\theta=40^\circ$) est présentée sur la figure 2.3(b). On remarque que les orbitales moléculaires HOMO et LUMO s'étirent le long de la chaîne, traduisant le caractère conjugué. Par contre, les chaînes alkyles latérales ne jouent aucun rôle dans la répartition des charges quelle que soit la conformation.

Venons-en maintenant à la comparaison des résultats lorsque l'effet de dispersion est introduit. Pour cela, nous avons calculé l'énergie pour les divers oligomères ($n=2$ à 10) et 3 conformations particulières (0° , 40° et 90°) avec les deux fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97X(D) (figure 2.4). Nous constatons que la variation d'énergie avec l'angle dièdre présente un comportement similaire à celui obtenu par B3LYP. L'influence de la dispersion sur la stabilité des structures se traduit principalement dans les valeurs des énergies relatives. Pour conclure, on peut constater que l'état fondamental des oligomères du P3HT dans le vide correspond à une géométrie avec un angle de torsion $\theta=40^\circ \pm 5^\circ$. La discussion de l'effet de dispersion sur les propriétés photophysiques des oligomères du P3HT interviendra dans le calcul des énergies HOMO et LUMO et la simulation des propriétés optiques et vibrationnelles.

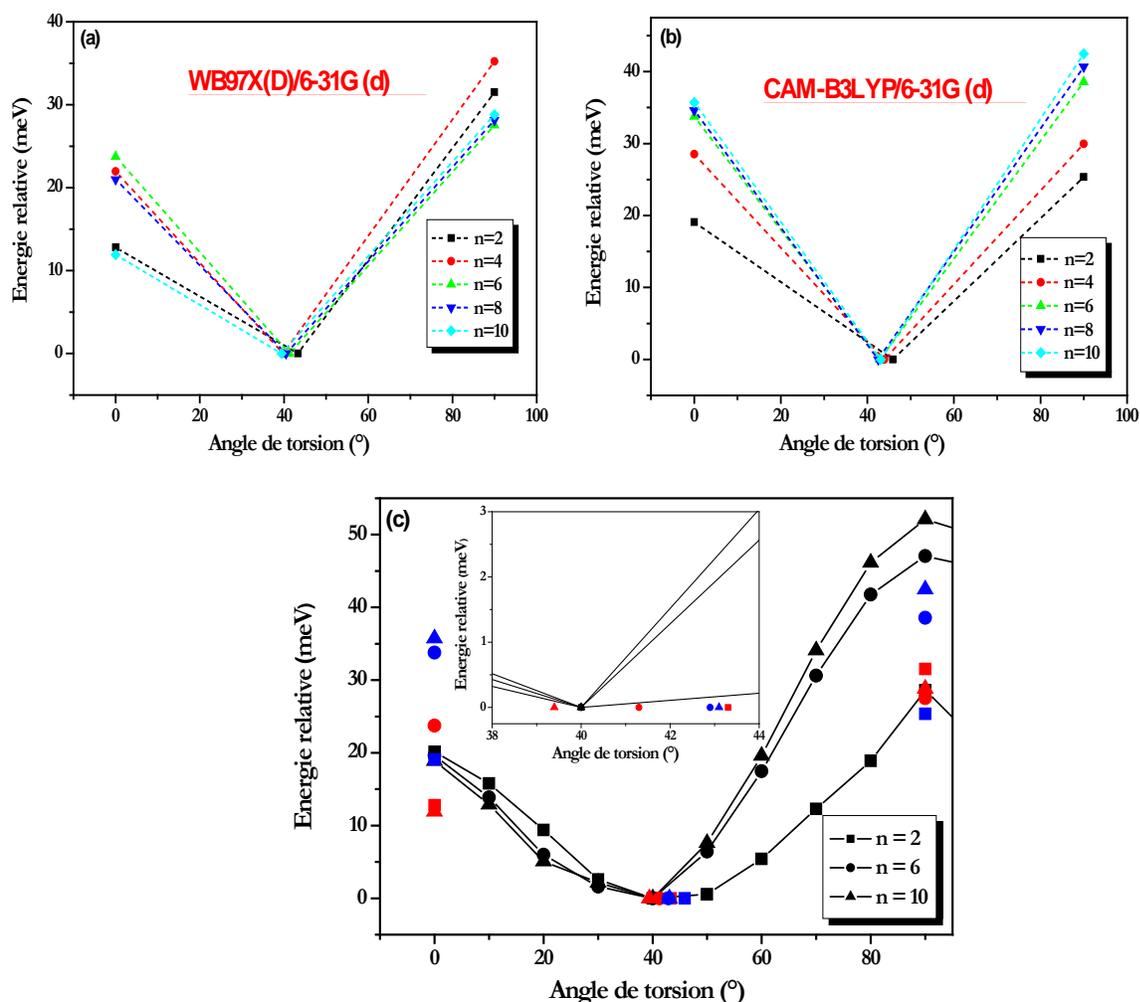


Figure 2.4. Courbes d'énergie potentielle des différents oligomères du P3HT allant de deux à dix monomères en fonction de l'angle de torsion θ obtenues par les méthodes (a) WB97X(D)/6-31G (d), (b) CAM-B3LYP/6-31G (d). (c) Comparaison des variations d'énergie potentielle pour trois oligomères ($n=2, 6, 10$) en fonction de l'angle de torsion θ en utilisant trois différentes fonctionnelles: B3LYP (symboles noirs), CAM-B3LYP (symboles rouges) et WB97X(D) (symboles bleus).

II.2. Etude des propriétés physico-chimiques des conformations les plus stables

II.2.a. Définition des énergies de gap dans un système π -conjugué

Avant de présenter les résultats que nous avons obtenus concernant les énergies des oligomères du P3HT, nous allons donner, d'abord, des définitions des paramètres que nous

utiliserons par la suite. Le diagramme d'énergie sur la figure 2.5 présente les différents types d'énergie de gap dans un polymère conjugué à l'état fondamental et à l'état excité. E_0 est l'énergie totale du système neutre comportant n électrons dans son état fondamental.

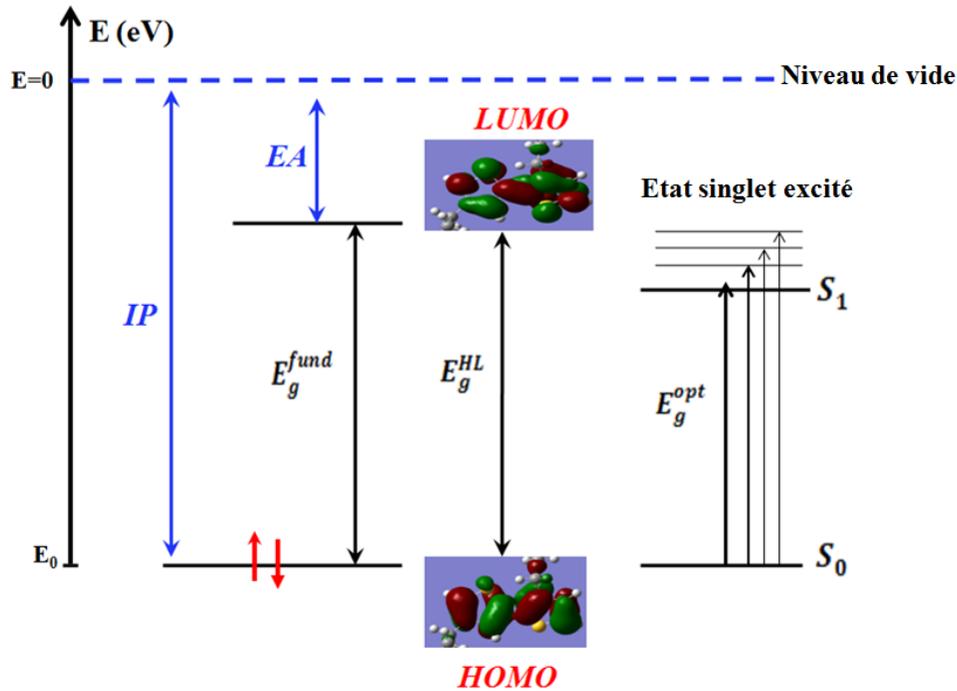


Figure 2.5. Diagramme d'énergie d'un polymère conjugué à l'état fondamental et à l'état excité.

Théoriquement et comme proposé par Bhatta et al [29], les énergies de gap d'un polymère π -conjugué peuvent être estimées de trois façons. Le premier est le gap électronique HOMO-LUMO, nommé ici E_g^{HL} , qui est la plus faible énergie de transition possible dans le système moléculaire traduisant les interactions qui se développent entre l'orbitale la plus haute occupée (HOMO) et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO). L'énergie fondamentale E_g^{fund} peut être définie comme étant la différence entre le potentiel d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA), calculés à partir de la différence d'énergie entre l'état neutre et les états ioniques du chaque système. En effet, $IP = E(+1) - E_0$ ($EA = E_0 - E(-1)$) est estimé par la différence d'énergie entre l'état neutre du système et son état cationique (+1) (anionique (-1)), respectivement [30,31]. L'énergie correspondant à la transition entre l'état fondamental de l'espèce neutre (S_0) et le premier état singulet excité (S_1) calculé par TDDFT est appelé gap optique E_g^{opt} .

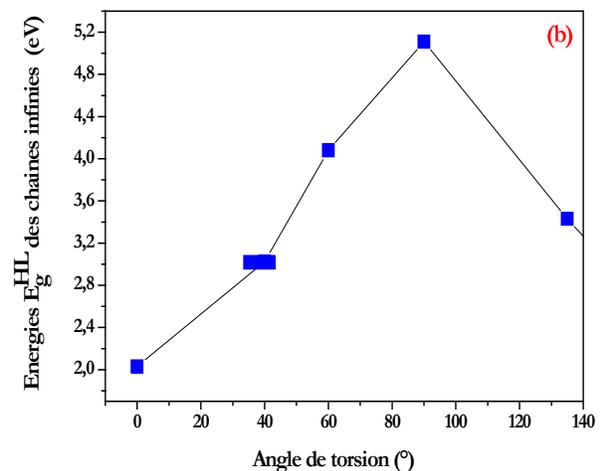
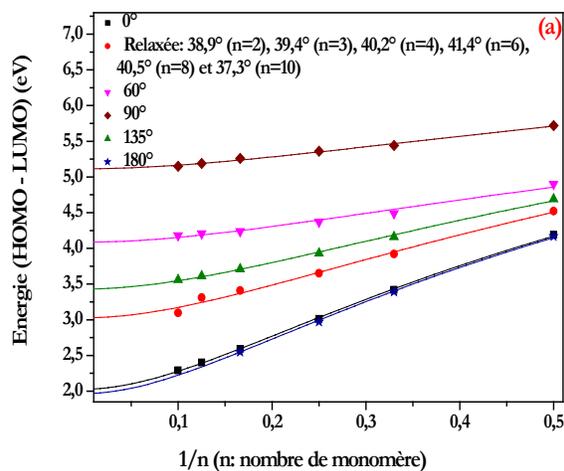
II.2.b. Calcul des énergies (HOMO-LUMO)

Pour mettre en évidence l'effet de torsion sur la largeur de la bande interdite (gap), nous représentons sur la figure 2.6(a) les énergies $E_g^{HL} = HOMO - LUMO$ correspondant aux angles $\theta = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 135^\circ, 180^\circ$ et à la conformation complètement relaxée ($\theta = 40^\circ \pm 5^\circ$) en fonction de l'inverse de la longueur de la chaîne ($1/n$) en phase gazeuse. A l'aide de la fonction de Kuhn [32,33], nous sommes en mesure de prédire par extrapolation l'énergie de gap pour une chaîne « infinie » et isolée du P3HT en exploitant les valeurs correspondantes aux oligomères (figure 2.6(b)). L'approche de Kuhn repose sur le calcul de l'évolution des énergies d'excitation en fonction de la longueur de chaîne en proposant que les doubles liaisons sont assimilées à N oscillateurs identiques, chacun vibrant à une énergie

$$E_0 = h \sqrt{\frac{k_0}{4\pi\mu_0}} \quad (2.1)$$

où k_0, μ_0 sont respectivement la constante de force et la masse réduite de l'oscillateur isolé. Si les N doubles liaisons sont couplées par une constante de force k' (correspondant aux liaisons C-C), l'énergie la plus faible est:

$$E = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}} \quad (2.2)$$



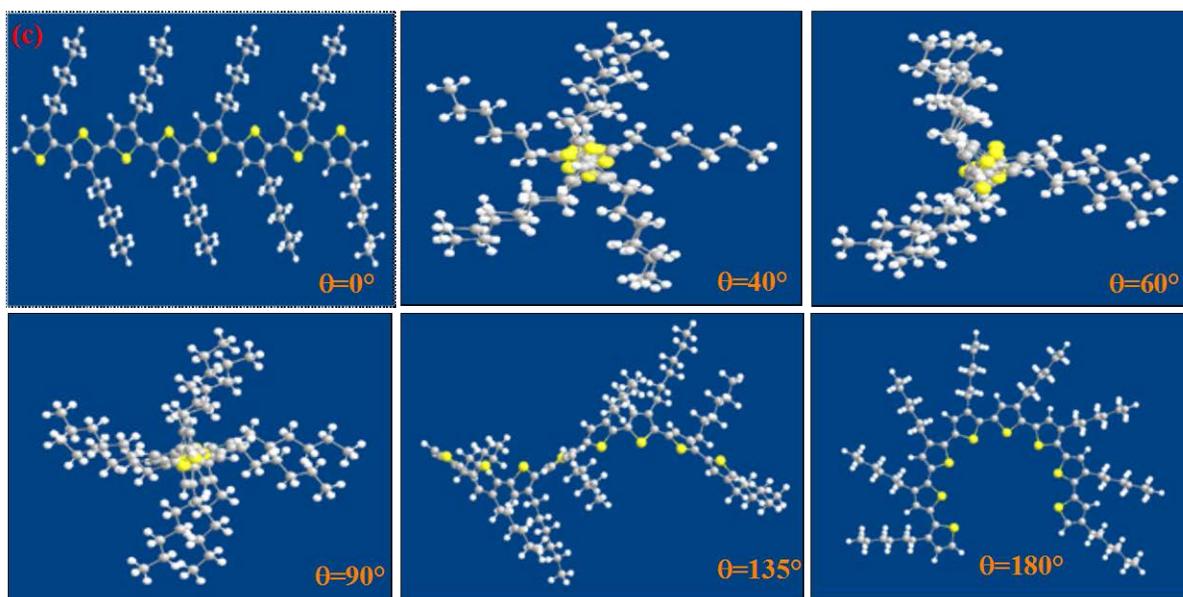


Figure 2.6. (a) Variation de l'énergie de gap HOMO-LUMO (E_g^{HL}) calculée par B3LYP/6-31G (d) pour les oligomères du P3HT ($n=2, 3, 4, 6, 8$ et 10) en fonction de l'inverse du nombre de monomère (n) et de l'angle de torsion θ . (b) Variation des énergies estimées pour une chaîne « infinie » par la fonction 'kubn' pour divers angles de torsion θ . (c) Structures optimisées de $(3HT)_8$ dans les conformations correspondantes à 0° , 40° , 60° , 90° , 135° et 180° . Représentation selon un angle de vue permettant d'apprécier au mieux la torsion (atome de soufre en jaune).

A partir de la figure 2.6(a), nous remarquons que quelle que soit la valeur de θ , E_g^{HL} décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne oligomérique, comme attendu (et largement démontré par exemple par l'équipe de Mons, Belgique [34]) si l'on assimile un segment conjugué à une boîte quantique unidimensionnelle de longueur variable. Egalement, il est clair que E_g^{HL} est très sensible aux angles de torsion θ et on note une diminution d'autant plus importante du gap HOMO-LUMO que la conformation tend à être planaire. Cette diminution est due principalement à l'augmentation de l'efficacité de la conjugaison π le long des chaînes planaires et du recouvrement des orbitales π entre les unités de thiophène. Comme observé sur la figure 2.6(c), malgré sa faible énergie de gap par rapport aux autres configurations, la molécule $(3HT)_8$ à $\theta=180^\circ$ présente un enroulement et les chaînes alkyles se mettent du même côté ce qui n'est pas favorable à la formation de chaînes bien ordonnées, comme observées expérimentalement lorsque $\theta=0^\circ$.

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

L'extrapolation à l'infini par la fonction de Kuhn pour E_g^{HL} d'une chaîne infinie et isolée du P3HT complètement relaxée ($\theta=40^\circ \pm 5^\circ$), à 0° , 60° , 90° et 135° donne les valeurs 3,02; 2,03; 4,08; 5,11; et 3,43 eV, respectivement. Cette variation importante de E_g^{HL} avec l'angle de torsion diédral est exploitée pour identifier la géométrie du polymère P3HT en solution par comparaison de nos résultats avec les données expérimentales. L'énergie de gap du P3HT en film mince mesurée expérimentalement est située dans la gamme 1,9-2,1 eV [35-37], en accord avec la valeur que nous avons mesuré (voir par ailleurs). L'énergie de gap calculée ici pour une géométrie plane (angle de torsion $=0^\circ$) est de 2,03 eV. Cette valeur est en bon accord avec les valeurs expérimentales et est bien plus faible que pour les autres conformations, notamment pour une structure complètement relaxée (environ 3 eV pour $\theta=40^\circ \pm 5^\circ$). Ce résultat suggère que malgré les interactions inter-chaînes non prises en compte dans notre calcul pour une chaîne isolée, l'énergie de gap du P3HT à l'état condensé peut être correctement estimée. En d'autres termes, cela indique que les interactions inter-chaînes (via les chaînes alkyles et le π -stacking) sont responsables de la planéité des chaînes de polymère mais n'interviennent pas ou faiblement (indirectement) dans l'énergie de gap. Ceci semble corroboré par la localisation des densités électroniques représentées sur la figure 2.3(b). Ce point est discuté plus avant par la suite, lors de la comparaison des spectres d'absorption optique et des spectres Raman simulés et expérimentaux.

Il est important de noter que l'angle correspondant à la conformation complètement relaxée reste presque inchangé en passant d'un oligomère à un autre ($\theta=40^\circ \pm 5^\circ$) (tableau 2.1). Donc la conformation de 40° peut être considérée comme proche de celle complètement relaxée quelle que soit la valeur de n. Nous avons ainsi adopté cette valeur pour la suite de l'étude et la simulation des spectres optiques et vibrationnels.

Oligomères du P3HT	E_g^{HL} (eV) $\theta = 40^\circ$	E_g^{HL} complètement étendu (eV) (angle moyen)	E_g^{HL} (eV) $\theta = 0^\circ$
n=2	4,54	4,52 (38,9°)	4,19
n=3	3,95	3,92 (39,4°)	3,42
n=4	3,70	3,65 (40,2°)	3,01
n=6	3,44	3,41 (41,4°)	2,59
n=8	3,33	3,31 (40,5°)	2,40
n=10	3,27	3,09 (37,3°)	2,29

Tableau 2.1. Energies de gap E_g^{HL} (eV) des oligomères du P3HT dans leurs conformations planaires ($\theta=0^\circ$) et twistées ($\theta=40^\circ$) ainsi que dans leur conformations complètement relaxée (en rouge : valeur moyenne de l'angle θ tout au long de la chaîne) calculées par DFT/B3LYP/6-31G (d) en phase gazeuse.

L'effet de la dispersion sur l'évolution de l'énergie du gap HOMO-LUMO des oligomères du P3HT est discuté ici. Pour cela, les résultats obtenus à 0° par les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et WB97X(D) sont présentés sur la figure 2.7. On remarque une grande différence entre les résultats obtenus pour les trois fonctionnelles. En effet, les énergies obtenues par B3LYP sont nettement plus faibles que celles calculées par CAM-B3LYP et WB97X(D). L'expérience va constituer un outil essentiel pour bien comprendre la performance des fonctionnelles qui tiennent compte de la dispersion dans l'étude de l'état fondamental de nos systèmes. Alors que B3LYP donne des résultats très proches de l'expérience comme déjà mentionné, CAM-B3LYP et WB97X(D) surestiment considérablement cette grandeur. Ces résultats justifient notre choix d'utiliser la fonctionnelle B3LYP avec cette base 6-31G (d) pour cette étude.

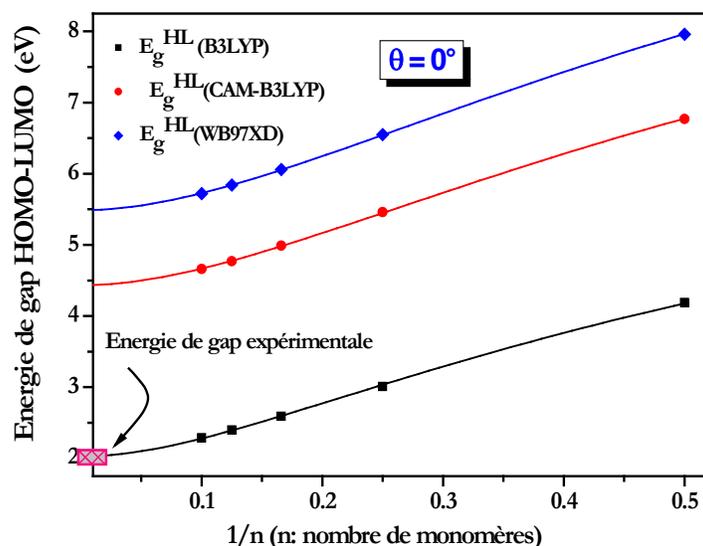


Figure 2.7. Energies de gap (HOMO-LUMO) (E_g^{HL}) des structures planaires des oligomères du P3HT ainsi que celles estimées à l'infini calculées par différentes méthodes B3LYP/6-31G (d) (noir), CAM-B3LYP/6-31G (d) (rouge) et WB97X(D)/6-31G (d) (bleu) et comparées avec des résultats expérimentaux (rectangle en rose [35-37]).

III. Modélisation des propriétés optiques des oligomères du P3HT dans l'état excité

Alors qu'une structure semi-cristalline du P3HT ait été bien identifiée en couche mince, la relation conformation-propriété du P3HT en solution a été peu étudiée. Dans cette partie, nous allons discuter les propriétés optiques du matériau en question et établir l'origine de son comportement optique en solution dans le chloroforme (CHCl_3) et à l'état solide. Nous nous sommes concentrés sur la conformation relaxée à l'état gaz (angle diédral de 40°) et sur la conformation planaire pour comparaison avec la forme bien ordonnée à l'état solide.

Les spectres UV-Visible, les transitions électroniques et les forces d'oscillateur des oligomères du P3HT ($n=2-10$) dans le chloroforme (CHCl_3) sont obtenus par TD-DFT/B3LYP/6-31G (d). Il convient de préciser que ces méthodes de calcul des spectres et grandeurs correspondantes ont été testées avec succès pour les dérivés de thiophène et en particulier pour le P3HT [38]. Les figures 2.8(a) et 2.8(b) représentent les spectres d'absorption optique simulés des différents oligomères du P3HT dans leur conformation planaire ($\theta=0^\circ$) (conformation généralement observée du P3HT à l'état solide) et la conformation $\theta=40^\circ$ (conformation plus stable théoriquement). Les spectres d'absorption du P3HT (poids moléculaire : $15000-45000 \text{ g mol}^{-1}$, régiorégularité : HT-HT ((head to tail : head to tail) > 99 %)) mesurés expérimentalement au laboratoire sont également reportés.

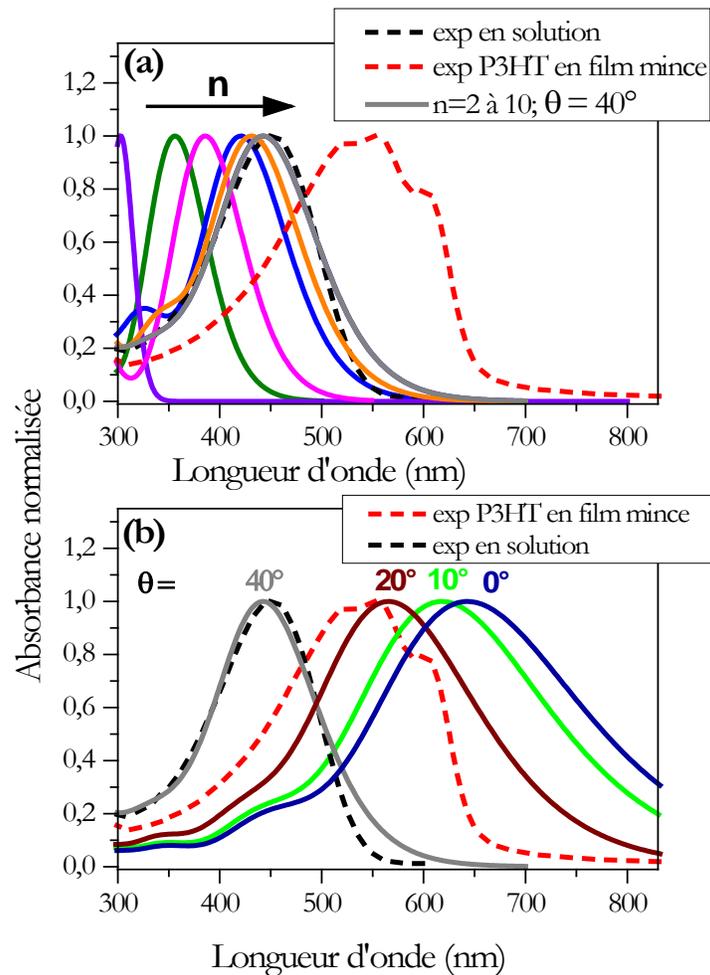


Figure 2.8. (a) Spectres d'absorption optique des oligomères du P3HT ($n=2-10$) simulés par TD-DFT/B3LYP/6-31G (d) dans leur conformation $\theta=40^\circ$ dans le chloroforme. Les courbes pointillées en noir et rouge sont les spectres expérimentaux d'absorption optique du P3HT en solution et en film mince, respectivement. (b) Spectres expérimentaux du P3HT et spectres simulés de décimère ($n=10$) à angle fixe $\theta=40^\circ$ (gris), $\theta=20^\circ$ (rouge foncé), $\theta=10^\circ$ (vert) et $\theta=0^\circ$ (bleu).

Les valeurs calculées de l'énergie optique (E_g^{opt} (eV)) ainsi que les forces de l'oscillateur (f) correspondant à la transition la plus intense $S_0 \rightarrow S_1$ sont données dans le tableau 2.2. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux de Koch pour comparer les valeurs des transitions électroniques pour les oligomères du P3HT dans le chloroforme [16]. Pour la conformation $\theta=40^\circ$ (figure 2.8(a)), les spectres d'absorption simulés montrent une bande d'absorption qui se décale vers les grandes longueurs d'onde (énergies plus faibles) lorsque la longueur de chaîne augmente. Cet effet

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

généralement observé pour les oligomères π -conjugués est attribué à l'augmentation de la longueur de conjugaison lorsque le nombre de monomères augmente. Egalement, on observe que le décalage du maximum d'absorption devient de plus en plus faible lorsque n augmente. Cela justifie notre choix de pousser les simulations jusqu'au décimère. Les valeurs E_g^{opt} calculées pour $n = 2$ à 10 sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Koch et al. (Tableau 2.2, [16]), qui a effectué des mesures UV-Vis sur une série de trente-six oligomères du P3HT dans le chloroforme.

Oligomère	Conformation	Gap optique expérimental (eV) ¹⁶	TD-DFT			
			E_g^{opt} (eV)	μ (D)	f	Configurations électroniques
2	40°	4,12	4,10	33,1	0,45	HOMO →LUMO (98%)
	0°		3,83	31,0	0,50	HOMO →LUMO (99%)
3	40°	3,62	3,48	28,1	0,73	HOMO →LUMO (99%)
	0°		3,08	24,8	0,86	HOMO →LUMO (100%)
4	40°	3,33	3,21	25,9	1,03	HOMO →LUMO (99%)
	0°		2,67	21,5	1,28	HOMO →LUMO (100%)
5	40°	3,18	3,05	24,6	1,28	HOMO →LUMO (99%)
	0°		2,41	19,4	1,66	HOMO →LUMO (100%)
6	40°	3,06	2,94	23,7	1,55	HOMO →LUMO (98%)
	0°		2,24	18,0	2,04	HOMO →LUMO (99%)
7	40°	-	2,87	23,1	1,83	HOMO →LUMO (96%)
	0°		2,12	17,1	2,40	HOMO →LUMO (99%)
8	40°	2,94	2,83	22,8	2,11	HOMO →LUMO (98%)
	0°		2,03	16,4	2,75	HOMO →LUMO (98%)
10	40°	2,88	2,80	22,4	2,70	HOMO →LUMO (91%)
	0°		1,93	15,5	3,43	HOMO →LUMO (96%)

Tableau 2.2. Les énergies optiques (eV), les moments dipolaires (μ), les forces d'oscillateur (f) entre l'état fondamental S_0 et l'état excité S_1 des oligomères du P3HT simulés par TDDFT/B3LYP/6-31G (d) dans le chloroforme ainsi que les énergies optiques expérimentales (eV) dans le même solvant trouvées dans la référence [16].

Expérimentalement, comme représenté sur la figure 2.8(b), en passant de la solution à l'état solide en couches minces, un *redshift* du spectre d'absorption optique d'environ 100 nm est mesuré. De même, dans les simulations des spectres UV-Vis d'une structure de décimère ($n = 10$), quand on passe de $\theta = 40^\circ$ à 0° , un décalage vers le rouge du spectre est obtenu, mais avec un plus grand décalage d'environ 200 nm. Ce décalage plus fort pour les spectres d'absorption calculés est attribué à

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

un certain nombre de facteurs non inclus dans le calcul, ainsi qu'aux imperfections du cristal de polymère expérimental. En effet, de nombreuses études par diffusion de rayon X et AFM [10,39] ont mis en évidence une structure semi-cristalline du P3HT en film mince avec une organisation tête-queue des chaînes adjacentes avec des paramètres bien définis (voir section I.2 du chapitre 1). Dans cette organisation, la chaîne P3HT adopte une conformation planaire du squelette π -conjugué correspondant à un angle nul entre deux cycles thiophène. Toutefois, un film mince réel présente localement des « défauts » par rapport au cristal idéal tels que des fluctuations locales de la distance inter-chaîne, des défauts de planéité et des zones moins ordonnées que sont les joints de grains entre les grains bien structurés. De tels défauts et variations locales dans les systèmes réels produisent une distribution de conformations et de longueurs de conjugaison, ce qui a pour conséquence un élargissement du spectre d'absorption optique expérimentale qui résulte principalement. Cette analyse est soutenue par l'étude faite par N. Stingelin et al [40] où ils ont trouvé que le spectre d'un monocristal du P3HT présente un *redshift* d'environ 70 nm par rapport à celui du P3HT en film mince. Les auteurs ont attribué ce décalage vers le rouge pour le monocristal à la conformation parfaitement planaire des chaînes du P3HT. L'apport des oligomères est particulièrement utile pour relier longueur de chaîne, longueur de conjugaison et maximum d'absorption.

La figure 2.8(b) montre que le maximum d'absorption du décamère à 442 nm se rapproche du maximum d'absorption expérimental du P3HT en solution dans le chloroforme situé à 451 nm avec une allure globale du spectre assez similaire. Ce résultat original est particulièrement marquant et abonde avec l'étude précédente des niveaux d'énergie pour confirmer une conformation du P3HT en solution avec un angle diédral d'environ 40°.

En revanche, le spectre d'absorption expérimental du P3HT en film mince est assez éloigné de celui simulé pour le décamère en solution dans la conformation $\theta=0^\circ$ et se rapproche plutôt du spectre simulé pour la conformation $\theta=20^\circ$, avec un maximum d'absorption vers 566 nm. Il convient d'analyser ce résultat plus en détails. Déjà, il convient de rappeler que la conformation planaire n'est pas la plus stable dans notre modèle car celui-ci, considérant une chaîne isolée en solution, ne tient pas compte des interactions avec les chaînes voisines, en particulier des interactions π - π responsables et des interactions entre chaînes alkyles. Bien qu'éloigné du cas réel, notre simulation permet toutefois d'interpréter qualitativement le spectre expérimental du P3HT en film mince. Expérimentalement, le spectre UV-Vis d'un film du P3HT présente trois bandes autour de 2,02 (612

nm), 2,25 (551 nm) et 2,42 eV (512 nm). La bande vers 2.02 eV est attribuée à la transition 0-0 pour les H-agrégats du P3HT régio-régulier [41,42]. Elle dépend de la régiorégularité du polymère et donc de l'ordre local de la structure et de l'agrégation. La bande de plus haute énergie est généralement attribuée aux chaînes les plus désordonnées [42,43]. Comme évoqué ci-dessus, un film mince réel comporte du désordre local lié par exemple à des joints de grains entre les grains bien structurés, ou à des fluctuations locales de la distance inter-chaîne. Ces « défauts » produisent en particulier une modification locale de l'angle de torsion θ qui devient différent de 0° . Cette interprétation est supportée par la comparaison entre spectres expérimentaux du P3HT dans le chloroforme ou à l'état solide et spectres simulés pour le décimère dans le chloroforme.

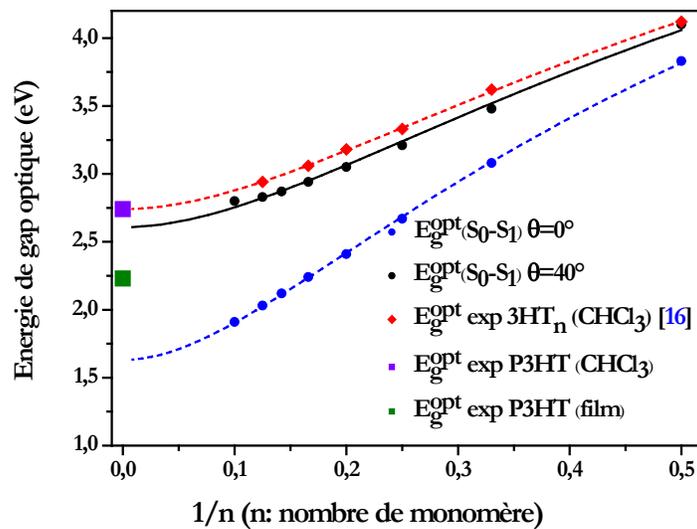


Figure 2.9. Énergies de gap optiques E_g^{opt} des oligomères du P3HT dans leurs conformations $\theta=40^\circ$ (cercles noirs) et planaires $\theta=0^\circ$ (cercles bleus) en fonction de l'inverse du nombre de monomère. Les symboles en rouge correspondent à l'énergie de gap optique E_g^{opt} expérimentale des oligomères du P3HT dans le chloroforme mesurées dans la référence [16]. Les symboles en violet et vert présentent les énergies de gap optiques expérimentales du P3HT en solution et en film mince, respectivement.

Les analyses présentées précédemment sont soutenues par les résultats exposés dans la figure 2.9, qui montre une comparaison entre les gaps optiques, simulés en fonction de $1/n$, des oligomères du P3HT dans les deux conformations 0° et 40° par rapport aux valeurs expérimentales de E_g^{opt} pour ces oligomères [16] et celles du P3HT mesurées en solution (CHCl_3) et en film mince. Les gaps

optiques théoriques d'une chaîne infinie du P3HT dans ses deux conformations $\theta=0^\circ$ et $\theta=40^\circ$ sont extrapolés à l'aide de l'approche de Kuhn et ils sont estimés à 1,65 eV et 2,67 eV, respectivement. L'évolution des valeurs théoriques des énergies de gap E_g^{opt} s'accorde bien avec notre discussion précédente pour les spectres d'absorption optique : un bon accord entre le calcul ($\theta=40^\circ$) et l'expérience dans le cas de la solution, mais un écart significatif est observé dans le cas du P3HT en film mince. Pour résumer, les spectres d'absorption optique calculés et expérimentaux convergent vers une image où les chaînes des oligomères du P3HT en solution sont twistées avec un angle d'environ 40° , mais tendent à s'aligner en film mince avec un angle de torsion compris entre 10° et 20° . Une interprétation plus fine nécessiterait de prendre en compte la proportion dans le film, entre cristallites où les chaînes sont bien alignées et zones inter-cristallites plus désordonnées.

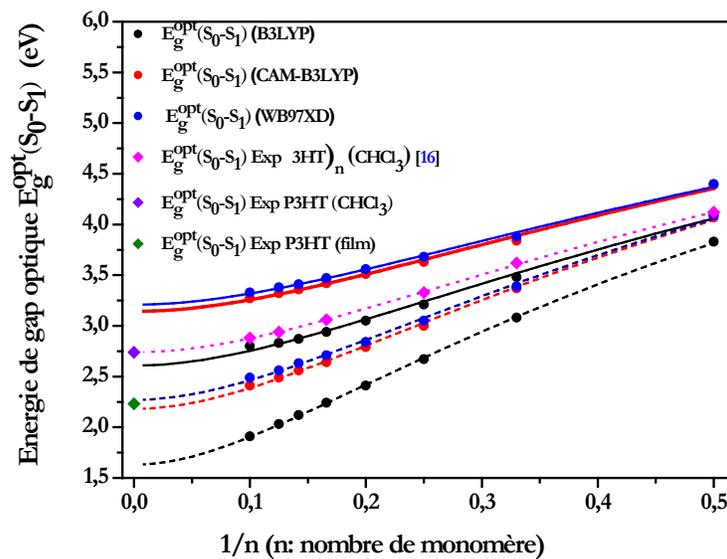


Figure 2.10. Énergies de gap optiques $E_g^{opt}(S_0 - S_1)$ des oligomères du P3HT dans leurs conformations planaires ($\theta=0^\circ$) (lignes pointillées) et $\theta=40^\circ$ (lignes continues) en fonction de l'inverse du nombre de monomère, calculées par trois différentes méthodes (B3LYP/6-31G (d) : noir, CAM-B3LYP/6-31G (d) : rouge et WB97XD/6-31G (d) : bleu). Les symboles en rose, violet et vert correspondent aux énergies de gap optiques $E_g^{opt} = E(S_0 - S_1)$ expérimentales des oligomères du P3HT ((3HT)_n) dans le chloroforme mesurées dans la référence [16] et les gaps optiques expérimentaux du P3HT en solution et en film mince, respectivement.

Bien évidemment, les conclusions discutées précédemment restent valables dans le cadre fixé par les approximations et les méthodes de calcul théoriques utilisées. Donc, afin d'évaluer l'efficacité de nos modèles moléculaires théoriques et la fiabilité des résultats pour les propriétés optiques de nos matériaux, nous avons comparé les valeurs théoriques de $E_g^{opt}(S_0 - S_1)$ trouvées par TD/B3LYP avec celles simulées par TD/CAM-B3LYP et TD/WB97X(D) et les résultats sont présentés sur la figure 2.10. L'étude de l'effet du pouvoir dispersif des fonctionnelles CAM-B3LYP et WB97X(D) sur les propriétés optiques se révèle être très important. Comme observé sur la figure 2.10, un grand écart est calculé entre les trois fonctionnelles: pour les deux conformations $\theta=0^\circ$ et $\theta=40^\circ$, les valeurs théoriques de $E_g^{opt}(S_0 - S_1)$ sont plus faibles pour la fonctionnelle B3LYP, plus cohérentes avec les résultats expérimentaux. En plus, il est montré que quelle que soit la fonctionnelle utilisée avec dispersion (CAM-B3LYP et WB97X(D)) ou sans dispersion (B3LYP), la conformation $\theta=40^\circ$ est celle qui domine le plus en solution.

IV. Modélisation des propriétés vibrationnelles des oligomères du P3HT

Les spectroscopies de diffusion Raman et IR sont des techniques largement répandues pour la caractérisation structurale des polymères conjugués, en relation avec la longueur de conjugaison. En particulier, la spectroscopie de diffusion Raman a été beaucoup utilisée pour étudier le P3HT et des mélanges du P3HT. Récemment, des films du P3HT et des matériaux nanocomposites à base du P3HT et du PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester) étudiés expérimentalement par Tsoi et al. [20] ont conduit à une bonne compréhension de l'origine et la nature des modes Raman pour ce polymère P3HT. Tsoi et al. ont comparé des spectres expérimentaux à ceux obtenus par une étude théorique en utilisant la méthode hybride B3LYP/6-31G (d). Une bonne précision dans la simulation des spectres Raman des polymères π -conjugués et notamment les polythiophènes a été obtenue à l'aide de cette fonctionnelle associée à cette base [43,44]. Il est important de noter que dans la plupart des simulations ab-initio, les chaînes alkyles du P3HT ont été raccourcies afin de réduire le nombre d'atomes dans le modèle et donc le temps de calcul. Cependant, Baggioli et Famulari ont montré que la longueur du radical alkyle peut influencer de manière significative la flexibilité des polymères et les copolymères à base de poly(alkylthiophènes) ainsi que leurs propriétés énergétiques

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

[45]. Ces précédents travaux nous ont motivés pour étudier théoriquement les propriétés vibrationnelles des oligomères du P3HT avec des groupements alkyles complets.

Nous venons à exposer, dans cette dernière partie, les spectres Raman simulés en phase gazeuse des oligomères du P3HT allant de 2 à 8 unités dans leurs conformations planaires ($\theta=0^\circ$) et dans la configuration complètement relaxée tout en conservant les chaînes alkyles. À partir de la structure optimisée à 40° , la structure de chaque oligomère a été relaxée afin d'obtenir la conformation la plus stable et par suite le spectre Raman correspondant. Ceci se traduit par des légères modifications de l'angle dièdre θ autour de 40° , le paramètre géométrique le plus pertinent dans cette étude, en fonction du nombre de monomères n . Par exemple, la valeur moyenne de θ pour $n=8$ est d'environ 40.5° . Les modes de vibration ont été déterminés en fonction du nombre de monomères n et de l'angle θ . Ils ont été comparés avec les spectres expérimentaux du P3HT en solution et en film mince. En se référant aux approximations proposées par Scott et al. [44], tous les modes vibratoires calculés ont été mis à l'échelle par multiplication d'un facteur empirique couramment utilisé égal à 0,96 (correspondant à la méthode de calcul B3LYP/6-31G (d)) afin de pouvoir les comparer avec les valeurs expérimentales.

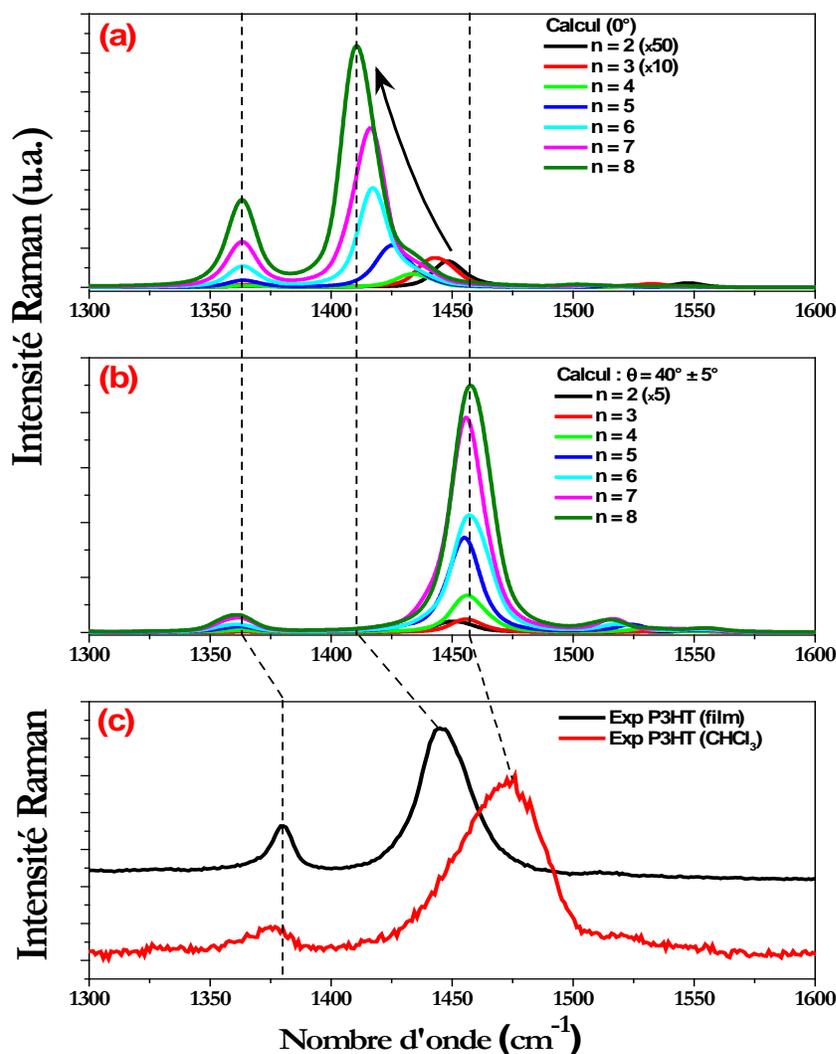


Figure 2.11. Comparaison des spectres Raman simulés des oligomères du P3HT et expérimentales du P3HT en solution et en film mince. Spectres Raman simulés des oligomères du P3HT ($n=2$ à 8) dans leurs conformations (a) planaire ($\theta=0^\circ$) et (b) complètement relaxée ($\theta=40^\circ \pm 5^\circ$ dépendant de n) en fonction de la longueur du chaîne. Les vibrations Raman calculées sont mises à l'échelle par un facteur empirique de 0,96 [44]. (c) Spectres Raman expérimentaux du P3HT ($\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$) en film mince (noir) et en solution dans le chloroforme (rouge).

La figure 2.11(a) montre les différents modes de vibration simulés des oligomères du P3HT. En effet, différents modes Raman ont été observés entre 600 et 1700 cm^{-1} , les principales bandes Raman apparaissent dans la gamme spectrale $1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ attribuées à l'étirement symétrique C=C (bande la plus intense) et l'étirement intra-noyaux C-C caractéristiques des oligomères et du

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

polymère, la vibration d'élongation C-H et l'étirement inter-noyaux C-C à $\sim 1170 \text{ cm}^{-1}$ [46,47]. Comme observé sur la figure 2.11(a), la bande la plus intense associée au mode d'étirement de la liaison double C=C subit un décalage significatif vers les petits nombres d'onde lorsque la longueur n de l'oligomère augmente: 1449 cm^{-1} pour (3HT)₂, 1435 cm^{-1} pour (3HT)₄, 1425 cm^{-1} pour (3HT)₅, 1417 cm^{-1} pour (3HT)₆ et 1410 cm^{-1} pour (3HT)₈. De plus, son intensité relative augmente fortement avec le nombre de monomères. Ces deux effets sont généralement attribués à l'augmentation de la conjugaison π le long de la chaîne principale lorsque la longueur de la chaîne augmente. Cependant, cette forte variation de la bande C=C en fonction de la longueur de la chaîne dans le cas des structures planaires (figure 2.11(a)) contraste fortement avec la position quasiment inchangée à environ 1455 cm^{-1} pour la conformation complètement relaxée ($\theta \approx 39$ à 41° en fonction de n) représentée sur la figure 2.11(b). Ce résultat important peut être expliqué par le fait que la non-linéarité du squelette pour les conformations les plus stables restreint le caractère π -conjugué le long de la chaîne au point de le rendre quasi-insensible au nombre de monomères. Egalement, une bande moins intense apparaît à 1365 cm^{-1} dans les deux conformations planaire et twistée, attribuée à l'étirement de la simple liaison C-C. Elle ne montre pas de décalage Raman significatif avec l'augmentation de la longueur de la chaîne, mais par contre une augmentation de l'intensité est enregistrée avec n . Une tendance similaire des spectres Raman simulés des oligomères de thiophène (PT) de 3 à 7 monomères a été prouvée dans le calcul effectué par Tsoi et al. [20] avec un décalage de 5 cm^{-1} pour la bande C-C tandis qu'un décalage vers les faibles nombres d'onde de l'ordre de 25 cm^{-1} de la bande C=C est noté avec l'augmentation du nombre de monomères de thiophène.

Il est nécessaire de comparer les spectres simulés et expérimentaux du P3HT, d'une part en solution et d'autre part à l'état solide sous forme de film mince. Ces spectres sont représentés sur la figure 2.11(c). Expérimentalement, dans les deux cas, le mode d'étirement C-C est situé à $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ ce qui soutient les résultats obtenus par la simulation (figure 2.11(a) et 2.11(b)), où la même position de la bande est enregistré pour les deux conformations. La position de ce mode ne change pas avec la longueur de la chaîne (la longueur de la conjugaison) quelle que soit la conformation [48]. Par contre, la bande attribuée à l'étirement des liaisons C=C est située à 1445 cm^{-1} et 1475 cm^{-1} en film mince et en solution, respectivement. Il est utile de noter que ce mode a été mesuré à 1475 cm^{-1} pour l'oligomère (3HT)₈ dans le chloroforme [48], même position que pour le polymère P3HT. Cela suggère que la simulation jusqu'à l'octamère est nécessaire mais aussi suffisante pour modéliser correctement le comportement du P3HT. Par ailleurs, le même écart de 1445 cm^{-1} à 1475 cm^{-1} a

également été calculé par Brambilla et al. pour $(3HT)_8$ entre une structure plane et une complètement relaxée. Deux mécanismes peuvent être responsables de cet effet : une distribution des longueurs de conjugaison dans le système expérimental et/ou des variations mineures locales de l'angle de torsion, i.e. une déviation par rapport la planarité. Ce point a été bien traité par l'examen des différentes structures de $(3HT)_8$ (fournies par F. P. Koch et P. Smith) par spectroscopie Raman et IR [48]. Cet écart de 30 cm^{-1} est plus faible que celui de 45 cm^{-1} obtenu par nos calculs entre les deux conformations planaire ($\theta=0^\circ$) et relaxée ($\theta\approx 37,3^\circ$).

L'étude comparative menée ci-dessus entre simulation et expérience des spectres de diffusion Raman des oligomères et du P3HT dans les deux conformations, planaire et relaxée, vient renforcer les conclusions intermédiaires obtenues de l'étude de l'absorption optique expérimentale et calculée.

Conclusion

Dans ce chapitre, une étude théorique par DFT a été effectuée pour identifier la conformation du P3HT à l'état solide en film mince et en solution. Pour supporter les résultats des simulations et proposer des interprétations et mécanismes aux effets obtenus, une comparaison avec l'expérience a été faite systématiquement en s'appuyant sur des données de la littérature ou de mesures effectuées par mes soins. Les conformations préférentiellement adoptées par les oligomères du P3HT ont été déterminées par une étude détaillée des propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques des oligomères du P3HT (jusqu'à décimère). Ceci a permis de préciser la relation structure-propriétés pour les oligomères ainsi que pour le polymère P3HT, que ce soit dilué dans un solvant ou en film mince. On retiendra que pour la conformation twistée ($\theta\approx 40^\circ$), on trouve un très bon accord entre le spectre d'absorption optique expérimental en solution et celui calculé pour l'oligomère le plus long ($n=10$). L'énergie de gap optique (E_g^{opt}) extrapolée par la fonction de Kuhn pour une chaîne infinie est de l'ordre de $2,67\text{ eV}$, en très bon accord avec la valeur expérimentale $2,74\text{ eV}$ du P3HT en solution. Ceci indique sans ambiguïté qu'en solution, la conformation twistée est la configuration principale. La simulation du comportement vibrationnel conforte cette conclusion et a permis d'améliorer la compréhension des mécanismes responsables des évolutions spectrales observées lorsque la taille de l'oligomère varie et selon la phase : relaxée en solution ou contrainte à l'état solide. Il est intéressant de noter que l'on arrive à la même conclusion pour la

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

conformation relaxée, quelle que soit la fonctionnelle utilisée avec dispersion (WB97X(D)), interactions à longue distance (CAM-B3LYP) ou sans dispersion (B3LYP). Nous discutons maintenant la surestimation du décalage spectral du spectre optique dans le cas de la conformation planaire. Il convient de rappeler que cette structure résulte des interactions π - π inter-chaînes et de l'alternance des chaînes alkyles, interactions non prises en compte dans nos simulations. Toutefois, il a été démontré dans de nombreux travaux que les interactions π - π entre les chaînes voisines induisent un décalage vers le rouge de cette bande d'absorption. Cela ne peut donc expliquer la position de cette bande, simulée pour un angle de torsion à 0° , trop décalée vers le rouge par rapport à l'expérience. Quant à l'effet des interactions entre chaînes alkyles sur la structure électronique et donc sur l'absorption, ce n'est qu'indirectement via la planéité qu'il intervient. Ainsi, il est proposé que le décalage vers le bleu de l'expérience par rapport à la conformation simulée à 0° provienne de la différence entre conformation « idéale » des structures simulées et la structure réelle du P3HT dans les films minces. En effet, les études structurales par DRX de couches minces de P3HT, sensibles aux zones bien ordonnées, ont mis en évidence la présence de cristallites où les chaînes sont ordonnées avec cette conformation planaire. Mais ces cristallites de dimension caractéristique 10-15 nm sont séparées par des zones désordonnées, avec des conformations différentes. Or, un spectre d'absorption optique résulte des contributions de ces deux types de régions et dépend de leur proportion. Les structures simulées ici sont donc une vision simplifiée de structures réelles complexes. Ce scénario est conforté par l'étude expérimentale de N. Stingelin et al sur ces mêmes oligomères.

Au-delà de la meilleure compréhension de cette relation structure-propriétés pour le P3HT en particulier en solution, cette étude peut contribuer à motiver de nouvelles stratégies de mise en forme des dispositifs à base de systèmes π -conjugués qui exploiteraient la conformation moléculaire en solution pour améliorer les caractéristiques optoélectroniques des polymères π -conjugués et des mélanges de polymères.

Bibliographie du Chapitre 2

- [1] Xiao, G.; Guo, Y.; Lin, Y.; Ma, X.; Su, Z.; Wang, Q. Controlled Evaporative Self-Assembly of poly(3-Hexylthiophene) Monitored with Confocal Polarized Raman Spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 16286-16293.
- [2] Cheng, Y.-J.; Yang, S.-H.; Hsu, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5868–5923.
- [3] Liu, F.; Gu, Y.; Jung, J. W.; Jo, W. H.; Russell, T. P. On the Morphology of Polymer-Based Photovoltaics. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 1018–1044.
- [4] Grigorian, S.; Tranchida, D.; Ksenzov, D.; Schäfers, F.; Schönherr, H.; Pietsch, U. Structural and Morphological Changes of P3HT Films in the Planar Geometry of an OFET Device under an Applied Electric Field. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 2189–2196.
- [5] Kim, Y.; Cook, S.; Tuladhar, S. M.; Choulis, S. A.; Nelson, J.; Durrant, J. R.; Bradley, D. D. C.; Giles, M.; McCulloch, I.; Ha, C.-S.; *et al.* A Strong Regioregularity Effect in Self-Organizing Conjugated Polymer Films and High-Efficiency Polythiophene:fullerene Solar Cells. *Nature Materials* **2006**, *5*, 197–203.
- [6] Takizawa, Y.; Shimomura, T.; Miura, T. Simulation Study of the Initial Crystallization Processes of Poly(3-Hexylthiophene) in Solution: Ordering Dynamics of Main Chains and Side Chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 6282–6289.
- [7] Wu, Z.; Petzold, A.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Thelakkat, M. Temperature and Molecular Weight Dependent Hierarchical Equilibrium Structures in Semiconducting Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2010**, *43*, 4646–4653.
- [8] Ko, S.; Hoke, E. T.; Pandey, L.; Hong, S.; Mondal, R.; Risko, C.; Yi, Y.; Noriega, R.; McGehee, M. D.; Brédas, J.-L.; *et al.* Controlled Conjugated Backbone Twisting for an Increased Open-Circuit Voltage While Having a High Short-Circuit Current in Poly(hexylthiophene) Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5222–5232.
- [9] Colle, R.; Grosso, G.; Ronzani, A.; Zicovich-Wilson, C. M. Structure and X-Ray Spectrum of Crystalline poly(3-Hexylthiophene) from DFT-van Der Waals Calculations. *Physica Status Solidi (b)* **2011**, *248*, 1360–1368.

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

- [10] Dudenko, D.; Kiersnowski, A.; Shu, J.; Pisula, W.; Sebastiani, D.; Spiess, H. W.; Hansen, M. R. A Strategy for Revealing the Packing in Semicrystalline Π -Conjugated Polymers: Crystal Structure of Bulk Poly-3-Hexyl-Thiophene (P3HT). *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11068–11072.
- [11] Merlo, J. A.; Frisbie, C. D. Field Effect Conductance of Conducting Polymer Nanofibers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 2674–2680.
- [12] Bundgaard, E.; Krebs, F. Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, *91*, 954–985.
- [13] Bouzzine, S. M.; Bouzakraoui, S.; Hamidi, M.; Bouachrine, M. Impact of the Torsion on the Optoelectronic Properties of Poly (3-Alkylthiophene): A Spectroscopic and Theoretical Approaches. *Asian Journal of Chemistry* **2007**, *19*, 1651-1675.
- [14] Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. Synthesis and Structure-Property Relationships of Regioirregular Poly (3-Hexylthiophenes). *Macromolecules* **1993**, *26*, 1163–1169.
- [15] Hernandez, J. E.; Ahn, H.; Whitten, J. E. X-Ray and Electron Induced Oligomerization of Condensed 3-Hexylthiophene. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8339–8344.
- [16] Koch, F. P. V. Synthesis and Physical Chemistry of Poly (3-Hexylthiophene), Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20912, **2013**.
- [17] Koch, F. P. V.; Heeney, M.; Smith, P. Thermal and Structural Characteristics of Oligo(3-Hexylthiophene)s (3HT)_n, n = 4–36. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 13699–13709.
- [18] Koch, F. P. V.; Smith, P.; Heeney, M. “Fibonacci’s Route” to Regioregular Oligo(3-Hexylthiophene)s. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (37), 13695–13698.
- [19] Raos, G.; Famulari, A.; Marcon, V. Computational Reinvestigation of the Bithiophene Torsion Potential. *Chemical Physics Letters* **2003**, *379*, 364–372.
- [20] Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S. The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 9834–9843.

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

- [21] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393*, 51–57.
- [22] Rudberg, E.; Salek, P.; Helgaker, T.; Ågren, H. Calculations of Two-Photon Charge-Transfer Excitations Using Coulomb-Attenuated Density-Functional Theory. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *123*, 184108 (1-7).
- [23] Peach, M. J. G.; Helgaker, T.; Salek, P.; Keal, T. W.; Lutnæs, O. B.; Tozer, D. J.; Handy, N. C. Assessment of a Coulomb-Attenuated Exchange–correlation Energy Functional. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 558–562.
- [24] Dreuw, A.; Head-Gordon, M. Single-Reference Ab Initio Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 4009–4037.
- [25] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10*, 6615-6620.
- [26] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Systematic Optimization of Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 084106 (1-15).
- [27] Cui, C. X.; Kertesz, M. Two Helical Conformations of Polythiophene, Polypyrrole, and Their Derivatives. *Physical Review B* **1989**, *40*, 9661-9670.
- [28] Roux, C.; Bergeron, J.-Y.; Leclerc, M. Thermochromic Properties of Polythiophenes: Structural Aspects. *Die Makromolekulare Chemie* **1993**, *194*, 869–877.
- [29] Bhatta, R. S.; Tsige, M. Chain Length and Torsional Dependence of Exciton Binding Energies in P3HT and PTB7 Conjugated Polymers: A First-Principles Study. *Polymer* **2014**, *55*, 2667–2672.
- [30] Zhan, C.-G.; Nichols, J. A.; Dixon, D. A. Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107*, 4184–4195.
- [31] Dubois, M.; Latil, S.; Scifo, L.; Grévin, B.; Rubio, A. Scanning Tunneling Spectroscopy Simulations of poly(3-Dodecylthiophene) Chains Adsorbed on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 034708 (1-9).

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

- [32] Kuhn, W. Über Das Absorptions spektrum Der Polyene. *Helvetica Chimica Acta* **1948**, *31*, 1780–1799.
- [33] Torras, J.; Casanovas, J.; Alemán, C. Reviewing Extrapolation Procedures of the Electronic Properties on the Π -Conjugated Polymer Limit. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 7571–7583.
- [34] Skotheim, T.A.; Elsenbaumer, R.; Reynolds, J. Handbook of conducting polymers. Marcel Dekker, New York **1998**.
- [35] Zhou, H.; Yang, L.; You, W. Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules* **2012**, *45*, 607–632.
- [36] Zhao, G.; He, Y.; Li, Y. 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-Hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4355–4358.
- [37] Murali, M. G.; Rao, A. D.; Yadav, S.; Ramamurthy, P. C. Narrow Band Gap Conjugated Polymer for Improving the Photovoltaic Performance of P3HT:PCBM Ternary Blend Bulk Heterojunction Solar Cells. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 962–972.
- [38] McCormick, T. M.; Bridges, C. R.; Carrera, E. I.; DiCarmine, P. M.; Gibson, G. L.; Hollinger, J.; Kozycz, L. M.; Seferos, D. S. Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3879–3886.
- [39] Colle, R.; Grosso, G.; Ronzani, A.; Zicovich-Wilson, C. M. Structure and X-Ray Spectrum of Crystalline poly(3-Hexylthiophene) from DFT-van Der Waals Calculations. *Physica Status Solidi (b)* **2011**, *248*, 1360–1368.
- [40] Rahimi, K.; Botiz, I.; Agumba, J. O.; Motamen, S.; Stingelin, N.; Reiter, G. Light absorption of poly(3-hexylthiophene) single crystals. *RSC Advanced* **2014**, *4*, 11121–11123.
- [41] Bernardi, M.; Giulianini, M.; Grossman, J. C. Self-Assembly and Its Impact on Interfacial Charge Transfer in Carbon Nanotube/P3HT Solar Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6599–6606.
- [42] Spano, F.C.; Silva, C. H-and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 477–500.

Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison modélisation-expérience

- [43] Böckmann, M.; Schemme, T.; de Jong, D. H. ; Denz, C.; Heuer, A.; Doltsinis, N. L. Structure of P3HT crystals, thin films, and solutions by UV/Vis spectral analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 28616–28625.
- [44] Milani, A.; Brambilla, L.; Del Zoppo, M.; Zerbi, G. Raman Dispersion and Intermolecular Interactions in Unsubstituted Thiophene Oligomers. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 1271–1276.
- [45] Scott, A. P.; Radom, L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 16502–16513.
- [46] Baggioli, A.; Famulari, A. On the Inter-Ring Torsion Potential of Regioregular P3HT: A First Principles Reexamination with Explicit Side Chains. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 3983-3994.
- [47] Yu, W.; Zhou, J.; Bragg, A. E. Exciton Conformational Dynamics of Poly(3-Hexylthiophene) (P3HT) in Solution from Time-Resolved Resonant-Raman Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 1321–1328.
- [48] Brambilla, L.; Tommasini, M.; Botiz, I.; Rahimi, K.; Agumba, J. O.; Stingelin, N.; Zerbi, G. Regio-Regular Oligo and Poly(3-hexyl thiophene): Precise Structural Markers from the Vibrational Spectra of Oligomer Single Crystals. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6730–6739.

*Chapitre 2 : Corrélation structure-propriétés du poly(3-hexylthiophène): comparaison
modélisation-expérience*

-Chapitre 3-

*Conception de nouveaux
copolymères à architecture donneur-
accepteur (D-A) à base du 3-
hexylthiophène (3HT) pour application
en photovoltaïque organique*

- CHAPITRE 3 -

Conception de nouveaux copolymères et composite donneur-accepteur (D-A) à base de 3-hexylthiophène (3HT) pour application en photovoltaïque organique

Introduction	116
I. Description des méthodes de calcul utilisées	118
I.1. Optimisation des géométries et simulation des transitions électroniques	118
I.2. Choix de la méthode de calcul des molécules (D-A) à l'état fondamental et à l'état excité ...	120
I.3. Etude de l'effet de la position de la chaîne alkyle sur les propriétés du P3c (n=1)	124
I.4. Théorie de Marcus	127
II. Résultats et prédictions théoriques	130
II.1. Choix de modèles utilisés	130
II.2. Etude des monomères (D-A) _{n=1}	132
II.2.a. Propriétés géométriques et électroniques	132
II.2.b. Propriétés optiques	135
II.2.c. TDM et transfert de charge intramoléculaire.....	139
II.3. Transfert de charges intermoléculaire : application de la théorie de Marcus	140
III. Etude des trimères (D-A)_{n=3}	147
III.1. Propriétés électroniques et photovoltaïques.....	147
III.2. Propriétés optiques.....	152
Conclusion	154
Bibliographie	156

Introduction

Les performances du P3HT dans les cellules OPV sont limitées en particulier par le positionnement des niveaux énergétiques HOMO (-5,20 eV) et LUMO (-3,30 eV) ainsi que par son énergie de gap (1,90 eV), gap relativement élevé qui limite la gamme d'absorption du spectre solaire. Selon ces données, un rendement maximal d'environ 5% pourrait être atteint par ce polymère avec le PC₆₁BM dans les conditions idéales, et 6,5% avec le dérivé indene-C₆₀ bisadduct [1]. Pour obtenir un rendement de conversion énergétique supérieur, il est nécessaire d'abaisser la largeur de bande interdite et l'énergie du niveau LUMO pour récolter plus de photons dans la région proche infrarouge. Pour maintenir une différence de potentiel de circuit ouvert relativement élevée et s'assurer de la stabilité environnementale du polymère, un niveau énergétique HOMO relativement bas en énergie doit être favorisé. Pour réaliser cet objectif, nous avons conçu de nouveaux copolymères à architecture donneur-accepteur (D-A) à base de d'entités 3HT. Dans un copolymère à architecture D-A, il est notoire que l'entité donneuse (D) présente une énergie déstabilisée de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et par conséquent un faible potentiel d'ionisation, tandis que l'affinité électronique élevée et par suite la stabilisation de l'énergie de la plus faible orbitale moléculaire (LUMO) résulte de l'entité acceptrice (A). Par conséquent, le couplage des entités donneur et accepteur pourrait conduire à un écart énergétique HOMO-LUMO plus faible et un petit gap optique par rapport aux unités individuelles [2-5]. Afin de comprendre l'impact du couplage (D-A) sur les propriétés électroniques et photophysiques, nous avons effectué une étude théorique approfondie sur une série de copolymères à architecture donneur-accepteur (D-A) destinés pour une application en photovoltaïque organique.

Dans ce chapitre, nous avons étudié 6 copolymères à architecture (D-A), où six unités acceptrices couramment utilisées dans la littérature (voir chapitre 1): DPP, BPP, PSe, DDT, BDP et BDD (nommées dans la figure 3.1) ont été choisies et couplées directement à une unité donneuse qui est un dimère du P3HT (3HT)₂. Dans le but de la recherche d'un nouveau candidat prometteur pour les cellules photovoltaïques organiques (CPO), nous avons étudié les propriétés des nouvelles molécules conçues. Leurs propriétés électroniques, géométriques, optiques ainsi que les propriétés de transfert de charge intramoléculaire ont été évaluées par la DFT et la TDDFT. Des systèmes D/A ont été simulés pour deux monomères (D-A) qui présentent des propriétés optimales pour une

application en photovoltaïque organique en tant que matériaux donneurs avec le PC₆₁BM considéré comme matériau accepteur. À cette étape, la dynamique de dissociation des excitons (inter-CT) et de recombinaison des charges (inter-CR) à l'interface donneur (copolymère (D-A)_n(n=1))/accepteur (PC₆₁BM) est étudiée par le calcul des taux de saut ($k_{inter-CT}$ et $k_{inter-CR}$), afin de mieux comprendre les propriétés de transfert de charges à l'interface (D-A)_n/PC₆₁BM. Enfin, en se référant au PC₆₁BM comme matériau accepteur, les paramètres physiques et photovoltaïques des trimères (D-A)_{n=3} ont été abordés.

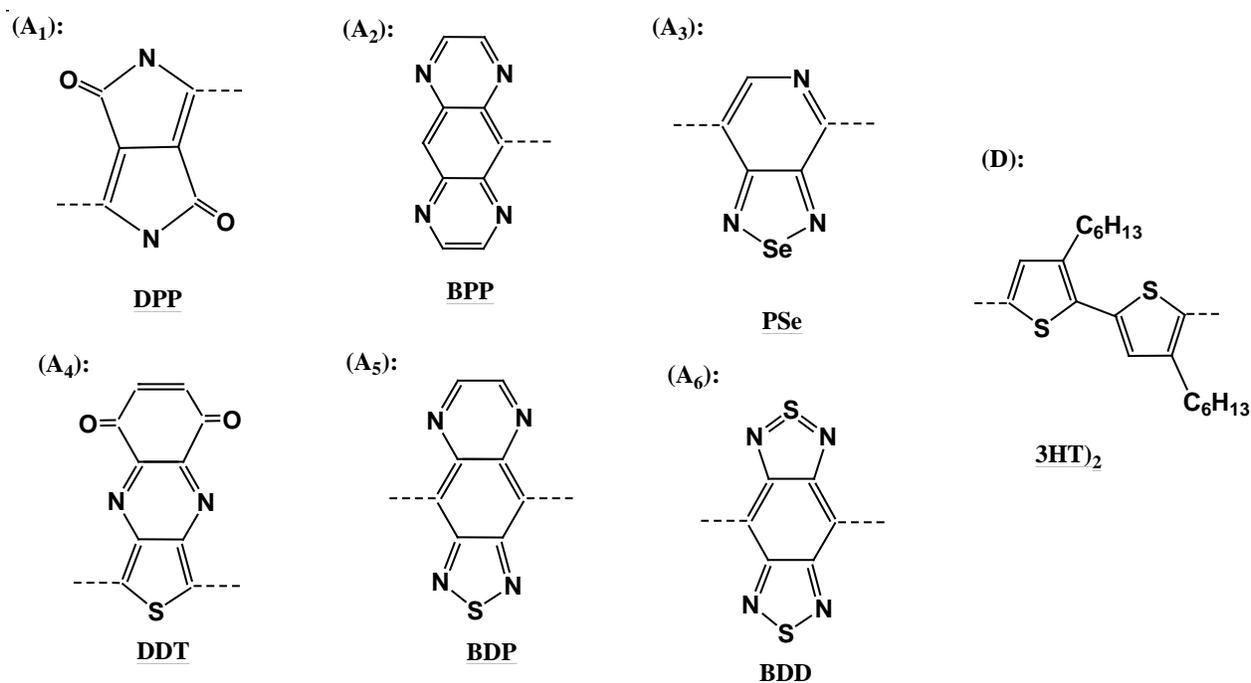


Figure 3.1. Représentation schématique de l'unité donneuse et des unités acceptrices utilisées pour concevoir les copolymères (D-A). Les unités acceptrices sont les suivantes: **DPP**≡Diketopyrrolo[3,4-c]-pyrrole-1,4-dione, **BPP**≡pyrazinoquinoxaline, **PSe**≡[1,2,5]selenadiazolo[3,4-c]pyridine, **DDT**≡ 5,8-dihydro-5,8-dimethylenethieno[3,4-b]quinoxaline, **BDP**≡thiadiazoloquinoxaline, et **BDD**≡ benzo-bisthiadiazole.

I. Description des méthodes de calcul utilisées

I.1. Optimisation des géométries et simulation des transitions électroniques

Comme déjà mentionné, la conception de nouveaux matériaux π -conjugués nécessite une attention particulière au positionnement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi qu'à la largeur de la bande interdite ce qui est cruciale pour une application en CPO. La DFT semble bien adaptée pour cette étude. Pour le présent travail, à l'état fondamental tous les systèmes étudiés, tels que les unités donneuse et acceptrices isolées, les géométries des nouveaux oligomères (D-A) pour $n = 1-3$ (n = unité de répétition) ainsi que le PC₆₁BM ont été entièrement optimisés en phase gazeuse par DFT dans l'approximation de la fonctionnelle hybride PBE0 (Pure functional of Perdew, Burke and Ernzerhof) et d'une base 6-31G (d)[5,6]. Pour cette étape, dans tous nos calculs et pour réduire le temps de calcul, les chaînes latérales de toutes les unités acceptrices ont été remplacées par des atomes d'hydrogène. En effet, selon des études antérieures, elles possèdent une influence négligeable sur les propriétés électroniques et optiques des matériaux [6-9]. Leurs rôles majeurs est qu'elles facilitent la solubilité des matériaux organiques au cours de la synthèse. À partir des géométries optimisées à l'état fondamental, la fonctionnelles PBE0 a été utilisée pour examiner l'état excité des oligomères (D-A)_n en utilisant la méthode TDDFT avec la base 6-31G (d). Des études antérieures ont montré que la fonctionnelle PBE0 présente une bonne évaluation des états excités des systèmes à architecture donneur-accepteur où elle a donné des résultats meilleurs que le CAM-B3LYP en comparaison avec l'expérience [5,6, 10-12]. D'autre part, une étude complète, présentée par la suite, sur une molécule étudiée expérimentale par Mark et al [13] et qui ressemble à nos molécules (D-A) a bien vérifié notre choix de la fonctionnelle PBE0 pour examiner l'état fondamental et l'état excité des oligomères (D-A)_n. Par conséquent, les spectres d'absorption de tous les oligomères (D-A)_n à l'état excité ont été simulés par la méthode TD-PCM/PBE0/6-31G (d). Dans nos calculs TDDFT, nous avons admis le chloroforme comme solvant intégré dans le modèle du continuum polarisable (PCM). En outre, le transfert de charge intramoléculaire pendant l'excitation a été examiné au moyen de la matrice de la densité de transition (TDM) [14-15] avec le programme Multiwfn 3.3 [16-17].

Pour le PC₆₁BM, l'énergie du niveau HOMO a été simulée avec DFT/PBE0/6-31G (d) dans le vide, et dans le but de fournir une énergie plus précise du niveau LUMO de cette molécule, une méthode indirecte de calcul a été suivie. En effet, l'énergie LUMO a été déduite par l'addition de

l'énergie HOMO à l'énergie de la première excitation ΔE_{0-0} calculée par TDDFT/PBE0/6-31G (d) à partir de la géométrie optimisée à l'état fondamental dans le vide. La même méthode de calcul a été appliquée précédemment et confirmée avec plus de précision par Musgrave et al [51] et par Nelson et al [52]. Les systèmes (D-A)_{n=1}/PC₆₁BM ont été simulés en utilisant les géométries optimisées du donneur isolé (D-A)_{n=1} (monomère) et du PC₆₁BM placées ensemble à une distance de 3,5 Å le long de la direction z (l'axe z est indiqué dans la figure 3.6). Cette distance a été largement utilisée pour examiner le couplage intermoléculaire avec des dérivés de fullerène. En effet, des études par RMN [18] et des calculs ab-initio [19-20] de l'interaction C₆₀ avec un noyau de thiophène ont démontré que le système possède une énergie minimale lorsque le C₆₀ est placé à 3,5 Å par rapport au polymère. En outre, il est bien connu que l'arrangement moléculaire à l'interface entre le donneur et l'accepteur d'électrons et les énergies interfaciales qui en résultent sont des facteurs essentiels dans la détermination de la performance d'un dispositif photovoltaïque organique. Ils jouent un rôle majeur dans la dissociation des excitons, la séparation et la recombinaison des charges. Dans ce contexte, la présence du groupe fonctionnel dans la molécule PC₆₁BM met en évidence des difficultés dans la détermination de la structure électronique et par suite la simulation du système (D-A)_{n=1}/PC₆₁BM. Cependant, des analyses RMN faites par Graham et al. [21] suggèrent qu'un arrangement spécifique du composé polymère/fullerène, où le fullerène est dans une proximité plus proche de la moitié acceptrice du polymère, a été identifié comme étant l'arrangement préféré pour les CPO de hautes performances. Par conséquent et comme cela sera détaillé sur la figure 3.6, le fullerène est placé parallèle avec le fragment accepteur d'électrons du copolymère (D-A)_{n=1} pendant la simulation du système (D-A)_{n=1}/PC₆₁BM. Sur la base de ce modèle, les géométries de l'état fondamental des deux systèmes 1/ PC₆₁BM et 4/ PC₆₁BM ont été optimisées par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d) qui a déjà prouvé une bonne simulation des modèles à hétérojonction par Troisi et collègues [22]. Les énergies à l'état excité ont été simulées par DFT/CAM-B3LYP/6-31G (d) à partir des structures optimisées à l'état fondamental. Cette fonctionnelle a été largement utilisée comme une fonctionnelle appropriée pour le diagnostic des excitations inter-CT dans les systèmes à architecture D/A [5, 9, 23-25]. Les cartes de la différence de la densité de charges (CDD) utilisées pour étudier les états excités inter-CT ont été obtenues en utilisant le programme Multiwfn 3.3 [16-17]. Tous les calculs de chimie quantique précités ont été réalisés avec le programme Gaussian 09 [26].

I.2. Choix de la méthode de calcul pour les molécules (D-A) à l'état fondamental et l'état excité

Comme déjà mentionné, les calculs de DFT sur les molécules (D-A) ont été effectués dans l'approximation de la fonctionnelle PBE0 et d'une base 6-31G (d). Le formalisme DFT/PBE0/6-31G (d) a déjà été utilisé avec succès pour la simulation de la structure et des propriétés optiques de plusieurs systèmes moléculaires à architecture D-A [9,27-28]. Elle a été prouvée pour être appropriée pour les optimisations des géométries moléculaires organiques contenant l'élément soufre (S). Malgré le grand succès du formalisme utilisé dans les systèmes à architecture D-A, il nous faut vérifier le choix de travailler avec celui-ci et non pas avec d'autres méthodes qui ont déjà été utilisées au cours de cette thèse telles que le B3LYP, qui a montré une bonne simulation des propriétés du P3HT, le CAM-B3LYP et le WB97X(D). Une comparaison avec des résultats expérimentaux peut être efficace pour choisir la meilleure fonctionnelle pour l'étude théorique de nos systèmes. En revanche, puisque on ne dispose pas de données expérimentales sur nos molécules (D-A), nous choisissons de se servir d'un autre système qui ressemble à les nôtres. Le système d'intérêt, présenté sur la figure 3.2 et nommé par **P3c**, a été étudié expérimentalement par Marks et al. [13] dans leur étude. Il est basé sur le thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione (TPD), présenté en bleu. Le TPD a reçu beaucoup d'attention, en tant que matériau déficient en électrons, dans les systèmes moléculaires à architecture (D-A) destinés pour une application dans les dispositifs photovoltaïques organiques à hautes performances [13,29].

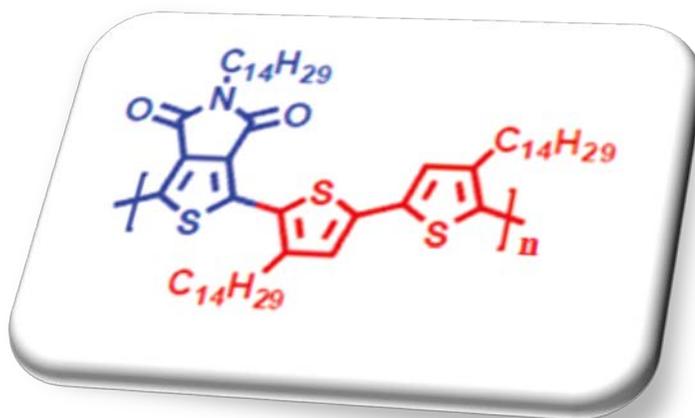


Figure 3.2. Structure chimique du système **P3c** [13].

Les propriétés électroniques du P3c (E_{HOMO} et E_{LUMO}) et optiques (absorption optique en solution (CHCl_3) et en film mince) ont été étudiées [13]. Par conséquent, nous avons simulé l'état fondamental et excité de ce système avec différentes fonctionnelles et nous avons comparés les résultats théoriques avec ceux expérimentaux pour choisir la méthode de calcul qui donne des résultats qui convergent avec ceux de l'expérience. Dans ce contexte, nous avons commencé par optimiser le monomère de ce système tout en conservant la même chaîne alkyle que le système expérimental ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) par trois différentes fonctionnelles telles que le PBE0, le B3LYP et le B3PW91 et la base 6-31G (d) et extraire l'énergie du niveau HOMO (E_{HOMO}) et le comparer avec la valeur expérimentale du polymère (-5,54 eV). Les résultats sont montrés sur le tableau 3.1.

	PBE0/6-31G (d)	B3LYP/6-31G (d)	B3PW91/6-31G (d)	Valeur expérimentale du P3c (polymère) [13]
$E_{\text{HOMO}}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})$	-5,63	-5,38	-5,49	-5,54
$E_{\text{HOMO}}(\text{CH}_3)$	-5,63	-5,38	-5,49	

Tableau 3.1. Energie du niveau HOMO du monomère du système **P3c**, avant ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) et après remplacement de la chaîne alkyle par le méthyl CH_3 , calculée par les trois fonctionnelles PBE0, B3LYP et B3PW91 avec la base 6-31G (d). Comparaison avec la valeur expérimentale du polymère.

Afin de se rapprocher des propriétés du polymère (P3c), on a augmenté le nombre de monomères n dans la chaîne et on a passé à l'optimisation des propriétés du dimère ($n=2$) et du trimère ($n=3$) mais vu la longueur de la chaîne alkyle ($\text{C}_{14}\text{H}_{29}$) les calculs d'optimisation de ces deux oligomères s'est avéré impossible. On a pensé alors à réduire la longueur de la chaîne alkyle de $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ à CH_3 . Alors, pour étudier l'effet de la chaîne alkyle sur les propriétés de notre système, on a refait le calcul d'optimisation sur le monomère en remplaçant le $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ par CH_3 et à cette étape nous avons remarqué qu'il n'y a pas d'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les valeurs de l'énergie HOMO calculées par les trois méthodes comme il est montré sur le tableau 3.1. Par conséquent, nous avons remplacé le $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ par CH_3 dans les oligomères à $n=1, 2, 3, 4$ et 5 et les résultats sont présentés sur la figure 3.3. Pour les trois méthodes de calcul, la valeur de E_{HOMO} diminue en augmentant le nombre de monomère et elle est à peu près constante pour les oligomères les plus longs ($n=4$ et $n=5$). En comparant les valeurs calculées de E_{HOMO} par les trois méthodes avec la valeur expérimentale, on peut remarquer qu'à $n=5$, la méthode PBE0/6-31G (d) a donné la valeur la

plus proche à l'expérience. Par conséquent, le formalisme PBE0/6-31G (d) sera le bon choix pour la simulation de l'état fondamental de nos molécules (D-A).

Puisque le PBE0 a donné le résultat le plus proche de l'expérience dans le calcul d'optimisation de l'état fondamental, nous avons exploité les géométries ($n=1, 2, 3, 4$ et 5) optimisées par DFT/PBE0/6-31G (d) pour simuler les spectres d'absorption optiques par TDDFT.

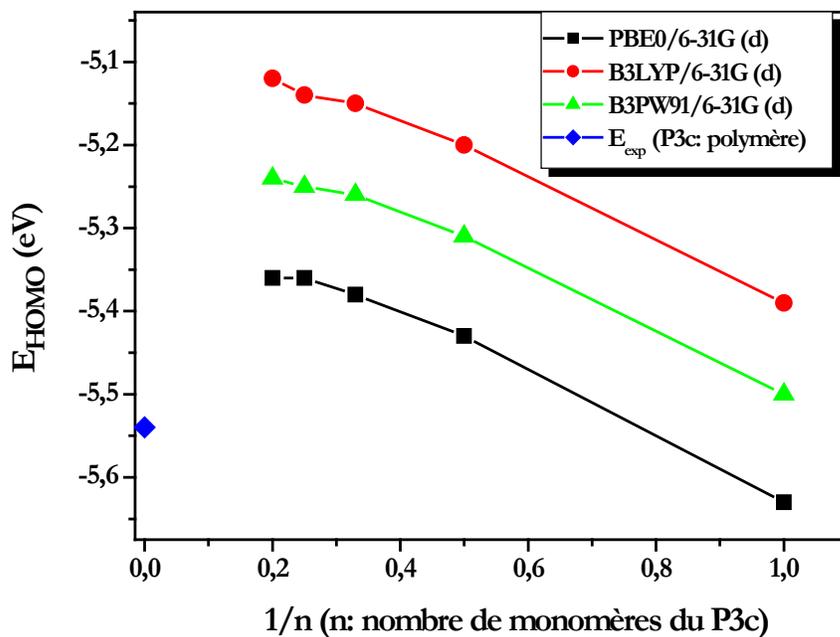
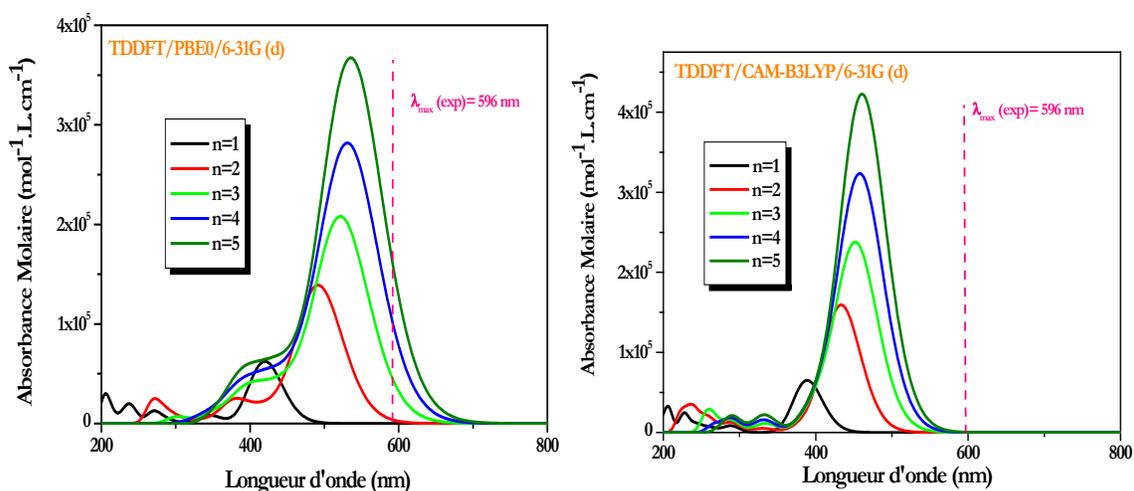


Figure 3.3. Energies du niveau HOMO calculées pour les cinq oligomères du P3c à $n=1, 2, 3, 4$ et 5 avec les trois méthodes PBE0/6-31G (d), B3LYP/6-31G (d) et B3PW91/6-31G (d). La valeur expérimentale correspondante au polymère P3c est présentée par le symbole en bleu [13].

À cette étape, nous avons adopté la même démarche que pour l'état fondamental, en effet, nous avons utilisé la structure optimisée par DFT/PBE0/6-31G (d) et nous avons testé trois différentes fonctionnelles en TDDFT pour chercher la meilleure fonctionnelle pour examiner l'état excité par comparaison avec l'expérience telles que le PBE0, le CAM-B3LYP et le WB97X(D). Le choix de ces trois fonctionnelles est basé sur la littérature, en effet, elles sont largement utilisées pour simuler l'état excité des molécules organiques. Les spectres d'absorption optiques simulés en solution dans le chloroforme (CHCl_3) par les trois méthodes pour $n=1, 2, 3, 4$ et 5 sont présentés sur la figure 3.4

La figure 3.4 montre que pour les trois méthodes de calcul l'absorption optique se décale vers le rouge et augmente d'intensité en augmentant le nombre de monomère ce qui est attribué à l'augmentation de la conjugaison le long de la chaîne moléculaire. Mark et al [13] ont indiqué dans leur publication que le spectre d'absorption optique du P3c en solution montre trois bandes à 551, 596 et 648 nm avec un maximum d'absorption à $\lambda_{\text{max}}=596$ nm. En revanche, les longueurs d'onde maximales calculées pour $n=5$ sont 534 nm par PBE0/6-31 G(d), 460 nm par CAM-B3LYP/6-31G (d) et 448 nm par WB97X(D)/6-31G (d). Cette étude montre, sans ambiguïté, que le PBE0/6-31G (d) est la méthode la plus correcte pour examiner l'état excité des oligomères du P3c.

En résumé, cette partie a permis de valider le choix de la méthode de calcul pour examiner l'état fondamental et l'état excité des systèmes moléculaires à architecture (D-A) étudiés par la suite. En se servant des données expérimentales publiées sur le P3c, nous avons trouvé que l'approche PBE0/6-31G (d) est la plus adéquate pour examiner l'état fondamental et excité des oligomères du P3c. Du fait de la ressemblance entre ces matériaux et les six systèmes d'intérêt dans cette étude, nous avons utilisé cette méthode de calcul pour étudier nos molécules (D-A).



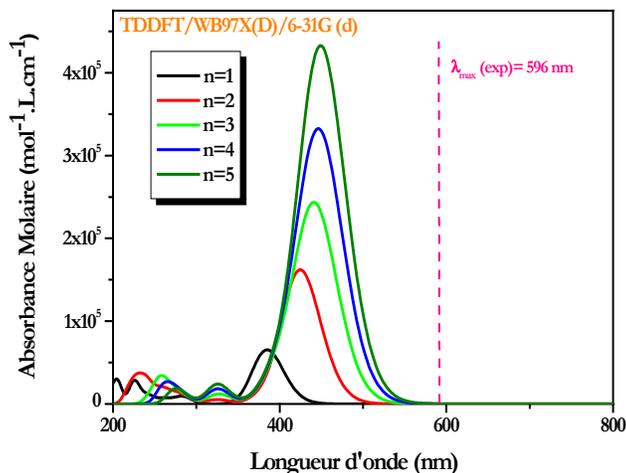


Figure 3.4. Spectres d'absorption optiques des oligomères du P3c (n=1, 2, 3, 4 et 5) simulés en solution dans le chloroforme (CHCl₃) avec les trois méthodes TDDFT/PBE0/6-31G (d), TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d) et TDDFT/WB97X(D)/6-31G (d). Le trait pointillé en rose indique la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale mesurée expérimentalement pour le polymère P3c en solution dans le chloroforme [13].

I.3. Etude de l'effet de la position de la chaîne alkyle sur les propriétés du P3c (n=1)

Dans la partie précédente, nous avons utilisé la molécule P3c comme système de référence pour vérifier le choix de la méthode de calcul de molécules d'intérêt dans ce travail. Par contre, il y a une différence entre le système de référence (P3c) et nos molécules (D-A) est qu'on n'a pas la même position de la chaîne alkyle sur le premier thiophène de la molécule donc nous avons pensé à étudier l'effet de la position de la chaîne alkyle sur les propriétés de la molécule P3c. Ceci est d'un grand intérêt pour bien comprendre les propriétés de nos systèmes.

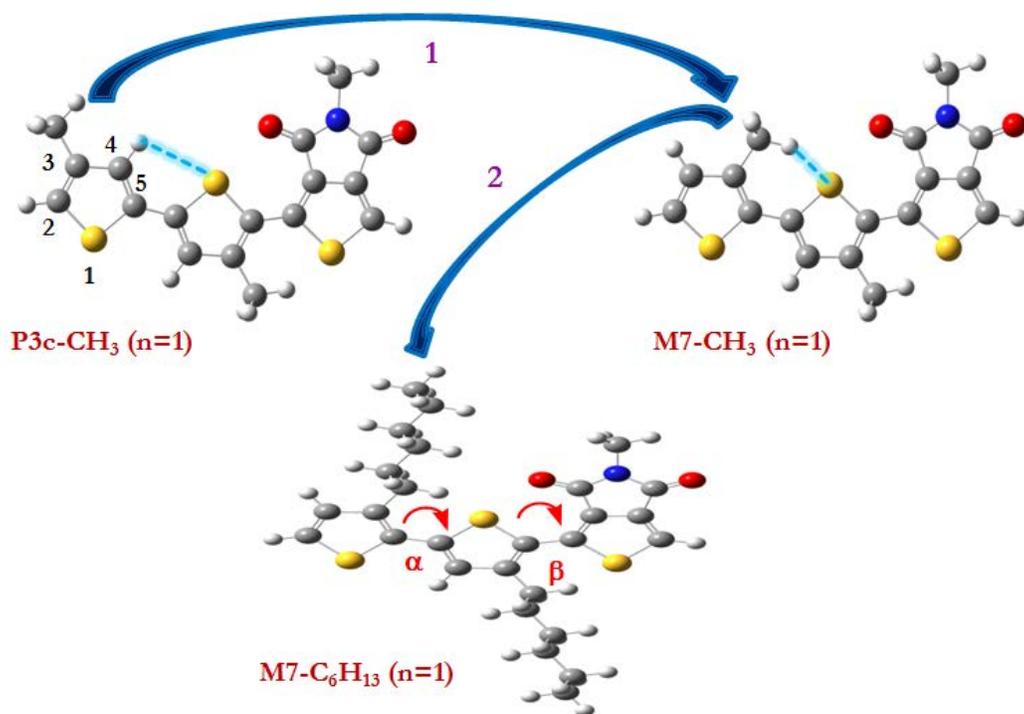


Figure 3.5. Représentation schématique de la molécule P3c à n=1 avant et après changement de la position de la chaîne alkyle (1). (2) Extension de la longueur de la chaîne alkyle dans la nouvelle position. La nouvelle molécule est appelée M7.

La figure 3.5 détaille les étapes de cette étude, en effet, nous avons commencé par déplacer la chaîne alkyle (CH₃) greffée à la position 3 du premier cycle thiophénique à la position 4 du même thiophène pour avoir une nouvelle molécule M7 qui a la même structure que nos molécules 1-6 (n=1) présentées sur la figure 3.8 mais au lieu de C₆H₁₃ on a CH₃. Nous avons étudié cette molécule et comparé les résultats avec ceux du P3c-CH₃ (n=1). Après, nous avons remplacé le CH₃ dans la nouvelle molécule (M7) par C₆H₁₃ pour avoir exactement la même structure chimique que les systèmes 1-6 (n=1) présentés sur la figure 3.8. Les propriétés géométriques (valeur de l'angle α entre les deux cycles thiophénique et β entre le deuxième thiophène et l'unité de TPD), électroniques (énergie de stabilité, écart énergétique HOMO-LUMO) et optiques (absorption maximale en solution) de ces trois molécules ont été simulées à l'état fondamental par DFT/PBE0/6-31G (d) et à l'état excité par TDDFT/PBE0/6-31G (d). Les résultats de ce calcul sont présentés sur le tableau 3.2.

	α (°) (avant optimisation)	β (°) (avant optimisation)	α (°) (après optimisation)	β (°) (après optimisation)	Energie de stabilité par rapport à P3c-CH ₃ (eV)	E(HOMO-LUMO) (eV)	λ_{\max} (nm)
P3c-CH ₃ (n=1)	0	0	13,5	1,7	0,00	3,59	420
M7-CH ₃ (n=1)	0	0	9,4	0	+0,04	3,57	420
M7-C ₆ H ₁₃ (n=1)	0	0	26,3	8,0	-	3,63	411

Tableau 3.2. Propriétés géométriques, électroniques et optiques des trois molécules P3c-CH₃ (n=1), M7-CH₃ (n=1) et M7-C₆H₁₃ (n=1) calculées par DFT/PBE0/6-31G (d) et TDDFT/PBE0/6-31G (d).

Pour les deux premières molécules et d'après les valeurs simulées de l'énergie de stabilité, de l'écart HOMO-LUMO et l'absorption maximale en solution, on peut remarquer que le changement de la position de la chaîne alkyle CH₃ n'affecte pas beaucoup les propriétés électroniques et optiques de la molécule P3c-CH₃ (n=1). Du point de vue géométrique, on a commencé avec une structure plane avec des angles α et β nuls pour les deux molécules P3c-CH₃ (n=1) et M7-CH₃ (n=1), après optimisation l'angle α subit une petite déviation de la planarité (13,5° et 9,4°, respectivement) par contre l'angle β reste à peu près le même. La différence entre les valeurs de l'angle α en changeant la position de la chaîne alkyle peut être attribuée à l'interaction entre l'atome de soufre (S) et l'hydrogène (H) qui n'est pas la même dans les deux molécules. En effet, avant l'optimisation, dans la molécule P3c-CH₃ (n=1) l'atome de soufre du deuxième cycle thiophénique interagit avec un atome d'hydrogène situé à 2,94 Å, par contre dans la molécule M7-CH₃ (n=1), il s'est mis en interaction avec un atome d'hydrogène plus proche à 1,91 Å. Après l'optimisation l'interaction non covalente entre le soufre et l'hydrogène devient à 2,93 Å pour la première molécule et 2,87 Å pour la deuxième. Ceci indique que l'interaction de ces deux atomes est répulsive, mais cette répulsion est plus forte dans le cas de M7-CH₃ (n=1) car les atomes étaient plus proches. Cette interaction peut certainement influencer la géométrie de la molécule. En outre, l'extension de la chaîne alkyle (CH₃ → C₆H₁₃) dans

la troisième molécule engendre une déformation géométrique, une diminution de l'énergie de stabilité, une augmentation de l'écart énergétique HOMO-LUMO et un décalage vers le bleu de l'absorption optique par rapport à la deuxième molécule. Par conséquent, nous montrons que la longueur de la chaîne alkyle peut fortement affecter les propriétés géométriques d'une telle molécule et par suite ses propriétés électroniques et optiques.

Cette propriété a été déjà vue pour les polymères π -conjugués, notamment, pour les poly(alkylthiophènes) (PAT). En effet, en passant du méthylthiophène (3MeT) avec une chaîne alkyle CH_3 au P3HT avec une chaîne alkyle plus longue (C_6H_{13}), tout en gardant la même régiorégularité du polymère, les propriétés photophysiques du polymère changent telles que la solubilité dans les solvants organiques, la mobilité des porteurs de charge, l'absorption optique et par suite l'énergie du gap optique. Donc, l'extension de la chaîne alkyle dans le cas du P3HT fait de ce polymère le matériau le plus étudié avec le PCBM dans les dispositifs électroniques organiques. Pour cette raison, nous allons conserver les chaînes alkyles C_6H_{13} sur les cycles thiophéniques dans les études qui viennent pour les molécules 1-6.

I.4. Théorie de Marcus

De point de vue théorique et en prenant en compte le couplage électronique faible au sein des systèmes donneur/accepteur, la dissociation des excitons (inter-CT) et la recombinaison des charges (inter-CR) peuvent se comporter comme des réactions non adiabatiques. Dans ce contexte, le modèle semi-classique de Marcus, expliqué en détail par la suite, est largement appliqué dans plusieurs ouvrages destinés aux cellules solaires organiques. Ce modèle peut évaluer correctement les taux de transfert de charges à l'interface D/A. Selon ce formalisme, la mobilité des porteurs de charge peut être liée aux taux de transfert d'électrons $k_{\text{inter-CT}}$ et $k_{\text{inter-CR}}$ entre deux molécules adjacentes, exprimée par l'équation suivante [26-30]:

$$k = \left| V_{DA} \right|^2 \sqrt{\frac{4\pi^3}{h^2 \lambda k_B T} \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right)} \quad (3.1)$$

où V_{DA} , est l'élément de matrice de couplage électronique entre D et A, λ est l'énergie de réorganisation intramoléculaire dépensée en raison des modifications géométriques de la molécule

quand elle passe de l'état neutre à l'état chargé et vice-versa, ΔG est l'énergie de Gibbs qui a lieu pendant le transfert d'électrons, h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température, égale à 300 K dans nos calculs [26,30]. Il convient de mentionner que k est régi par deux paramètres importants: V_{DA} qui doit être maximisé, et λ qui doit être réduit au minimum pour aboutir à un taux de transfert de charges optimal. L'énergie de réorganisation totale λ se compose de deux composés: l'énergie de réorganisation interne (λ_{int}) et l'énergie de réorganisation externe (λ_{ext}) [22,32]. λ_{int} reflète la probabilité de la déformation géométrique du fragment donneur ou accepteur suite au gain ou la perte d'un électron. λ_{ext} représente la variation d'énergie due aux effets moyens de polarisation du milieu environnant [5, 32-34]. λ_{int} peut être évalué par [5]:

$$\lambda_{int} = [E(A^-) - E(A)] + [E(D) - E(D^+)] \quad (3.2)$$

Dans l'équation (3.2), $E(A^-)$ et $E(A)$ sont les énergies de l'accepteur neutre dans son état anionique et optimale de l'état fondamental, respectivement. $E(D)$ et $E(D^+)$ représentent les énergies du donneur à son état cation calculées à partir de la géométrie à l'état neutre et l'optimisation de la géométrie à l'état cation, respectivement. Troisi et ses collègues ont confirmé que λ_{ext} à l'état solide n'est pas facile à quantifier, et que le maintien de λ_{ext} dans la gamme physiquement plausible modifierait le taux de transfert de charges par un ordre de grandeur, ce qui n'est pas considéré comme une très grande erreur dans ce contexte [22]. En conséquence, la valeur moyenne calculée pour le composé prototype des CPO (P3HT/PC₆₁BM) égale à 0.11 eV, a été utilisée en tant que valeur constante de λ_{ext} dans nos calculs. Par conséquent, l'énergie de réorganisation totale λ peut être obtenue en additionnant λ_{int} et λ_{ext} .

Comme mentionné précédemment, le couplage électronique est un paramètre majeur pour l'estimation des taux de transfert de charges inter-CT et inter-CR, il peut être évalué directement à partir du formalisme généralisé « Mulliken-Hush » (*generalized Mulliken-Hush (GMH)*) [35-36] dans une description adiabatique qui pourrait être écrite comme suit:

$$V_{DA} = \frac{\mu_{tr} \Delta E}{\sqrt{(\Delta\mu)^2 + 4(\mu_{tr})^2}} \quad (3.3)$$

où μ_{tr} , $\Delta\mu$ et ΔE sont le moment dipolaire de transition calculé le long de l'axe z (figure 4.3), la direction de l'excitation verticale, la différence de moment dipolaire entre l'état initial S_0 et S_n et l'énergie d'excitation verticale.

Pendant le processus de transfert de charges, l'énergie de Gibbs de recombinaison des charges peut être exprimée par [37]:

$$\Delta G_{int\ er-CR} = E_{IP}(D) - E_{EA}(A) \quad (3.4)$$

où $E_{IP}(D)$ est le potentiel d'ionisation du donneur égale à l'énergie du niveau HOMO du donneur et $E_{EA}(A)$ est l'affinité électronique de l'accepteur considérée comme l'énergie de niveau LUMO de l'accepteur [38].

D'autre part, l'énergie de Gibbs de dissociation des excitons peut être estimée par l'équation de Rehm Weller [38]:

$$\Delta G_{int\ er-CT} = -\Delta G_{int\ er-CR} - \Delta E_{0-0} - E_b \quad (3.5)$$

où E_b est l'énergie de liaison de l'exciton et ΔE_{0-0} est la plus faible énergie de l'état excité des donneurs libres. En fait, pour atteindre des rendements élevés de conversion de l'énergie, les paires électron-trou doivent être dissociées pour échapper de l'attraction Coulombienne. Pour parvenir à ce procédé, l'énergie de liaison doit être surmontée. Typiquement, le E_b peut être approché comme étant la différence d'énergie entre l'énergie électronique du système ($\Delta E_{H-L} = HOMO - LUMO$) et l'énergie correspondante à la transition entre l'état fondamental de l'espèce neutre (S_0) et le premier état singlet excité (S_1) appelé gap optique ($\Delta E_{0-0} = E_{S_0-S_1}$) [35-40]:

$$E_b = \Delta E_{H-L} - \Delta E_{0-0} \quad (3.6)$$

En se basant sur l'équation (3.6), l'énergie de Gibbs de dissociation d'excitons dans l'équation (3.5) peut être exprimée comme suit:

$$\Delta G_{\text{inter-CT}} = -\Delta G_{\text{inter-CR}} - \Delta E_{H-L} \quad (3.7)$$

II. Résultats et prédictions théoriques

II.1. Choix des modèles utilisés

De nombreuses unités acceptrices ont été testées au début de ce travail avec un dimère de P3HT ((3HT)₂) afin de chercher de nouveaux copolymères de faible largeur de bande interdite. La plupart des motifs testés peuvent être des unités acceptrices par rapport à ((3HT)₂), mais parfois les calculs effectués révèlent certains problèmes potentiels, particulièrement en ce qui concerne le positionnement des niveaux énergétiques HOMO et LUMO ou les propriétés optiques (spectre UV-Vis décalé vers le bleu). Ceci nous a amené, enfin, à choisir 6 motifs accepteurs pour être couplés avec notre unité donneuse ((3HT)₂) pour construire de nouveaux copolymère (D-A) comme montré sur la figure 3.6. Grâce à leurs propriétés intéressantes, les unités DPP, BPP, PSe, DDT, BDP et BDD ont été largement utilisées dans la littérature comme unités acceptrices avec d'autres motifs donneurs pour concevoir de nouveaux matériaux servants comme couches actives dans les CPO [6-10]. En effet, ces molécules sont des dérivés de plusieurs groupes attracteurs d'électrons tels que le diketopyrrolopyrrole (DPP), le quinoxaline (BPP), le thienopyrazine (DDT) et le fameux thiadiazole (PSe, BDP et BDD).

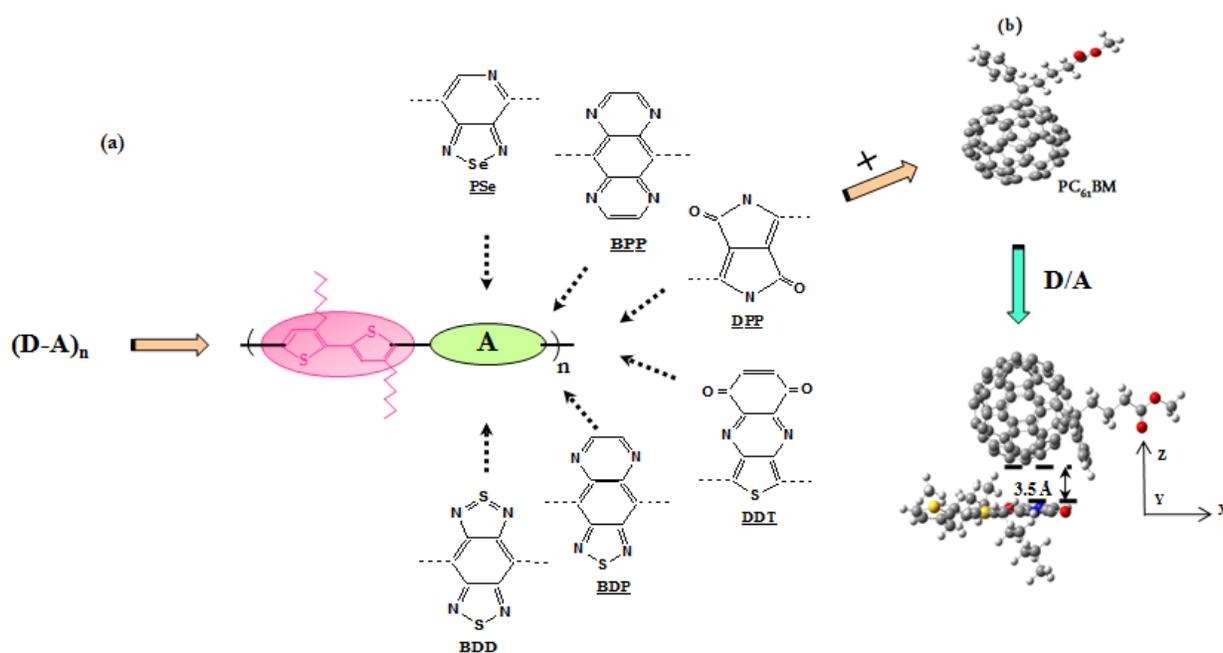


Figure 3.6. Les modèles moléculaires (a) des copolymères (D-A)_n construits par copolymérisation de l'unité donneuse (3HT)₂ avec 6 unités acceptrices (A), (b) du PC₆₁BM et (c) d'un système (D-A)_{n=1}/PC₆₁BM.

Comme montré sur la figure 3.7, le calcul des niveaux énergétiques HOMO et LUMO des unités isolées (donneuse et acceptrice) a montré qu'un transfert de charges peut être effectué entre l'oligomère de P3HT et les unités acceptrices d'où la validation de l'architecture (D-A)_n de ces nouveaux copolymères.

Afin d'avoir une structure modèle qui reproduit les propriétés du polymère, et en se référant au PC₆₁BM comme étant un matériau accepteur pour les CPO, des calculs théoriques ont été effectués sur les monomères des copolymères (D-A)_n. L'étude d'optimisation basée sur la DFT, a été étendue systématiquement aux monomères, dimères et au trimères de chaque système par la méthode DFT/PBE0/6-31G (d) en phase gazeuse. Aucune contrainte de symétrie n'est imposée lors de l'optimisation.

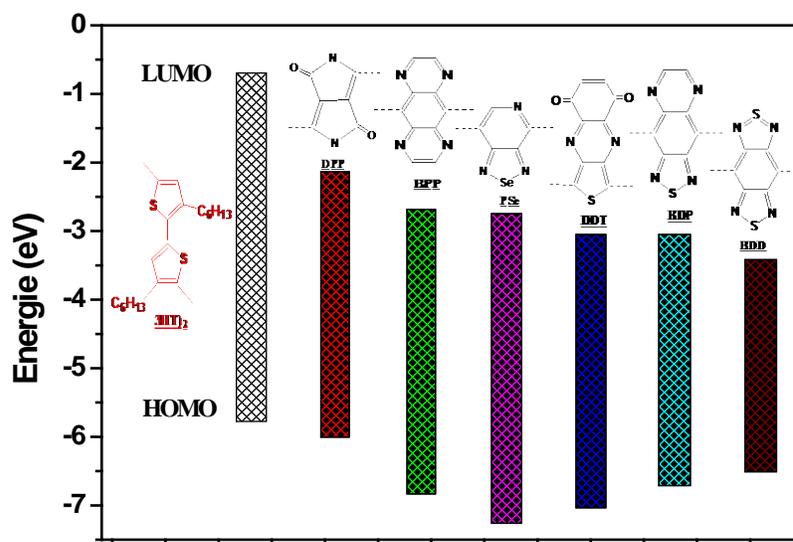


Figure 3.7. Niveaux énergétiques des unités acceptrices et donneuse (3HT)₂ isolées calculés par la méthode DFT/PBE0/6-31G (d).

II.2. Etude des monomères (D-A)_{n=1}

II.2.a. Propriétés géométriques et électroniques

Dans une première étape, nous avons commencé par l'étude des propriétés structurales et géométriques des monomères (D-A)_{n=1}. La figure 3.8 présente les géométries optimisées des monomères (D-A)_{n=1} par DFT/PBE0/6-31G (d) qui révèlent des structures avec différents degrés de planarité. L'angle dièdre α mesuré entre les cycles thiophéniques passe de 0° avant l'optimisation pour tous les monomères des systèmes **1-6** à 23°, 38°, 10°, 32°, 39° et 37°, respectivement. Cette déviation de la planarité est due probablement à l'existence de la chaîne alkyle. En effet, la répulsion entre l'atome de soufre du deuxième cycle thiophénique et le doublet d'hydrogènes provoque la rotation de la chaîne alkyle et par suite l'augmentation de l'angle α . Par contre, nous remarquons aussi que cet angle dépend aussi de l'interaction entre l'atome de soufre et la deuxième chaîne alkyle avec l'unité acceptrice et donc de l'angle β entre le motif donneur et accepteur. Cet angle est mesuré à 4°, 58°, 37°, 3°, 51° et 45° pour les systèmes **1-6**, respectivement. Nous remarquons alors que les systèmes **2, 3, 5** et **6** se décalent de la planarité par rapport aux deux autres systèmes (**1** et **4**). Ceci peut être attribué à l'interaction entre l'atome de soufre (S) du cycle thiophénique du donneur et l'atome d'azote (N) dans le fragment accepteur ce qui est cohérent avec des résultats rapportés

précédemment [7]. Par contre pour les systèmes 1 et 4, l'interaction de type attractif entre l'atome de soufre du donneur et l'atome d'oxygène de l'accepteur favorise un angle à peu près planaire entre le motif donneur et accepteur.

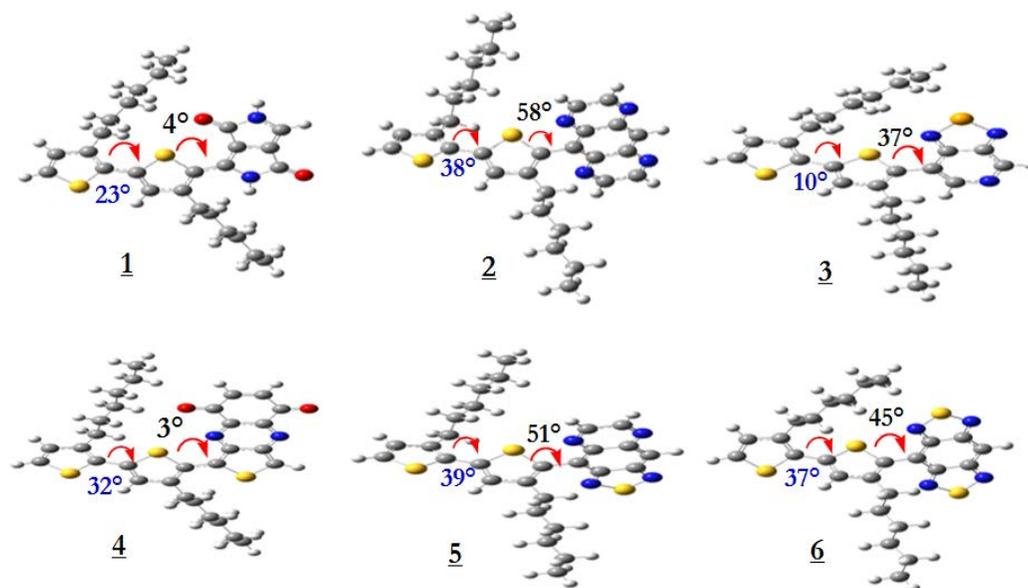


Figure 3.8. Structures optimisées des systèmes 1-6 pour $n=1$ par DFT/PBE0/6-31G (d). Les angles dièdres entre les fragments donneur et accepteur sont marqués par des flèches en rouge.

L'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO est directement lié à la transition π - π^* caractéristique des polymères π -conjugués. La réduction de l'énergie du gap est le rapprochement des niveaux HOMO et LUMO. Cet effet a un impact direct sur la valeur maximale de la longueur d'onde (λ_{\max}). Par conséquent, l'ajout des unités DPP, BPP, PSe, DDT, BDP et BDD comme unités acceptrices avec le dimère de P3HT devrait permettre d'obtenir des polymères de largeur de bande interdite plus faible que le P3HT. Dans ce contexte, des calculs des énergies de gap électronique HOMO-LUMO ont été effectués sur des unités juxtaposées (D-A) $_n$ de chaque système. On a commencé par calculer l'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO des monomères (D-A) $_{n=1}$ et les résultats sont présentés sur la figure 3.9. Pour les différents systèmes, une diminution importante de l'écart HOMO-LUMO des monomères conçus par rapport à celui du dimère de P3HT est observée. Ceci semble provenir principalement du transfert de charges entre l'unité acceptrice et l'unité donneuse. Le niveau énergétique LUMO résultant de la copolymérisation de l'unité donneuse et l'unité acceptrice (≤ -2 eV) semble être trop affecté par la substitution du dimère du P3HT (= -0,74 eV). Pour expliquer ce résultat on a procédé à présenter la distribution spatiale des

orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les six copolymères (D-A)_{n=1}, comme illustré sur la figure 3.10.

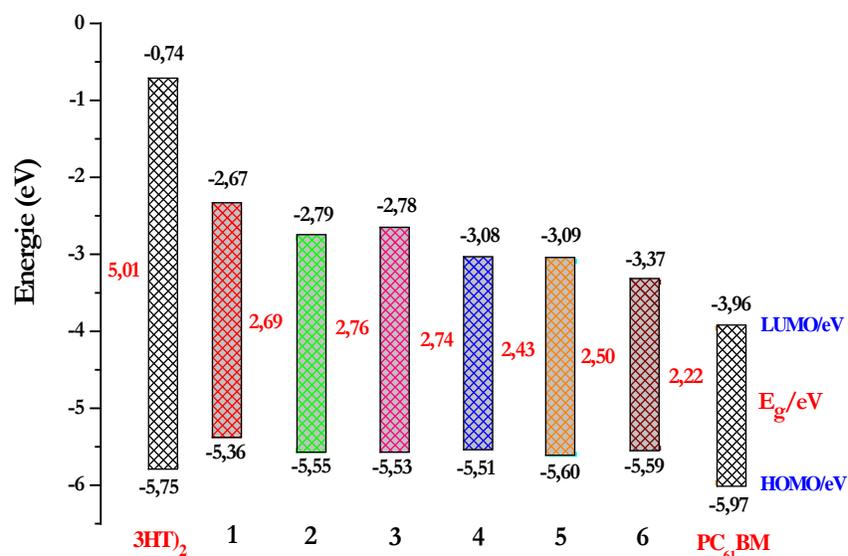


Figure 3.9. Niveaux énergétiques HOMO et LUMO ainsi que l'écart HOMO-LUMO des systèmes 1-6 pour $n=1$ calculés par DFT/PBE0/6-31G (d) en phase gazeuse. Les niveaux énergétiques d'un dimère de P3HT et du PC₆₁BM calculés par la même méthode sont aussi présentés.

La figure 3.10 montre que l'orbitale HOMO est localisée à la fois sur l'unité donneuse et acceptrice du copolymère ce qui explique les valeurs très proches du niveau HOMO pour les différents systèmes. Par contre, l'orbitale LUMO est localisée sur les deux unités pour le système 1 et 4 et que sur l'unité acceptrice pour les autres systèmes. Par conséquent, on peut considérer que les unités acceptrices sont responsables de la stabilisation du niveau LUMO et par suite de la réduction importante de la différence d'énergie HOMO-LUMO.

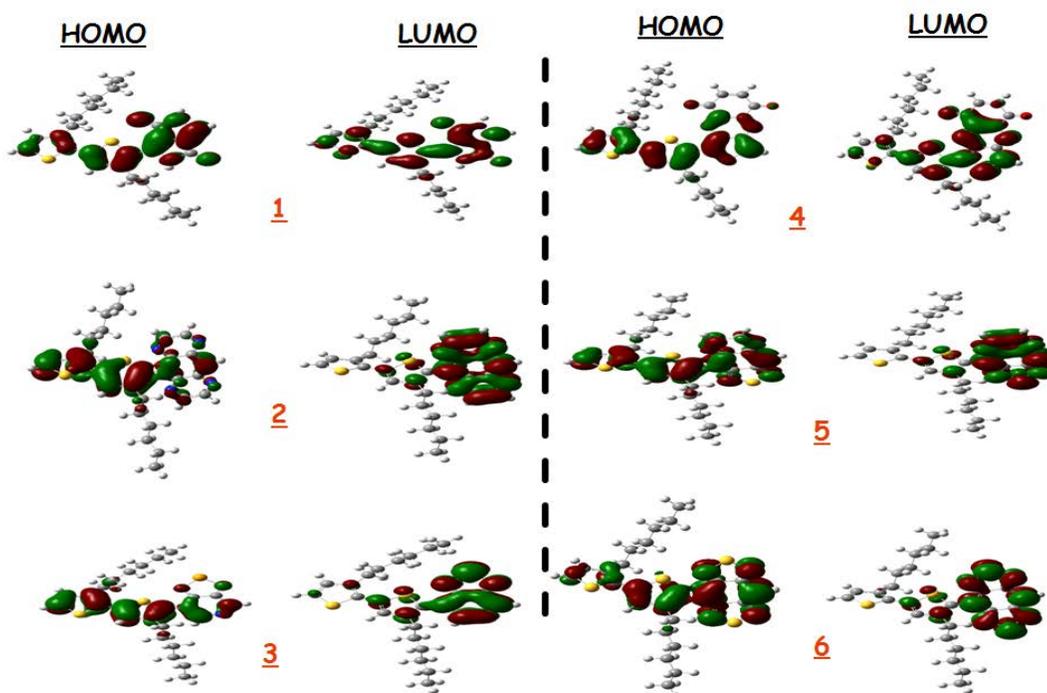


Figure 3.10. Représentation de la distribution spatiale des orbitales moléculaires pour les systèmes 1-6 à $n=1$.

II.2.b. Propriétés optiques

Comme il le montre le spectre solaire présenté sur la figure 3.11, approximativement, 70% du flux de photons solaires est distribué dans la région de longueurs d'onde de 380 (3,26 eV) à 900 nm (1,38 eV) [41-43]. Par conséquent, afin de maximiser le nombre des excitons générés et augmenter le photocourant J_{SC} , le système (D-A)_n/PC₆₁BM doit avoir une absorption large et forte dans la même région. Etant donné que, le PC₆₁BM (matériau accepteur) présente un défaut d'absorption dans cette partie du spectre solaire (figure 3.11), le polymère doit agir en tant qu'agent principal absorbant de la lumière. Par conséquent, l'état excité des copolymères conçus a été examiné afin de mieux comprendre leurs propriétés photophysiques.

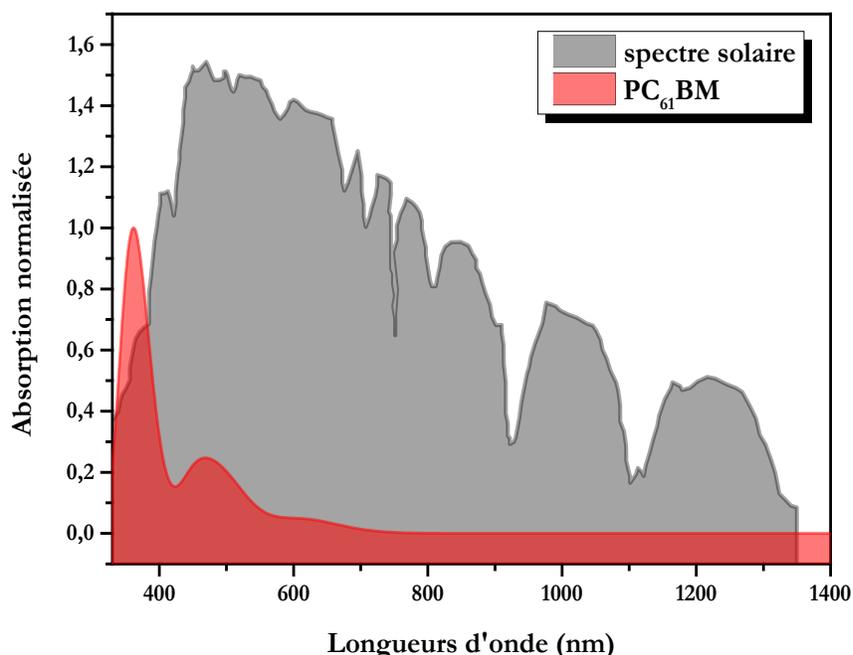


Figure 3.11. Le spectre solaire [44] ainsi que le spectre d'absorption optique du PC₆₁BM simulé par TDDFT/PBE0/6-31G (d)//DFT/PBE0/6-31G (d).

Comme étant la méthode la plus efficace pour estimer les propriétés optiques des molécules π -conjuguées, l'approche TDDFT a été utilisée pour simuler les spectres d'absorption optique et les énergies de transitions électroniques de nos systèmes [45-46]. La figure 3.12 montre les spectres d'absorption optique simulés par la méthode TD-PCM/PBE0/6-31G (d) des monomères (D-A)_{n=1} ainsi que ceux des unités donneuse et acceptrices isolées utilisées dans ce travail. Le spectre UV-Vis de l'unité donneuse (3HT)₂ montre que cette dernière absorbe dans l'UV avec deux pics d'absorption centrés à 283 et 293 nm. Ce spectre est très comparable avec le spectre expérimental mesuré par Koch et al [47] en solution dans le chloroforme (λ_{\max} =302 nm). Les unités acceptrices absorbent sur différentes longueurs d'onde entre l'UV et le visible.

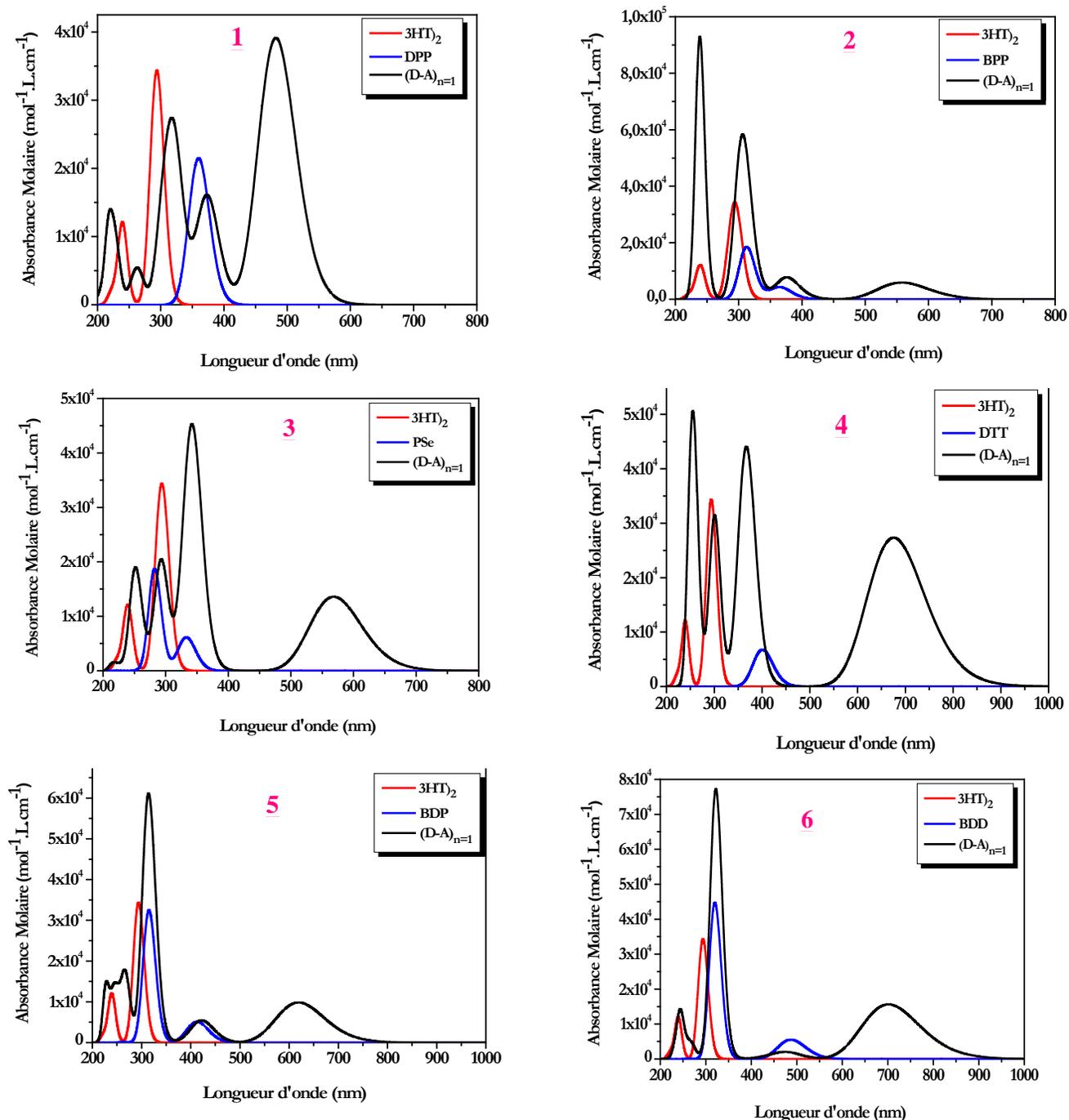


Figure 3.12. Les spectres d'absorption optique des copolymères1-6 (n=1) simulés par TDDFT-PCM/PBE0/6-31G (d)//DFT-PCM/PBE0/6-31G (d)

En se référant aux spectres UV-Vis des unités donneuse et acceptrices isolées, les spectres des copolymères conçus présentent une absorption élargie dans l'ultraviolet et le visible ce qui indique

que le couplage du 3HT)₂ avec les fragments attracteurs d'électrons engendre une absorption dans la gamme visible. En effet, en plus des pics caractéristiques des unités isolées, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible provenant du transfert de charges dans le segment donneur-accepteur (D-A). Comme indiqué dans le tableau 3.3, on a calculé les énergies des transitions verticales dominantes, les forces d'oscillateur (f) ainsi que les assignements correspondants. Nous remarquons que la transition $S_0 \rightarrow S_1$ de l'état fondamental S_0 au premier état excité S_1 est due principalement à la transition des électrons du niveau HOMO (H) vers le niveau LUMO (L). Les pics d'absorption à haute énergie des copolymères **1-6** sont centrées à environ 322, 238, 342, 364, 320 et 321 nm, attribués aux transitions de S_0 - S_5 , S_0 - S_{26} , S_0 - S_5 , S_0 - S_9 , S_0 - S_8 et S_0 - S_8 , respectivement.

	Transition électronique	$\lambda_{\max}(\text{nm}) / (E(\text{eV}))$	f	Attributions*
1	S_1	482,1/ 2,57	0,540	H→L (100%)
	S_5	322,1/ 3,85	0,272	H→L+1 (83%); H-5→L(11%)
2	S_1	557,5/ 2,22	0,081	H→L (99%)
	S_{26}	238,0/ 5,21	0,814	H-2→L+2 (29%); H-1→L+2 (27%)
3	S_1	568,5/ 2,18	0,187	H→L (99%)
	S_5	341,9/ 3,63	0,578	H→L+1 (95%)
4	S_1	681,0/ 1,82	0,322	H→L (92%); H→L+1 (8%)
	S_9	364,6/ 3,40	0,406	H→L+2(69%); H-1→L+1 (18%)
5	S_1	619,1/ 2,00	0,136	H→L (99%)
	S_8	319,8/ 3,88	0,362	H-6→L (80%); H→L+2 (7%)
6	S_1	701,4/ 1,77	0,215	H→L (100%)
	S_8	321,7/ 3,85	0,534	H→L+2 (98%)

*H désigne HOMO et L désigne LUMO

Tableau 3.3. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}), les forces d'oscillateur (f) ainsi que les assignements correspondants aux transitions électroniques (S_n) des copolymères **1-6** ($n=1$) simulés par la méthode TD-PCM/PBE0/6-31G (d)//DFT/PBE0/6-31G (d).

II.2.c. TDM et transfert de charges intramoléculaire

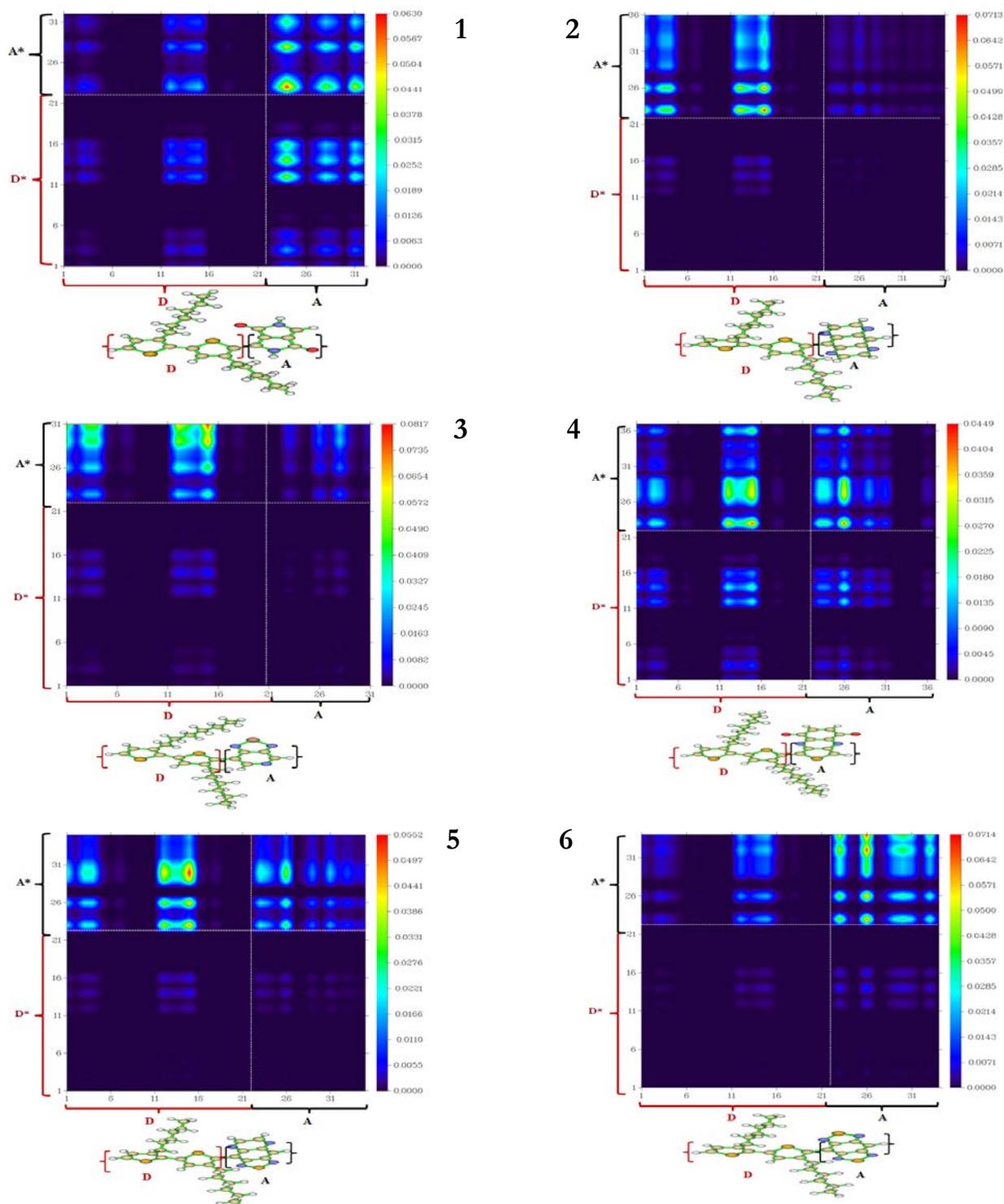


Figure 3.13. Contours TDM associés aux premiers états excités (S_1) des copolymères 1-6 ($n=1$) simulés avec la méthode TDDFT/PBE0/6-31G (d). Les numéros des atomes dans chaque

copolymère à $n=1$ sont donnés en bas du contour TDM. Pour tous les systèmes, les atomes d'hydrogène sont supprimés.

Le calcul de transfert de charges intramoléculaire (intra-CT) est couramment employé comme un outil essentiel pour évaluer la probabilité de la dissociation des excitons en charges libres. En fait, la photoexcitation des matériaux π -conjugués donne lieu à une paire de charges liées, qui doit se dissocier en surmontant l'attraction coulombienne mutuelle entre l'électron et le trou pour former des porteurs libres qui peuvent être extraits en tant que photocourant. Par conséquent, nous avons choisi de se servir de la carte TDM pour mieux comprendre l'interaction entre les fragments donneur et accepteur d'électrons à l'état excité et évaluer la probabilité de fuite de l'exciton de l'attraction Coulombienne. La TDM a la signification physique d'une carte spatiale, qui fournit des détails sur la localisation de la paire électron-trou dans les matériaux organiques au cours du processus dynamique de transfert de charges [48-50]. Elle sera alors un outil utile pour analyser et interpréter la probabilité du transfert électronique d'un segment de la molécule à un autre.

Les tracés de contours de TDM correspondants aux états excités dominants des monomères 1-6 étudiés sont représentés sur la figure 3.13. On peut voir que le transfert de charges s'effectue entre le fragment donneur et accepteur (D-A*) et sur l'unité accepteur (A-A*) pour les systèmes 1,3, 4, 5 et 6 et principalement entre l'unité donneuse et acceptrice (D-A*) pour le système 2. Les régions sombres sur les cartes TDM correspondent aux atomes localisés sur les chaînes alkyles de l'unité donneuse. Les états excités S_1 des systèmes 1, 4 et 6 indiquent un caractère moins marqué de transfert de charges entre le motif donneur et accepteur (D-A*) et par suite des faibles coefficients de corrélation (D-A*) par rapport à ceux des systèmes 2, 3 et 5, indiquant que la dissociation de l'exciton est plus facile et par suite l'énergie de liaison de l'exciton, E_b , est plus petite que celle dans les autres systèmes. L'exciton dans ces systèmes peut être facilement dissocié en raison de sa faible corrélation électron-trou, ce qui pourrait effectivement améliorer la valeur de J_{sc} .

II.3. Transfert de charges intermoléculaire: application de la théorie de Marcus

Il est bien connu que chaque étape du processus photovoltaïque de l'absorption des photons jusqu'à la collecte des porteurs de charges libres au niveau des électrodes peut avoir un grand impact sur le rendement de conversion du dispositif de CPO [42]. Généralement, une fois le photon est absorbé, l'exciton a seulement quelques nanosecondes pour atteindre l'interface donneur/accepteur

où il se détend à son état fondamental. Si les tailles des domaines sont plus grandes que la longueur de diffusion des excitons, il est plus possible pour la paire électron-trou de se recombiner avec un taux $k_{\text{int } er-CR}$ qui diminue en conséquence la probabilité de la dissociation de l'exciton et de transfert d'électrons du donneur à l'accepteur avec le taux $k_{\text{int } er-CT}$. Un dispositif CPO à haute performance nécessite obligatoirement d'optimiser le processus de transfert de charges à l'interface D/A en augmentant $k_{\text{int } er-CT}$ et diminuant $k_{\text{int } er-CR}$. Dans ce contexte, nous nous servons de la carte CDD (*charge density difference*), utilisé idéalement pour étudier le transfert de charges dans un système de son état fondamental à ses états excités, pour évaluer l'état excité inter-CT des systèmes **1**/PC₆₁BM et **4**/PC₆₁BM. L'état excité inter-CT est défini comme l'état excité, où les électrons se concentrent uniquement sur l'accepteur, et les trous se localisent à la fois sur le donneur et l'accepteur [9, 39, 42]. La figure 3.16 illustre les cartes CDD de l'état excité inter-CT des systèmes **1**/PC₆₁BM et **4**/PC₆₁BM ainsi que les énergies de transition et les forces d'oscillateur correspondants. Nous avons choisi les systèmes **1** et **4** pour être couplé au PC₆₁BM en raison de leurs propriétés géométriques optimales. En effet, ils présentent une configuration quasi-planaire similaire, ce qui est bénéfique pour l'hétérojonction avec PC₆₁BM. À partir des cartes CDD tracées sur la figure 3.14 et la figure 3.15, on peut déduire que S₂₀ et S₁₅, où les trous sont principalement localisés sur le donneur et l'accepteur tandis que les électrons sont localisés uniquement sur l'accepteur, sont les états excités inter-CT de **1**/PC₆₁BM et **4**/PC₆₁BM, respectivement. Il est plus approprié de signaler que nous ne considérons que les états excités inter-CT qui présentent un transfert de charges D-A. Les états excités inter-CT purs sont considérés comme l'état excité où il y a une séparation totale de charges, à savoir, le trou est localisé sur le donneur et l'électron est localisé sur l'accepteur. Ceci était ignoré dans les calculs antérieurs des taux de dissociation et recombinaison des charges.

	1/PC ₆₁ BM		4/PC ₆₁ BM	
	E/eV (nm)	f	E/eV (nm)	f
S ₁	2,42 (512)	0,0020	2,24 (554)	0,2367
S ₂	2,45 (505)	0,0000	2,43 (510)	0,0022
S ₃	2,53 (490)	0,0000	2,46 (505)	0,0002
S ₄	2,55 (486)	0,0000	2,53 (491)	0,0000
S ₅	2,67 (464)	0,0002	2,55 (486)	0,0000
S ₆	2,72 (455)	0,0010	2,67 (465)	0,0001
S ₇	2,78 (446)	0,0015	2,72 (456)	0,0005
S ₈	2,83 (438)	0,3048	2,78 (445)	0,0002
S ₉	2,84 (437)	0,0300	2,83 (438)	0,0001
S ₁₀	2,87 (432)	0,0027	2,84 (436)	0,0427
S ₁₁	2,93 (424)	0,0027	2,86 (433)	0,0011
S ₁₂	2,95 (420)	0,0012	2,95 (420)	0,0016
S ₁₃	2,98 (415)	0,0023	2,99 (415)	0,0016
S ₁₄	3,00 (413)	0,0004	3,00 (414)	0,0003
S ₁₅	3,04 (408)	0,0056	3,05 (407)	0,0004
S ₁₆	3,09 (401)	0,0005	3,08 (402)	0,0003
S ₁₇	3,14 (395)	0,0024	3,09 (401)	0,0002
S ₁₈	3,18 (390)	0,0113	3,12 (398)	0,0005
S ₁₉	3,31 (374)	0,0001	3,14 (395)	0,0018
S ₂₀	3,46 (358)	0,0016	3,18 (390)	0,0111

Tableau 3.4. Les énergies d'excitation (E (eV))/les longueurs d'ondes et les forces d'oscillateur (f) correspondants aux états excités dans les systèmes 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM calculés par TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d)//DFT/B3LYP/6-31G (d)

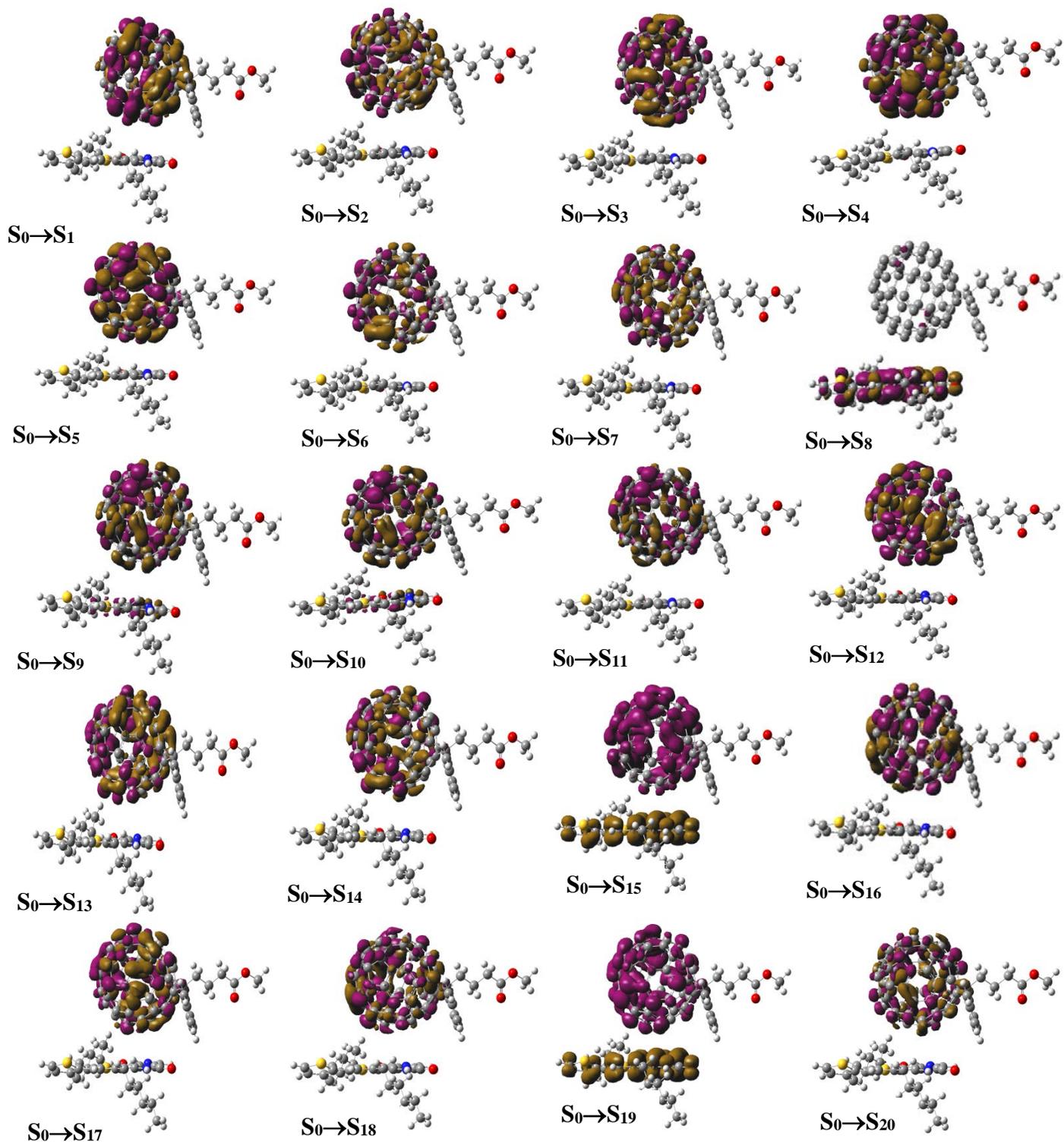


Figure 3.14. Cartes CDD (*charge density difference*) du système 1/PC₆₁BM calculées avec la méthode TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d)//DFT/B3LYP/6-31G (d). Les couleurs rose et brun-vert représentent respectivement l'augmentation et la diminution de la densité électronique.

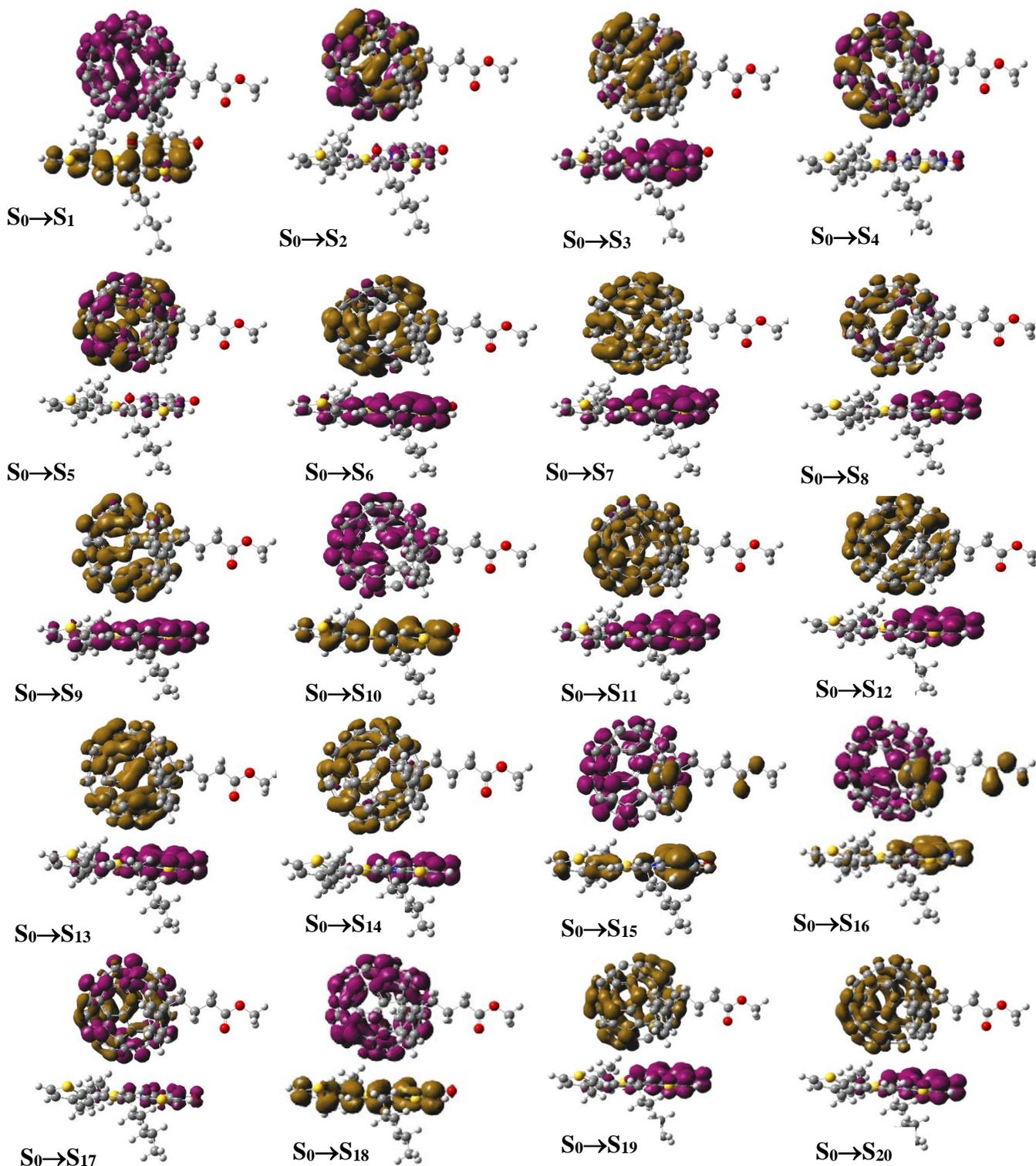


Figure 3.15. Cartes CDD (*charge density difference*) du système 4/PC₆₁BM calculées avec la méthode TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d)//DFI/B3LYP/6-31G (d). Les couleurs rose et brun-vert représentent, respectivement, l'augmentation et la diminution de la densité électronique.

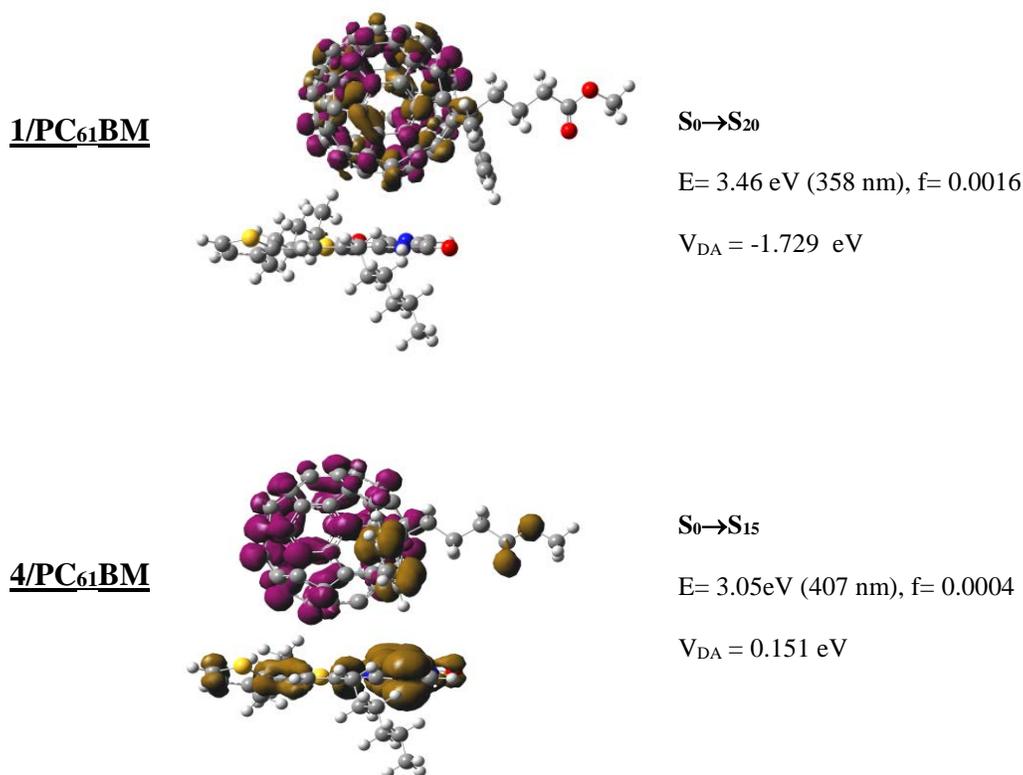


Figure 3.16. Cartes CDD (*charge density difference*), les énergies d'excitation (E (eV)), les forces d'oscillateur (f), et les couplages électroniques V_{DA} (eV) correspondants aux états inter-CT des systèmes 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM calculés avec la méthode TDDFT/CAM-B3LYP/6-31G (d)//DFT/B3LYP/6-31G (d). Les couleurs rose et brun-vert présentent, respectivement, l'augmentation et la diminution de la densité électronique.

Pour estimer théoriquement $k_{inter-CT}$ et $k_{inter-CR}$, les paramètres de Marcus (section I.2), sont calculés et présentés sur le tableau 3.5 tels que l'énergie de réorganisation λ , le couplage électronique V_{DA} , les énergies de Gibbs ΔG ainsi que les taux de dissociation et de recombinaison des charges pour les deux systèmes 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM.

	λ_{int}	λ	$(V_{\text{DA}})^2$	$\Delta G_{\text{inter-CR}}$	$\Delta G_{\text{inter-CT}}$	$k_{\text{inter-CR}}$	$k_{\text{inter-CT}}$	$k_{\text{inter-CT}}/k_{\text{inter-CR}}$
1/PC₆₁BM	0,28	0,39	2,99	-1,40	-1,29	8,24x10 ⁵	1,65 x 10 ⁸	2,00 x 10 ²
4/PC₆₁BM	0,28	0,39	0,02	-1,55	-0,88	1,85 x 10	1,46x 10 ¹²	7,90X10 ¹⁰
$h = 4.135 \times 10^{-15} \text{ eV.s, } k_B = 8.6173 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}, T = 300 \text{ K}$								

Tableau 3.5. Valeurs des énergies de réorganisation interne λ_{int} (eV), énergies de réorganisation totale λ (eV), des couplages électroniques V_{DA} (eV), des énergies de Gibbs ΔG (eV), des taux de recombinaison de charges $k_{\text{inter-CR}}$ (s⁻¹) et de dissociation des excitons $k_{\text{inter-CT}}$ (s⁻¹), et du rapport $k_{\text{inter-CT}}/k_{\text{inter-CR}}$ des systèmes 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM.

Le tableau 3.5 affiche les paramètres de Marcus calculés pour les deux systèmes choisis 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM. Comme observé, aucune différence est détectée pour les valeurs de λ entre les deux systèmes, ce qui indique que ce n'est pas ce paramètre qui va affecter les valeurs des taux inter-CT et inter-CR pour les deux systèmes. Cependant, une grande différence est observée entre les deux systèmes 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM en ce qui concerne la valeur au carré du couplage électronique (V_{DA}), qui décroît de 2,99 à 0,02 eV en passant de 1/PC₆₁BM à 4/PC₆₁BM. Cette différence peut provoquer une grande variation du $k_{\text{inter-CT}}$ et $k_{\text{inter-CR}}$ étant donné qu'ils sont proportionnels au carré de couplage électronique. Normalement, si nous avons plus qu'un état inter-CT, le couplage électronique totale est alors la somme des valeurs pour tous les états excités inter-CT impliqués, mais ce n'est pas le cas dans notre travail parce que nous avons un seul état excité pour chaque système 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM.

D'après l'équation 3.1, ΔG est un facteur très essentiel qui peut trop affecter les valeurs des taux de Marcus $k_{\text{inter-CT}}$ et $k_{\text{inter-CR}}$. Il est largement reconnu que les dynamiques de dissociation et recombinaison des charges (inter-CT et inter-CR) sont considérés comme des réactions exothermiques [5,9], $\Delta G < 0$. L'équation 3.1 montre que les taux de Marcus peuvent atteindre leur maximum quand $\Delta G + \lambda = 0$, en effet, ils augmentent autant que la valeur absolue du ΔG diminue. A l'aide de l'équation 3.4, nous avons calculé le paramètre $\Delta G_{\text{inter-CR}}$ de 1/PC₆₁BM et 4/PC₆₁BM ayant des valeurs de -1,40 et -1,55 eV, respectivement.

Par conséquent, en utilisant les valeurs calculées le $k_{\text{inter-CR}}$ du système **4**/PC₆₁BM est le plus faible par rapport à celle de **1**/PC₆₁BM. En revanche, le monomère **4** possède la largeur de la bande interdite (HOMO-LUMO) plus faible (2,43 eV) à celle du monomère **1** (2,69 eV) (figure 3.9), ce qui a conduit à une plus petite valeur absolue de $\Delta G_{\text{inter-CT}}$ et par conséquent, une valeur plus élevée de $k_{\text{inter-CT}}$, elle est plus élevée de 10⁴ fois à celle de **1**/PC₆₁BM. Le $k_{\text{inter-CR}}$ de **1**/PC₆₁BM est 10⁴ fois plus grande que celle de **4**/PC₆₁BM. Par conséquent, on a trouvé que le taux de recombinaison de charges est plus grand dans le cas du système **1**/PC₆₁BM, par contre, le taux de dissociation de charge est plus élevé dans le cas du système **4**/PC₆₁BM donc on a choisi de calculer le rapport $k_{\text{inter-CT}} / k_{\text{inter-CR}}$ pour bien évaluer le système le plus performant pour une application en CPO où une dissociation efficace des excitons à l'interface donneur/accepteur est requise. Comme indiqué sur le tableau 3.5, le rapport $k_{\text{inter-CT}} / k_{\text{inter-CR}}$ du système **4**/PC₆₁BM est plus élevé de 10⁷ fois que celui calculé pour le système **1**/PC₆₁BM. Ce résultat indique que le monomère **4** est favorisé pour être un candidat prometteur comme matériau donneur dans les CPO à hétérojonction avec le PC₆₁BM comme matériau accepteur. En effet, le système **4**/PC₆₁BM favorise une dissociation efficace des charges positives et négatives avant être transférer aux électrodes et donc un meilleur photocourant J_{sc} .

III. Etude des trimères (D-A)_{n=1}

III.1. Propriétés électroniques et photovoltaïques

Comme déjà mentionné, les matériaux conceptuels présentés ici sont dédiés à des applications en photovoltaïque, d'où la nécessité de présenter des propriétés souhaitées pour ces applications. Selon le modèle proposé par Scharber et al. [41], décrit dans le chapitre 1, le positionnement adéquat des niveaux énergétiques d'un nouveau polymère considéré comme matériau donneur d'électrons par rapport à ceux du PC₆₁BM, matériau accepteur d'électrons, dicte les performances du composé polymère/PC₆₁BM en CPO. En outre, le maintien du niveau HOMO du polymère bas en énergie doit être favorisé afin de s'assurer de sa stabilité environnementale. Dans ce contexte, en passant par le monomère et le dimère, nous avons prolongé l'étude aux trimères de nos

copolymères (D-A)_n et nous avons calculé leurs niveaux énergétiques HOMO/LUMO et leurs largeurs de la bande interdite. Il faut mentionner à cette étape qu'à cause de la difficulté des calculs dans un temps raisonnable et à la grosseur des systèmes étudiés, nous avons choisi d'arrêter les calculs à n=3 pour chaque copolymère (D-A)_n.

La figure 3.17 présente les niveaux énergétiques ainsi que les largeurs de la bande interdite des copolymères (D-A)_{n=3} simulés par DFT/PBE0/6-31G (d) ainsi que ceux du PC₆₁BM. Les travaux de sortie de l'ITO (*indium thin oxyde*) et d'Al (*aluminium*) comme étant des électrodes sont aussi illustrés.

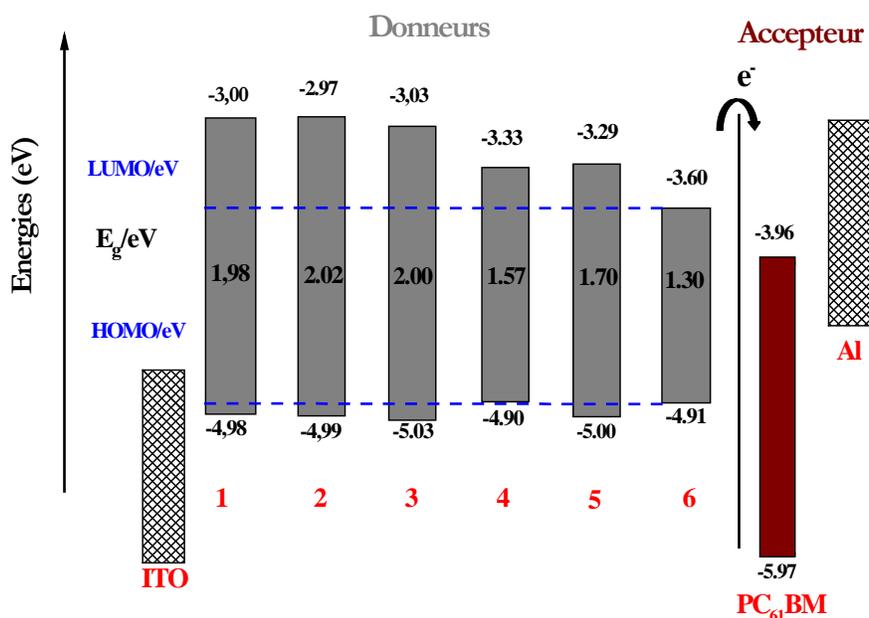


Figure 3.17. Niveaux énergétiques HOMO, LUMO et écart HOMO-LUMO des trimères (D-A)_{n=3} des systèmes **1-6** calculés par DFT/PBE0/6-31G (d) en phase gazeuse. Les niveaux énergétiques du PC₆₁BM et les travaux de sortie d'ITO et Al pris comme des électrodes pour la CPO sont présentés.

La figure 3.17 montre que les systèmes **1-6** (n=3) possèdent des niveaux énergétiques HOMO à approximativement -5,00 eV, donc il est possible de conclure que tous les copolymères conçus devraient être stables à l'air. Les valeurs du niveau énergétique LUMO comprises entre -2,97 et -3,60 eV, se situent dans la gamme des valeurs optimales ciblées par le modèle de Scharber et al [41]. Les écarts d'énergie HOMO-LUMO sont trouvés être dans l'ordre de **2** (2,02 eV) > **3** (2,00 eV) > **1** (1,98 eV) > **5** (1,70 eV) > **4** (1,57 eV) > **6** (1,30 eV). Le changement du motif accepteur d'électrons a un impact beaucoup plus important sur la valeur du niveau énergétique LUMO que sur la valeur de l'HOMO. Par conséquent, l'écart d'énergie HOMO-LUMO des copolymères conçus est fortement influencé par le degré d'effets inductifs des fragments attracteurs d'électrons. Par

comparaison avec les autres systèmes **1-5**, le copolymère **6** possède l'écart énergétique HOMO-LUMO et l'énergie du niveau LUMO les plus faibles, ceci doit être extrêmement lié au pouvoir attracteur d'électrons plus élevé de l'unité acceptrice BDD utilisée dans ce copolymère. En conclusion, les molécules conçues ont des écarts énergétiques HOMO-LUMO faibles (≤ 2 eV) et des niveaux d'énergie HOMO/LUMO idéaux pour une application en photovoltaïque organique.

Les orbitales moléculaires (OM) des copolymères (D-A) à $n = 3$ sont présentées sur la figure 3.18. Comme observé, les OM de tous les copolymères étudiés ont montré des distributions analogues. Comme dans le cas des monomères, l'orbitale HOMO est localisée principalement le long de la chaîne principale de la molécule sur le cycle thiophénique de l'unité donneuse et l'unité acceptrice. En revanche, l'orbitale LUMO est située surtout sur les unités acceptrices d'électrons au milieu de la chaîne moléculaire.

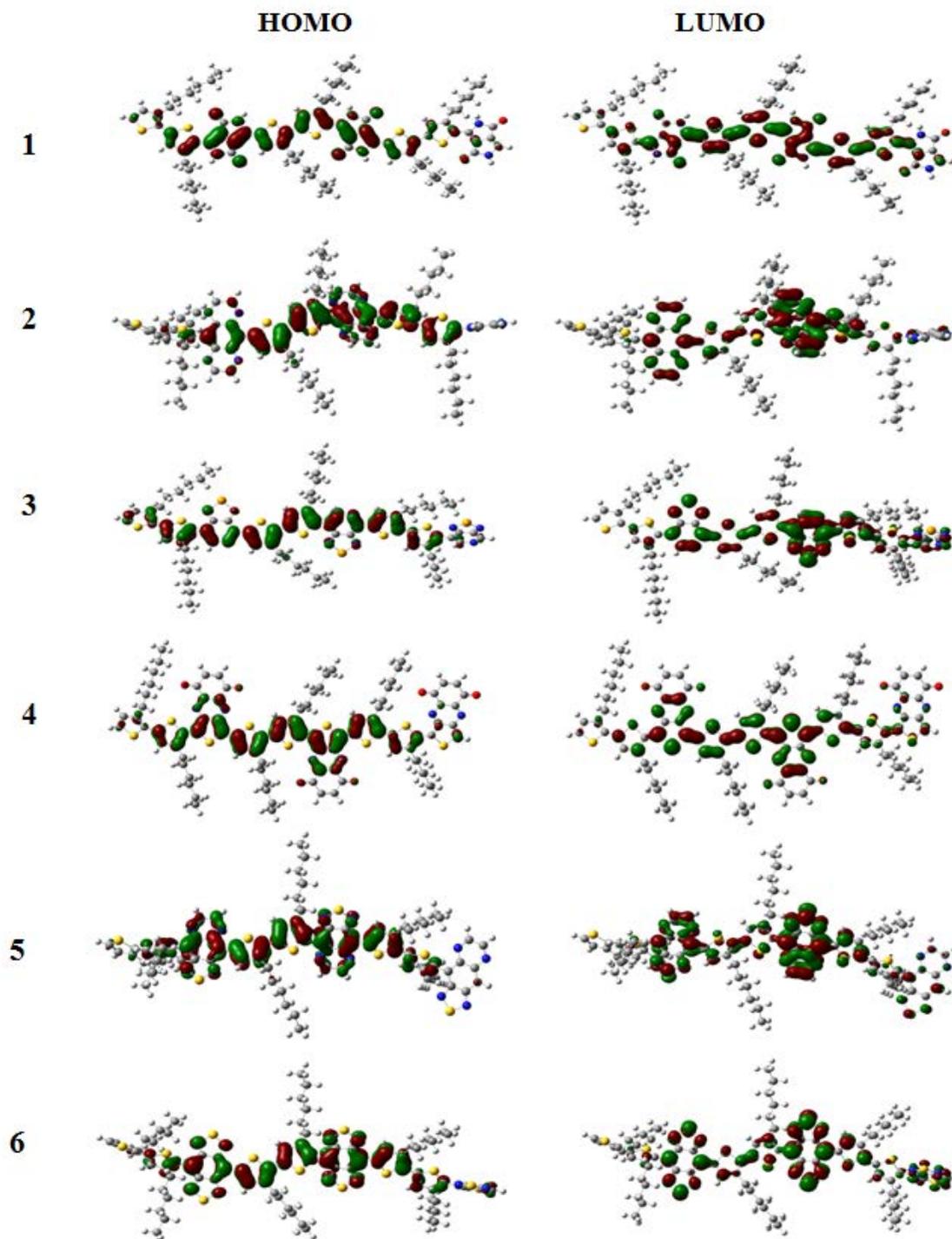


Figure 3.18. Représentation de la distribution spatiale des orbitales moléculaires pour les systèmes 1-6 ($n=3$).

Pour confirmer la validité des copolymères (D-A)_{n=3} pour une application en photovoltaïque avec le PC₆₁BM, d'autres paramètres critiques devraient être simulés tels que la différence de potentiel de circuit ouvert (V_{oc}) du dispositif, l'énergie de la force motrice (ΔE_{L-L}) ainsi que le pouvoir absorbant de la lumière de ces matériaux.

En utilisant les niveaux d'énergie HOMO et LUMO calculés des copolymères **1-6** à n=3 et du PC₆₁BM, les forces motrices dynamiques ΔE_{L-L} définies comme la différence entre l'énergie du niveau LUMO du matériau donneur d'électrons ((D-A)_{n=3}) et l'énergie du niveau LUMO du (PC₆₁BM) considéré comme matériau accepteur sont calculées et rassemblées dans le tableau 3.2. Les valeurs calculées sont trouvées être dans l'ordre **2** (0,99) > **1** (0,96) > **3** (0,93) > **5** (0,67) > **4** (0,63) > **6** (0,36), qui sont tous supérieures à 0,3 eV, la valeur nécessaire pour assurer un transfert d'électrons du donneur à l'accepteur [5,41]. Comme connu, le V_{oc} est l'un des paramètres clés pour estimer le rendement de conversion PCE (*Power-conversion efficiency*) d'une cellule solaire en hétérojonction. Ce facteur dépend fortement des matériaux utilisés comme couches actives dans le dispositif ainsi que d'autres paramètres tels que l'intensité lumineuse, le travail de sortie des électrodes et la recombinaison des porteurs de charges. Scharber et ses collaborateurs [41] ont proposé que V_{oc} est directement proportionnelle à la différence entre les niveaux d'énergie HOMO du donneur et LUMO de l'accepteur et il peut être exprimé par l'équation empirique suivante:

$$V_{oc} = \frac{1}{e} \left(|E_{HOMO}(D)| - |E_{LUMO}(A)| - 0,3V \right) \quad (3.8)$$

où e est la charge élémentaire, $E_{HOMO}(D)$ est l'énergie du niveau HOMO du donneur, $E_{LUMO}(A)$ est l'énergie du niveau LUMO de l'accepteur (PC₆₁BM), et la valeur de 0,3V est un facteur empirique, correspondant à l'énergie de liaison de l'exciton (paire électron-trou) après le transfert de charges [41]. En se référant à cette approche, nous avons estimé les valeurs de V_{oc} correspondantes aux systèmes **1-6** et les résultats sont illustrés sur le tableau 3.6. Les valeurs de V_{oc} de tous les systèmes étudiés sont compris entre 0,64 et 0,77 V dans l'ordre de **3** > **5** > **2** > **1** > **6** > **4**, ce qui suggère que les

matériaux conçus possèdent des hautes valeurs de V_{oc} ce qui encourage leur exploitation en tant que candidats potentiels dans les CPO à hautes performances.

	1	2	3	4	5	6
ΔE_{L-L}	0,96	0,99	0,93	0,63	0,67	0,36
V_{oc}	0,72	0,73	0,77	0,64	0,74	0,65

Tableau 3.6. Les valeurs de l'énergie de la force motrice ΔE_{L-L} (eV) et la différence de potentiel de circuit ouvert V_{oc} (V) des trimères (D-A)_{n=3} correspondantes aux systèmes **1-6** (n=3) calculées par DFT/PBE0/6-31G (d).

III.2. Propriétés optiques et transfert de charges

Les spectres d'absorption optique des trimères (D-A)_{n=3} sont présentés sur la figure 3.19. Pour chaque système **1-6** l'absorption du trimère ((D-A)_{n=3}) est décalée vers le rouge par rapport à celle du monomère ((D-A)_{n=1}) du même système. Ceci est attribué certainement à l'augmentation de la longueur de conjugaison au sein de la chaîne moléculaire en augmentant le nombre des monomères (D-A)_{n=1}. Les copolymères **1-6** à n=3 présentent une absorption élargie dans le visible et le proche infrarouge (PIR), dans la gamme du spectre solaire, ce qui est très crucial pour une application en photovoltaïque organique. Par comparaison avec l'absorption des monomères ((D-A)_{n=1}) étudiée précédemment, la réponse spectrale des trimères étend à la région proche-infrarouge. Les pics d'absorption à haute énergie des systèmes **1-6** sont positionnés à environ 383, 365, 410, 482, 390 et 424 nm, attribués respectivement aux transitions S₀-S₁₃, S₀-S₂₆, S₀-S₁₀, S₀-S₁₈, S₀-S₂₃ et S₀-S₁₉ (tableau 3.7). Dans la région de plus basse énergie, ces derniers absorbent à environ 784, 733, 783, 1105, 900 et 1177 nm. Cette absorption attribuée à la transition entre le l'état fondamental S₀ et le premier état excité S₁ est due principalement à la transition des électrons du niveau HOMO (H) vers le niveau LUMO (L). Par conséquent, les matériaux étudiés possèdent une large et forte absorption dans la région visible et proche infrarouge du spectre solaire ce qui peut être très avantageux pour améliorer le photocourant J_{sc} .

À la suite de la discussion des propriétés électroniques, photovoltaïques et optiques des systèmes **1-6** à n=3, nous pouvons conclure que ces derniers peuvent être très potentiels comme

matériaux donneurs avec le PC₆₁BM comme étant un matériau accepteur dans les cellules photovoltaïques organiques (CPO).

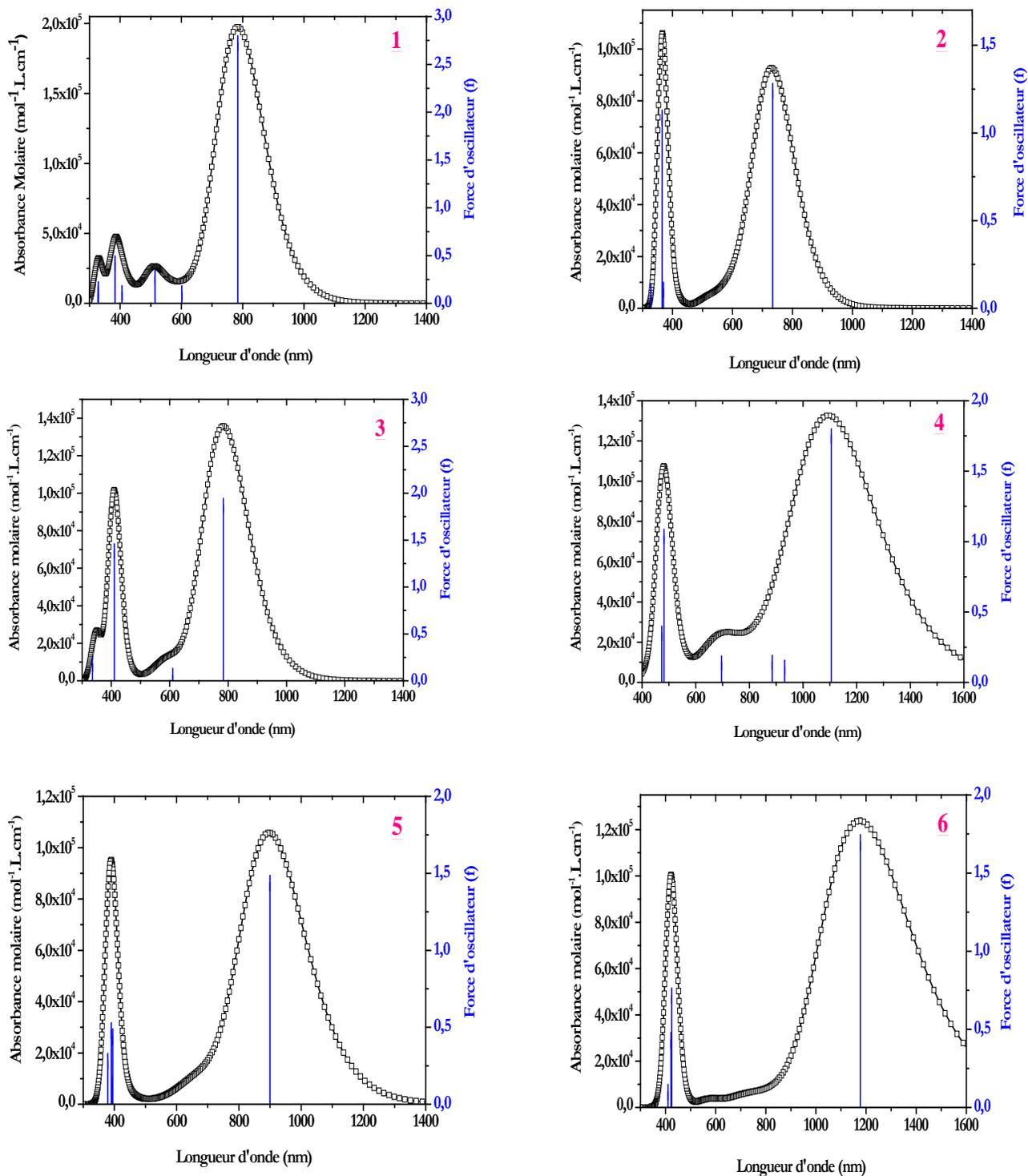


Figure 3.19. Les spectres d'absorption optique ainsi que les forces d'oscillateur des copolymères 1-6 à $n=3$ calculés par TDDFT-PCM/PBE0/6-31G (d)//DFT-PCM/PBE0/6-31G (d).

	Transition électronique	$\lambda_{\max}(\text{nm})/$ $(\text{E}(\text{eV}))$	f	Attributions *
1	S ₁	784,2/ 1,58	2,723	H→L (96%)
	S ₁₃	383,1/ 3,24	0,422	H-5→L (80%); H-4→L+1 (9%)
2	S ₁	733,8/ 1,69	1,240	H→L (92%); H-1→L+1 (5%)
	S ₂₆	365,5/ 3,39	1,067	H→L+3 (59%); H-8→L (9%)
3	S ₁	783,6/ 1.58	1,869	H→L (91%)
	S ₁₀	410,5/ 3.02	1,384	H→L+3 (85%); H→L+4 (7%)
4	S ₁	1105,4/ 1,12	1,750	H→L (94%)
	S ₁₈	482,0/ 2,57	1,037	H→L+6 (62%); H-2→L+5 (22%)
5	S ₁	900,0/ 1,38	1,436	H→L (94%)
	S ₂₃	390,2/ 3,18	0,478	H→L+3 (36%); H-4→L+1 (30%)
6	S ₁	1177,1/ 1.05	1,695	H→L (96%)
	S ₁₉	424,3/ 2.92	0,713	H→L+3 (50%); H-10→L (18%)

*H désigne HOMO et L désigne LUMO

Tableau 3.7. Les longueurs d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}), les forces d'oscillateur (f) ainsi que les attributions correspondant aux transitions électroniques (S_n) des copolymères **1-6** calculés par la méthode TD-PCM/PBE0/6-31G (d)//DFT/PBE0/6-31G (d).

Conclusion

En conclusion de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés électroniques, photophysiques et de transfert de charges d'une série de copolymères organiques conçus par l'architecture donneur-accepteur incorporant des unités de P3HT avec les méthodes DFT et TD-DFT. Leur efficacité pour les cellules solaires CPO ont été évaluées par le calcul de nombreux paramètres tels que: V_{oc} , ΔE_{L-L} et les taux de saut $k_{int\ er-CT}$ et $k_{int\ er-CR}$. Le transfert de charges à l'interface D/A dans les systèmes **1**/PC₆₁BM et **4**/PC₆₁BM a été évalué en calculant les rapports $k_{int\ er-CT} / k_{int\ er-CR}$. En effet, en remplaçant le fragment accepteur DPP (1) par DDT (4), l'écart d'énergie diminue, le spectre d'absorption est décalé vers le rouge et le rapport $k_{int\ er-CT} / k_{int\ er-CR}$ est 10⁴ fois plus élevé, ce qui fait de ce matériau un candidat prometteur comme matériau donneur avec le PC₆₁BM dans les cellules solaires organiques. En augmentant le nombre de monomère dans les copolymère (D-A)_n, les calculs ont montré que les systèmes **1-6** à n=3 présentent des valeurs élevées de V_{oc} , des larges spectres d'absorption étendus à la région NIR, des valeurs adaptables de ΔE_{L-L} (> 0,3 eV) pour une séparation effective du paire électron-trou à l'interface donneur/accepteur et par conséquent un transfert de charges souhaitable entre ses systèmes (**1-6**) donneurs d'électrons et le PC₆₁BM comme accepteur d'électrons.

Bibliographie du Chapitre 3

- [1] Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K. H.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1617-1622.
- [2] Park, S. H.; Roy, A.; Beaupré, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nature Photonics* **2009**, *3* (5), 297-302.
- [3] Wang, M.; Hu, X.; Liu, P.; Li, W.; Gong, X.; Huang, F.; Cao, Y. Donor-acceptor Conjugated Polymer Based on Naphtho [1, 2-c: 5, 6-C] Bis [1, 2, 5] Thiadiazole for High-Performance Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (25), 9638-9641.
- [4] Zhang, Y.; Zou, J.; Cheuh, C.-C.; Yip, H.-L.; Jen, A. K.-Y. Significant Improved Performance of Photovoltaic Cells Made from a Partially Fluorinated Cyclopentadithiophene/Benzothiadiazole Conjugated Polymer. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5427-5435.
- [5] Li, S.-B.; Duan, Y.-A.; Geng, Y.; Li, H.-B.; Zhang, J.-Z.; Xu, H.-L.; Zhang, M.; Su, Z.-M. A Designed Bithiopheneimide-Based Conjugated Polymer for Organic Photovoltaic with Ultrafast Charge Transfer at donor/PC71BM Interface: Theoretical Study and Characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (47), 25799-25808.
- [6] Duan, Y.-A.; Geng, Y.; Li, H.-B.; Jin, J.-L.; Wu, Y.; Su, Z.-M. Theoretical Characterization and Design of Small Molecule Donor Material Containing Naphthodithiophene Central Unit for Efficient Organic Solar Cells. *Journal of Computational Chemistry* **2013**, *34* (19), 1611-1619.
- [7] Pandey, L.; Risko, C.; Norton, J. E.; Brédas, J.-L. Donor-Acceptor Copolymers of Relevance for Organic Photovoltaics: A Theoretical Investigation of the Impact of Chemical Structure Modifications on the Electronic and Optical Properties. *Macromolecules* **2012**, *45* (16), 6405-6414.
- [8] Liu, T.; Troisi, A. Absolute Rate of Charge Separation and Recombination in a Molecular Model of the P3HT/PCBM Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (5), 2406-2415.
- [9] Liu, X.; He, R.; Shen, W.; Li, M. Molecular Design of Donor-acceptor Conjugated Copolymers Based on C-, Si- and N-Bridged Dithiophene and Thienopyrroledione Derivatives Units for Organic Solar Cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 217-223.
- [10] Li, Y. L.; Han, L.; Mei, Y.; Zhang, J. Z. H. Time-Dependent Density Functional Theory Study of Absorption Spectra of Metallocenes. *Chemical Physics Letters* **2009**, *482* (4-6), 217-222

- [11] Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. TD-DFT Performance for the Visible Absorption Spectra of Organic Dyes: Conventional versus Long-Range Hybrids. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, *4* (1), 123–135.
- [12] Hu, B.; Zhang, J. Theoretical Investigation on the White-Light Emission from a Single-Polymer System with Simultaneous Blue and Orange Emission. *Polymer* **2009**, *50* (25), 6172–6185.
- [13] Guo, X.; Ortiz, R. P.; Zheng, Y.; Kim, M.-G.; Zhang, S.; Hu, Y.; Lu, G.; Facchetti, A.; Marks, T. J. Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-Dione-Based Polymer Semiconductors: Toward High-Performance, Air-Stable Organic Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (34), 13685–13697.
- [14] Jin, J.-L.; Li, H.-B.; Geng, Y.; Wu, Y.; Duan, Y.-A.; Su, Z.-M. Theoretical Insight into the Origin of Large Stokes Shift and Photophysical Properties of Anilido-Pyridine Boron Difluoride Dyes. *ChemPhysChem* **2012**, *13* (16), 3714–3722.
- [15] Tretiak, S.; Saxena, A.; Martin, R. L.; Bishop, A. R. Conformational Dynamics of Photoexcited Conjugated Molecules. *Physical Review Letters* **2002**, *89* (9), 097402 (1-4).
- [16] Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33* (5), 580–592.
- [17] Lu, T.; Multiwfn, Version 3.2, A Multifunctional Wavefunction Analyzer, Available at <http://multiwfn.codeplex.com>
- [18] Yang, C.; Hu, J. G.; Heeger, A. J. Molecular Structure and Dynamics at the Interfaces within Bulk Heterojunction Materials for Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (36), 12007–12013.
- [19] Kanai, Y.; Grossman, J. C. Insights on Interfacial Charge Transfer Across P3HT/Fullerene Photovoltaic Heterojunction from Ab Initio Calculations. *Nano Letters* **2007**, *7* (7), 1967–1972.
- [20] Marchiori, C. F. N.; Koehler, M. Density Functional Theory Study of the Dipole across the P3HT:PCBM Complex: The Role of Polarization and Charge Transfer. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2014**, *47* (21), 215104 (1-11).
- [21] Graham, K. R.; Cabanetos, C.; Jahnke, J. P.; Idso, M. N.; El Labban, A.; Ngongang Ndjawa, G. O.; Heumueller, T.; Vandewal, K.; Salleo, A.; Chmelka, B. F.; et al. Importance of the Donor:Fullerene Intermolecular Arrangement for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (27), 9608–9618.
- [22] Li, S.-B.; Duan, Y.-A.; Geng, Y.; Gao, H.-Z.; Qiu, Y.-Q.; Su, Z.-M. Theoretical Design and Characterization of Pyridalthiadiazole-Based Chromophores with Fast Charge Transfer at Donor/acceptor Interface toward Small Molecule Organic Photovoltaics. *RSC Advanced* **2015**, *5* (37), 29401–29411.

- [23] Leng, C.; Qin, H.; Si, Y.; Zhao, Y. Theoretical Prediction of the Rate Constants for Exciton Dissociation and Charge Recombination to a Triplet State in PCPDTBT with Different Fullerene Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (4), 1843–1855.
- [24] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange–correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, *393* (1-3), 51–57.
- [25] Li, Y.; Qi, D.; Song, P.; Ma, F. Fullerene-Based Photoactive Layers for Heterojunction Solar Cells: Structure, Absorption Spectra and Charge Transfer Process. *Materials* **2014**, *8* (1), 42–56.
- [26] Marcus, R. A. Elektronentransferreaktionen in Der Chemie-Theorie Und Experiment (Nobel-Vortrag). *Angewandte Chemie* **1993**, *105* (8), 1161–1172.
- [27] Yassar, A.; Miozzo, L.; Girona, R.; Horowitz, G. Rod–coil and All-Conjugated Block Copolymers for Photovoltaic Applications. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (5), 791–844.
- [28] Li, H.-B.; Zhang, J.; Wu, Y.; Jin, J.-L.; Duan, Y.-A.; Su, Z.-M.; Geng, Y. Theoretical Study and Design of Triphenylamine-Malononitrile-Based P-Type Organic Dyes with Different Π -Linkers for Dyes-Sensitized Solar Cells. *Dyes and Pigments* **2014**, *108*, 106–114.
- [29] Zou, Y.; Najari, A.; Berrouard, P.; Beaupré, S.; Réda Aïch, B.; Tao, Y.; Leclerc, M. A Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4,6-Dione-Based Copolymer for Efficient Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (15), 5330–5331.
- [30] Barbara, P. F.; Meyer, T. J.; Ratner, M. A. Contemporary Issues in Electron Transfer Research. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100* (31), 13148–13168.
- [31] Song, P.; Li, Y.; Ma, F.; Pullerits, T.; Sun, M. External Electric Field-Dependent Photoinduced Charge Transfer in a Donor–Acceptor System for an Organic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (31), 15879–15889.
- [32] Lemaire, V.; Steel, M.; Beljonne, D.; Brédas, J.-L.; Cornil, J. Photoinduced Charge Generation and Recombination Dynamics in Model Donor/Acceptor Pairs for Organic Solar Cell Applications: A Full Quantum-Chemical Treatment. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (16), 6077–6086.
- [33] Li, Y.; Pullerits, T.; Zhao, M.; Sun, M. Theoretical Characterization of the PC₆₀BM:PDDTT Model for an Organic Solar Cell. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115* (44), 21865–21873.
- [34] Tang, S.; Zhang, J. Rational Design of Organic Asymmetric Donors D1–A–D2 Possessing Broad Absorption Regions and Suitable Frontier Molecular Orbitals to Match Typical Acceptors toward Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115* (20), 5184–5191.

- [35] Kawatsu, T.; Coropceanu, V.; Ye, A.; Bredas, J.-L. Quantum-Chemical Approach to Electronic Coupling: Application to Charge Separation and Charge Recombination Pathways in a Model Molecular Donor-Acceptor System for Organic Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (9), 3429–3433.
- [36] Voityuk, A. A. Estimation of Electronic Coupling in Π -Stacked Donor-Bridge-Acceptor Systems: Correction of the Two-State Model. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *124* (6), 064505 (1-6).
- [37] Hsu, C.-P. The Electronic Couplings in Electron Transfer and Excitation Energy Transfer. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42* (4), 509–518.
- [38] Kavarnos, G. J.; Turro, N. J. Photosensitization by Reversible Electron Transfer: Theories, Experimental Evidence, and Examples. *Chemical Reviews* **1986**, *86* (2), 401–449.
- [39] Zhang, X.; Chi, L.; Ji, S.; Wu, Y.; Song, P.; Han, K.; Guo, H.; James, T. D.; Zhao, J. Rational Design of D-PeT Phenylethynylated-Carbazole Monoboronic Acid Fluorescent Sensors for the Selective Detection of α -Hydroxyl Carboxylic Acids and Monosaccharides. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (47), 17452–17463.
- [40] Scholes, G. D.; Rumbles, G. Excitons in Nanoscale Systems. *Nature materials* **2006**, *5* (9), 683–696.
- [41] Scharber, M. C.; Mühlbacher, D.; Koppe, M.; Denk, P.; Waldauf, C.; Heeger, A. J.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **2006**, *18* (6), 789–794.
- [42] Sharma, G. D.; Balraju, P.; Mikroyannidis, J. A.; Stylianakis, M. M. Bulk Heterojunction Organic Photovoltaic Devices Based on Low Band Gap Small Molecule BTD-TNP and Perylene–anthracene Diimide. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93* (11), 2025–2028.
- [43] Mikroyannidis, J. A.; Sharma, S. S.; Vijay, Y. K.; Sharma, G. D. Novel Low Band Gap Small Molecule and Phenylenevinylene Copolymer with Cyanovinylene 4-Nitrophenyl Segments: Synthesis and Application for Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2* (1), 270–278.
- [44] Gueymard, C. A.; Myers, D.; Emery, K. Proposed Reference Irradiance Spectra for Solar Energy Systems Testing. *Solar energy* **2002**, *73* (6), 443–467.
- [45] Adamo, C.; Jacquemin, D. The Calculations of Excited-State Properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (3), 845–856.
- [46] Perrier, A.; Maurel, F.; Jacquemin, D. Single Molecule Multiphotochromism with Diarylethenes. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45* (8), 1173–1182.

- [47] Koch, F. P. V. Synthesis and Physical Chemistry of Poly (3-Hexylthiophene), Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20912, 2013, **2013**.
- [48] Vithanage, D. A.; Devižis, A.; Abramavičius, V.; Infahsaeng, Y.; Abramavičius, D.; MacKenzie, R. C. I.; Keivanidis, P. E.; Yartsev, A.; Hertel, D.; Nelson, J.; et al. Visualizing Charge Separation in Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *Nature Communications* **2013**, *4*, 2334 (1-6).
- [49] Li, Y.; Ullrich, C. A. Time-Dependent Transition Density Matrix. *Chemical Physics* **2011**, *391* (1), 157–163.
- [50] Proctor, C. M.; Kuik, M.; Nguyen, T.-Q. Charge Carrier Recombination in Organic Solar Cells. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (12), 1941–1960.
- [51] Zhang, G.; Musgrave, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (8), 1554–1561.
- [52] Frost, J. M.; Faist, M. A.; Nelson, J. Energetic Disorder in Higher Fullerene Adducts: A Quantum Chemical and Voltammetric Study. *Advanced Materials* **2010**, *22* (43), 4881–4884.

-Chapitre 4-

*Effets de nanostructuration
du poly(3-hexylthiophène) et
du nanocomposite P3HT-SWNT*

- Chapitre 4 -

Effets de nanostructuration du poly(3-hexylthiophène) et du nanocomposite P3HT-SWNT

Introduction et motivation de cette étude	164
I. Etude de films de P3HT et de nanocomposites P3HT-SWNT	166
I.1. Préparation des films	166
I.2. Caractérisations des films de P3HT et de P3HT-SWNT	167
I.3. Etude des propriétés optiques des films	179
I.4. Discussion des résultats sur les films	186
II. Etude des nanofibres de P3HT	187
II.1. Elaboration des nanofibres par la méthode <i>melt-assisted</i>	187
II.2. Etude morphologique et chimique des nanofibres de P3HT	190
II.2.a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage	190
II.2.b. Caractérisation par microscopie électronique à transmission.....	192
II.3. Effets de nanoconfinement du P3HT dans les pores d'alumine	194
II.3.a. Etude de la pénétration du P3HT dans les pores	194
II.3.b. Analyse structurale par DRX	197
II.3.c. Détermination de l'orientation des chaînes du P3HT par diffusion Raman polarisée	199
II.3.d. Etude par spectroscopie de PL stationnaire	202
II.3.e. Etude par micro-PL en lumière polarisée.....	206
II.4. Discussion des effets de confinement sur le P3HT	207
III. Etude des nanofibres composites P3HT-SWNT	209
III.1. Etude de la pénétration du P3HT et des SWNT dans les pores de l'alumine par spectroscopie de diffusion Raman	209
III.2. Etude de l'orientation des chaînes du P3HT et des SWNT après confinement	212
III.2.a. Effets de traitement thermique sur le film nanocomposite : étude par diffusion Raman.....	212
III.2.b. Etude par diffusion Raman des nanofibres composite	213
III.2.c. Etude par micro-PL en lumière polarisée	215
III.2.d. Etude par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps	217
Résumé et Conclusion	220
Bibliographie du Chapitre 4	222

Introduction et motivation de cette étude

La nanostructuration des polymères conjugués ainsi que l'élaboration de nanocomposites à base de charges de nanocarbones et de matrices polymère suscitent un grand intérêt motivé par les perspectives d'intégration de nano-objets dans des microcomposants. D'un point de vue fondamental, cet engouement est motivé par l'exploration de nouveaux comportements physiques et physico-chimiques provenant des effets de confinement nanométrique et d'interface.

De nombreux travaux expérimentaux ont été publiés sur la nanostructuration des polymères π -conjugués par les méthodes *template* (se reporter au Chapitre 1 : Etat de l'art). Nous n'abordons ici que les méthodes de remplissage de nanopores par un polymère à l'aide de procédés *melt-assisted* et *solvent-assisted*, particulièrement adaptés pour déposer le P3HT à l'état neutre, donc non conducteur. Quant aux procédés électrochimiques, ils ont été largement utilisés pour élaborer, au sein de membranes nanoporeuses, des nanofils et nanotubes de polymères conjugués conducteurs. La nanostructuration des nanofibres de poly(3-hexylthiophène) a ainsi été effectuée par la stratégie *melt-assisted* dans une membrane d'alumine nanoporeuse par O'Brien et al. [1]. Les nanofibres synthétisées ont des diamètres de l'ordre de 450 nm et une longueur de 10 μm . L'équipe de Redmond [2] a également synthétisé des nanotubes de pentacène avec une bonne uniformité pour les paramètres clés tels que la longueur du tube, le diamètre extérieur et l'épaisseur de paroi par la méthode *melt-assisted* dans des membranes AAO. En 2011, Kim et al. [3] ont élaboré des nanotubes du P3HT sur des substrats conducteurs par la méthode *melt-assisted* dans des membranes AAO. Ces derniers ont trouvé que la conductivité des nanotubes de P3HT a significativement augmentée en raison du fort alignement des chaînes de P3HT selon l'axe des nanotubes. L'équipe de Jaime Martín a exploré récemment la nanostructuration du P3HT [4-6]. Ils ont fabriqué des nanofils du P3HT par différentes voies de synthèse telle que la méthode *solvent-assisted* et *melt-assisted* à l'intérieur des pores de membranes AAO. Ils ont notamment examiné l'effet de nanoconfinement du P3HT sur sa structure semi-cristalline et l'évolution des structures que le P3HT peut adopter lorsqu'il est confiné, à l'aide de caractérisations structurales approfondie à l'aide des techniques WAXS, DSC.

L'élaboration et l'étude des propriétés optoélectroniques et photoniques des nanofils et nanotubes à base des polymères conjugués ou non, est une thématique forte au sein de l'équipe de Physique des Matériaux et Nanostructures à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes. Après s'être intéressés aux propriétés électriques de nanofibres de polymères conducteurs élaborées en

combinant procédé électrochimique et méthodes *template*, les travaux ont porté sur l'étude des propriétés optiques de nanofils et nanotubes de polymères conjugués semiconducteurs tels que le PPV dans les thèse de F. Massuyeau et J. M. Lorcy [7,8], le polyfluorène (PFO) et le poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2) dans la thèse de A. Garreau [9] ou de composites polymère-nanotubes de carbone [7,10].

L'étude menée dans ce chapitre a pour objectif d'étudier les effets de nanostructuration et de nanoconfinement, par le biais de procédés *template*, du P3HT et de nanocomposites P3HT-nanotubes de carbone mono-feuillets sur leurs propriétés photophysiques. Les objets d'intérêt sont donc des nanofibres, terminologie incluant une morphologie de nanofils et de nanotubes. L'originalité de cette étude réside en particulier dans la structure ordonnée du P3HT, par contraste avec la structure amorphe du PPV. Ainsi, des effets originaux sont attendus du fait du nanoconfinement sur l'organisation du P3HT d'une part, puis sur l'organisation des nanotubes de carbone dans les nanofibres composites.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des caractéristiques des structures de référence (non confinée), à savoir un film de P3HT et des films nanocomposites P3HT-SWNT pour différentes concentrations massiques de SWNT. Des études structurales (par diffraction de rayons X), morphologiques (par microscopie électronique à balayage et en transmission) et optiques (par absorption optique et photoluminescence stationnaire) permettent de déterminer l'effet des SWNT sur la structure cristalline du P3HT. Dans la seconde partie, l'effet du confinement du P3HT dans les nanopores est étudié à l'aide de spectroscopies de diffusion Raman en lumière polarisée et de photoluminescence (μ PL et PL résolue en temps). Dans la troisième partie, nous présentons les résultats de l'étude des effets de confinement du composite P3HT-SWNT dans les nanopores d'alumine, en discutant en particulier le rôle des interactions entre les chaînes du P3HT et le réseau des nanotubes de carbone. L'ensemble des études est organisé suivant le plan suivant:

- I. Etude de films de P3HT et de nanocomposites P3HT-SWNT
- II. Etude des nanofibres de P3HT
- III. Etude des nanofibres composites P3HT-SWNT

I. Etude de films de P3HT et de nanocomposites P3HT-SWNT

I.1. Préparation des films

I.1.a. Matériaux utilisés

Dans ce travail nous avons utilisé du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rr-P3HT) fourni par la société Sigma Aldrich avec une régioregularité HT-HT (head to tail): (head to tail) > 95% et un poids moléculaire compris entre 15000 et 45000 g mol⁻¹, et des nanotubes de carbone monofeuillets SWNT (Single Wall Carbon nanotubes) fournis par la société « US Research Nanomaterials Inc » synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) (voir **annexe 1**). La poudre des SWNT présente une pureté estimée à ~90%, des diamètres qui varient entre 0,8 et 1,6 nm et des longueurs dans la gamme 1 à 3 µm. Ces SWNT ont subi une étape de purification afin d'éliminer la grande majorité des particules, résidus de la synthèse [11,12]. En effet, on a procédé à un traitement thermique des SWNT à 600 °C pendant deux heures sous une atmosphère inerte (argon) avant de les mélanger avec le rr-P3HT pour élaborer les nanocomposites P3HT-SWNT. Le rr-P3HT commercialisé et les SWNT purifiés ont servi de référence dans toutes les études.

Le rr-P3HT présenté sous forme de poudre est soluble dans les solvants usuels que nous avons testés tel que le chloroforme (CHCl₃), le chlorobenzène et le THF. Par conséquent, il est possible de procéder selon un protocole couramment utilisé dans la préparation des nanocomposites polymères π-conjugués-SWNT, qui consiste à mélanger le polymère et les SWNT dans un solvant commun. Nous avons choisi de préparer nos nanocomposites dans le solvant chloroforme qui permet une bonne dispersion des SWNT [13,14].

I.1.b. Préparation des films de P3HT et de composites P3HT-SWNT

La stratégie adoptée pour préparer les solutions nanocomposites consiste en un simple mélange de deux solutions: celle des nanotubes de carbone dispersés et celle du P3HT dans le chloroforme pour différents pourcentages massiques de SWNT.

En pratique, une solution de 10 mg de P3HT dans 10 mL de chloroforme a été préparée puis chauffée à 50 °C pendant quelques minutes pour bien dissoudre le polymère dans le solvant. En outre, une masse de 5 mg de SWNT est dispersée dans un flacon contenant 5 mL de chloroforme à l'aide d'un doigt d'agitation mécanique (6000 t/min) pendant une heure à température ambiante. La dispersion des nanotubes de carbone permet de dissocier les fagots les plus gros présents dans la poudre brute et libérer autant que possible les SWNT individuels afin de favoriser une meilleure

fonctionnalisation avec le polymère et par conséquent des produits finaux homogènes. La dispersion de SWNT est ensuite ajoutée à la solution de P3HT suivant différents pourcentages massiques des nanotubes de carbone (m_{SWNT}) par rapport à celle du polymère (m_{P3HT}):

$$P_{SWNT} (\% m) = \frac{m_{SWNT}}{m_{P3HT}} \times 100 \quad (4.1)$$

Suivant ce protocole, quatre solutions ont été préparées avec des pourcentages de 0,1, 0,5, 2 et 5% de SWNT. Les solutions obtenues sont finalement placées dans un bain ultrasons pendant une heure afin d'obtenir des mélanges homogènes. Les solutions ainsi obtenues sont homogènes à l'œil et les SWNT ne sédimentent pas, même après plusieurs mois. Elles sont conservées en boîte à gants sous une atmosphère inerte.

Les films nanocomposites ont été réalisés de deux façons: par dépôt de gouttes (*drop casting*) ou par *spin coating*. Les dépôts des couches minces de P3HT et des nanocomposites sur un substrat de silice ou de verre ont été faits et conservés en boîte à gants sous une atmosphère inerte à l'abri de la lumière, du CO₂ atmosphérique et à une humidité contrôlée.

I.2. Caractérisations des films de P3HT et de P3HT-SWNT

Comme déjà mentionné, la finalité de cette étude est de nanostructurer le P3HT et les nanocomposites P3HT-SWNT par la méthode *template* dans des membranes d'alumine. Donc, pour assurer une bonne diffusion de produit dans les pores de l'alumine, il faut valider la dispersion des nanotubes de carbone et l'homogénéité des solutions des nanocomposites. Pour ce faire, des caractérisations chimiques et structurales (ATG, DRX, Raman), optiques (UV-Vis et PL résolue en temps) et morphologiques (MEB, MET) des nanocomposites ont été effectuées.

I.2.a. Analyse thermique par ATG

Concernant l'étude thermique de nos matériaux de base, le P3HT et les nanotubes de carbone, la motivation est double. D'une part étudier la stabilité thermique d'un film de P3HT est indispensable pour révéler la température nécessaire pour l'élaboration des nanostructures de nanocomposite par la méthode *template* par traitement thermique sous vide dont nous donnerons des précisions par la suite. Pour les nanotubes de carbone, il est bien connu qu'ils sont thermiquement très stables jusqu'à des températures très élevées. Toutefois, même si à l'état brut les SWNT

présentent une bonne qualité structurale, ceux-ci sont également accompagnés d'impuretés de différentes natures. Ceci peut limiter leur exploitation optimale et rendent difficiles la compréhension de leurs comportements. C'est pourquoi, la possibilité de se débarrasser de ces impuretés revêt d'une grande importance. Une façon de se faire est de procéder à un traitement thermique sous une atmosphère inerte à une température bien déterminée, qui va être déterminée par une simple caractérisation des échantillons de SWNT par ATG. En effet, l'ATG étant largement utilisée pour déterminer les domaines d'existence des différentes impuretés métalliques et des espèces carbonées et par suite elle va nous fournir une idée à quelle température on peut avoir des nanotubes de carbone purifiés.

La figure 4.1 montre la perte en masse du P3HT et des nanotubes de carbone en fonction de la température. L'analyse thermique a été mesurée à l'aide d'une thermogravimétrie (ATG) PERKIN-ELMER TGS2 sous argon sur un film du P3HT préparé à partir d'une solution de 10 mg/mL de P3HT et de 100 mg de nanotubes de carbone, matériaux identiques à ceux dont on va se servir pour l'élaboration des films nanocomposites et des nanofibres.

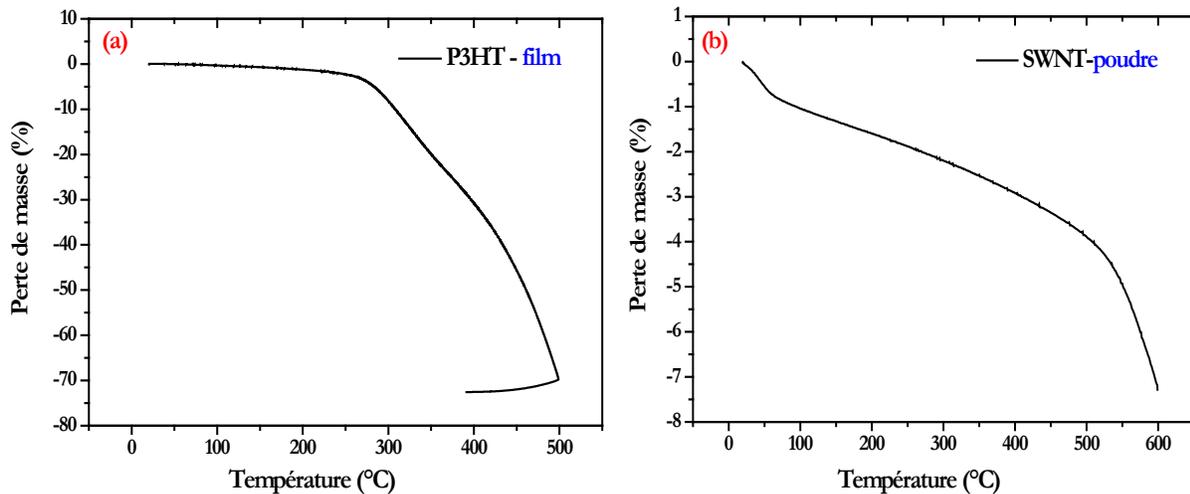


Figure 4.1. Thermogramme sous argon du (a) P3HT en film et (b) des nanotubes de carbone en poudre.

L'analyse thermique de P3HT en film (figure 4.1(a)) montre que ce polymère est stable jusqu'à ~ 280 °C. Cela permet d'avoir une estimation de la limite supérieure de température à utiliser pour faire diffuser à l'état liquide le P3HT dans les pores d'alumine, afin d'élaborer les nanostructures sans risquer de le dégrader. Concernant les nanotubes de carbone, la décomposition des nanotubes

de carbone se fait en deux étapes (figure 4.1(b)). La première étape se produit jusqu'à 50 °C (perte de masse d'environ 1%) et peut être attribuée au dégagement de l'eau adsorbée. Lors de la deuxième étape allant jusqu'à environ 500 °C, la perte de masse de 3% (de 1% à 4%) peut être associée à l'élimination des résidus de synthèse telle que les impuretés carbonées et métalliques. Toutefois, étant donné les faibles pertes de masse, on constate que les SWNT présentent une grande stabilité thermique jusqu'à 600 °C sous atmosphère inerte (argon). Par conséquent, on a choisi cette température (600 °C) pour purifier thermiquement les SWNT utilisés dans la préparation des nanocomposites P3HT-SWNT.

I.2.b. Analyse structurale par DRX: effet du recuit sur la structure du P3HT

Une analyse par diffraction de rayons X a été réalisée sur un film de P3HT avant et après un recuit à 250 °C pendant 30 minutes à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS 5000 (40 kV, 30 mA) à l'IMN. La source de rayon X utilisée est la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,541 \text{ \AA}$). L'échantillon, présenté sous forme d'un film issu d'une solution de 10 mg/mL dans le chloroforme de P3HT et des nanocomposites sur des lames de verre, a été déposé sur un porte-échantillon adapté.

L'étude de la cristallinité du P3HT peut être obtenue par les techniques de diffraction/diffusion de rayons X. Les conditions de diffraction des radiations sur un matériau peuvent être décrites par la loi de Bragg:

$$2 \cdot d_{h,k,l} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.2)$$

où $d_{h,k,l}$ est la distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographique, θ est l'angle de Bragg, n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde de rayonnement X.

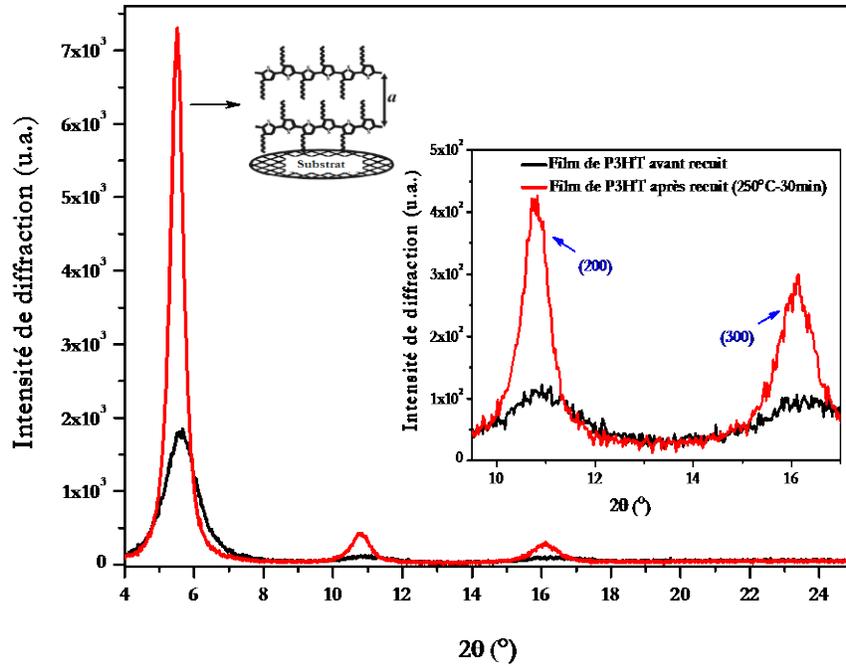


Figure 4.2. Diagrammes de diffraction de rayons X d'un film de P3HT avant et après un traitement thermique à 250 °C pendant 30 minutes. En insert: agrandissement montrant les pics à 10,92° et 16,41° correspondants aux plans (200) et (300) vers les plus grands angles.

Sur le diagramme de P3HT présenté sur la figure 4.2, on note 3 pics à 5,67°, 10,92° et 16,41° d'intensités décroissantes caractéristiques de la diffraction au premier, deuxième et troisième ordre ($h00$) avec $h=1, 2, 3$. Ces pics correspondent à la structure lamellaire auto-organisée et bien ordonnée du polymère [15-18]. On en déduit la distance inter-chaînes π -conjuguées lamellaire $d_{h,0,0}$ égale à 15,57 Å, 16,19 Å et 16,22 Å, respectivement. L'analyse de ces diagrammes de diffraction permet d'établir l'orientation préférentielle des chaînes de P3HT par rapport au substrat [19,20]. En effet, dès 1999, Siringhaus et al. [21] ont montré par diffusion de rayons X que le P3HT possède une structure semicristalline en film mince d'autant plus organisée que la régio-régularité du polymère est élevée. Cette structure présente une organisation lamellaire avec les chaînes conjuguées qui peuvent être alignées suivant différentes orientations par rapport au substrat sur lequel il est déposé. Les trois orientations cristallines possibles des chaînes de rr-P3HT par rapport au substrat sont représentées sur la figure 4.3.

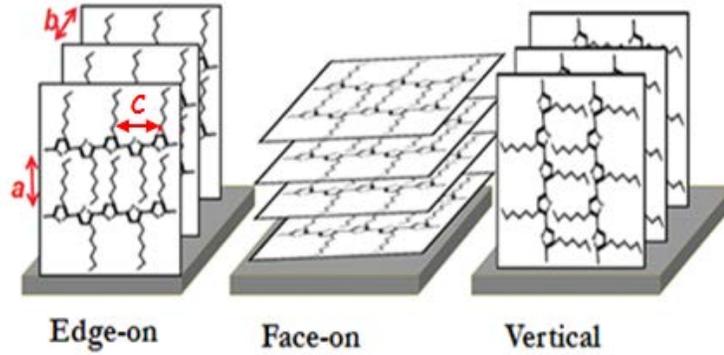


Figure 4.3. Différentes orientations cristallines possibles des chaînes de P3HT régiorégulier « head-to-tail » par rapport au substrat: de gauche à droite orientation de type « axe a », « axe b » et « axe c ». Les constantes de la maille sont $a=1,69$ nm, $2b=0,76$ nm et $c=0,76$ nm [18].

Comme observé sur la figure 4.2, le pic le plus intense est attribué à la raie (100) situé à $\sim 5,67^\circ$ qui correspond au paramètre de maille a , ce qui suggère la dominance de l'orientation « Edge-on », comme montré sur la figure 4.3. Il est rapporté dans la littérature que l'analyse de l'intensité et la largeur à mi-hauteur de ce pic permet d'évaluer le degré de la cristallinité du P3HT ou du matériau dérivé de ce polymère [15]. Le pic caractéristique des plans (010), normalement identifiable à un angle de $23,4^\circ$, est en revanche absent dans le diagramme de diffraction de nos films de P3HT ce qui indique que la configuration « Face-on » est absente ou négligeable [18]. Cela signifie que les chaînes alkyles de P3HT sont orientées perpendiculairement au substrat selon l'axe « a » [18].

Suite au traitement thermique, les pics caractéristiques de P3HT montrent une augmentation importante d'intensité et une diminution de la largeur à mi-hauteur. Ainsi, le recuit du polymère améliore de façon significative la taille des domaines cristallins, comme rapporté dans la littérature [22-24]. Par contre, le diagramme DRX de P3HT ne montre pas l'apparition d'autres pics par comparaison à celui enregistré avant recuit.

En résumé, les chaînes π -conjuguées sont parallèles au substrat tandis que les segments alkyles se mettent perpendiculairement au substrat, comme présenté sur l'encart de la figure 3.2. La largeur à mi-hauteur ($\Delta(2\theta_{100})$) de ce pic passe de $1,00^\circ$ avant recuit à $0,46^\circ$ après recuit, et il a subi un léger décalage de $0,15^\circ$ vers les petits angles après le recuit. Cet affinement et ce décalage révèlent une meilleure organisation des domaines de P3HT après traitement thermique. La taille des cristallites du polymère, L , peut être estimée en utilisant la relation de Scherrer [15]:

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta_{100}) \cos \theta} \quad (4.3)$$

où $\Delta(2\theta_{100})$ est la largeur à mi-hauteur de la raie. En utilisant cette équation, une valeur de $L = 7,95$ nm est obtenue pour le P3HT avant recuit et $L = 17,30$ nm après recuit ce qui montre une forte augmentation de la taille des cristallites du P3HT après le recuit.

I.2.c. Analyse structurale des nanocomposites P3HT-SWNT par DRX

Les répercussions structurales induites par l'ajout des nanotubes de carbone sur la cristallinité du P3HT et leurs évolutions en fonction de la concentration massique des SWNT ont été suivies par des mesures de diffraction de rayons X. Les échantillons des nanocomposites sont des films issus des solutions de 10 mg/mL.

La figure 4.4 illustre les diagrammes DRX des nanocomposites P3HT-SWNT en fonction de la concentration massique des SWNT: 0,1% , 0,5% , 2% et 5% comparés à celui du P3HT.

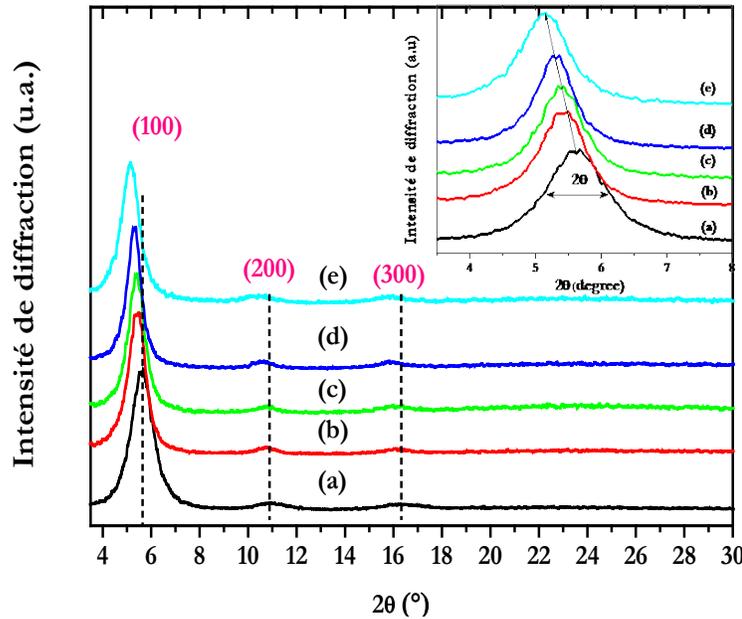


Figure 4.4. Diagrammes de diffraction des rayons X des films avant traitement thermique: **(a)** du P3HT et des nanocomposites P3HT-SWNT à **(b)** 0,1%, **(c)** 0,2%, **(d)** 2% et **(e)** 5% de nanotubes de carbone préparés par *drop casting*. L'encart présente un agrandissement du premier pic vers les faibles 2θ .

Par comparaison entre les diagrammes DRX des nanocomposites et celui du P3HT, on constate que les 3 raies discutées précédemment sont présents pour les 4 nanocomposites. Cependant, un décalage de la raie (100) vers les faibles angles 2θ est observé traduisant une augmentation progressive de la distance a (de 15,57 Å à 17,11 Å) d'autant plus grande que la concentration des SWNT est grande. Concernant l'extension spatiale de ces zones cristallines, la raie (100) des nanocomposites présente une largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta_{100})$ plus faible que celle du P3HT, jusqu'à une certaine concentration de SWNT (2%) (tableau 4.1, figure 4.5), alors que la tendance s'inverse pour la concentration la plus élevée (5%). L'affinement de ce pic lorsque la concentration de SWNT augmente jusqu'à 2% indique une amélioration structurale au sein de la matrice polymère [25]. Une telle amélioration suggère que les nanotubes de carbone sont correctement dispersés dans la matrice de polymère de manière à ne pas la perturber, si ce n'est provoquer un accroissement du paramètre de maille du fait de leur encombrement. La présence de fagots de SWNT aurait éventuellement pu être indiquée par un pic vers 27° (voir Annexe 2) qui n'apparaît pas pour nos échantillons. Ce résultat est guère surprenant car de nombreux travaux ont montré que les chaînes de polymères conjugués ont un excellent pouvoir dispersant pour les fagots de SWNT. Le mélange de fagots de SWNT avec le PFO est en particulier très exploité pour faire un tri sélectif des SWNT du fait des interactions entre squelette pi-conjugué du polymère et nature sp^2 des SWNT [26,27]. Cette conclusion a été confirmée par l'étude par diffusion Raman présentée par la suite. Dans le cas qui nous intéresse, les variations structurales observées traduisent un effet synergétique entre les chaînes du P3HT et les nanotubes de carbone dans ces conditions de mise en œuvre et de concentration. Cet effet est discuté à la fin de cette partie afin de prendre en compte l'ensemble des informations obtenues par les diverses techniques de caractérisation.

En revanche, lorsque la concentration de SWNT atteint 5%, la diminution de la taille des cristallites peut provenir d'une dégradation de la qualité structurale. Celle-ci peut provenir d'une trop grande quantité de SWNT à intégrer dans la structure du polymère ou d'une dispersion insuffisante pour séparer correctement les fagots des SWNT. Comme rapporté dans la littérature, pour les films nanocomposites les plus concentrés en SWNT, la signature des fagots de SWNT qui correspond au plan (10) est observée vers $2\theta=6^\circ$ [7,28] (voir annexe 2). Bien qu'il ne soit pas possible de le distinguer du pic à $2\theta=5,67^\circ$ caractéristique du P3HT, la présence de fagots peut également contribuer à l'élargissement du pic mesuré quand la concentration de SWNT passe de 2% à 5%.

Concentration massique de SWNT (%)	0%	0,1%	0,5%	2%	5%
$2\theta_{100}(\text{°})$	5,67	5,52	5,43	5,37	5,16
$\Delta(2\theta_{100}) (\text{°})$	1,00	0,83	0,71	0,67	0,74
$a (\text{Å})$	15,57	16,00	16,26	16,44	17,11
$L_{100} (\text{nm})$	7,95	9,58	11,21	11,88	10,75

Tableau 4.1. Positions et largeurs à mi-hauteur de la raie indexée (100) ainsi que valeurs du paramètre « a » et de la taille des cristallites « L » déduits de ce pic en fonction de la concentration massique de SWNT dans les nanocomposites.

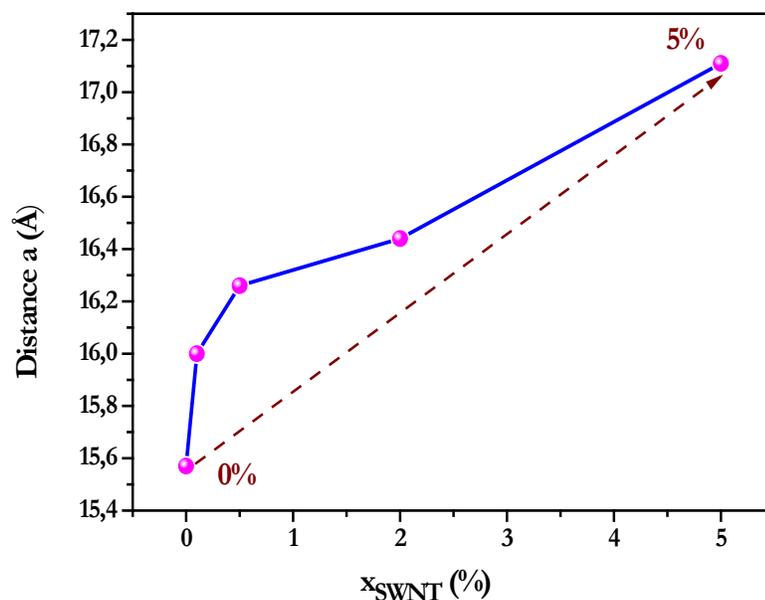


Figure 4.5. Variation du paramètre « a » en fonction de la concentration massique des SWNT (x_{SWNT} (%)).

I.2.d. Caractérisation par microscopie électronique à transmission

Les analyses MET présentées ici ont été effectuées par un microscope électronique à transmission de modèle Hitachi HF 200 sous une tension de 100 kV à température ambiante. L'échantillon prélevé est un film composite P3HT-SWNT avec une fraction massique de SWNT de 5%. Celui-ci se présente sous forme de coupes ultramicrotomes déposées sur une grille cuivrée de microscopie.

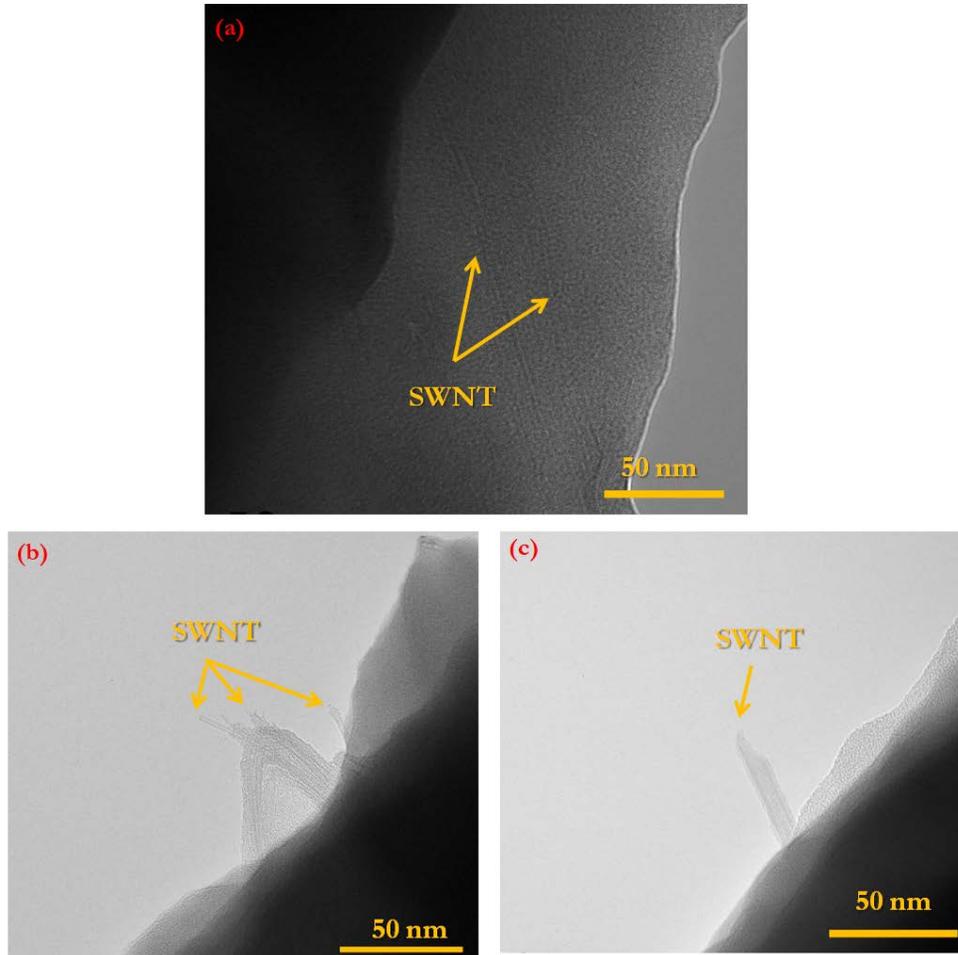


Figure 4.6. Clichés MET d'un film du composite P3HT-SWNT à 5% en SWNT: **(a)** des SWNT relativement bien dispersés, **(b)** et **(c)** des SWNT en fagots.

Les clichés MET de la figure 4.6, représentatifs des observations effectuées, indiquent que les SWNT semblent relativement bien dispersés dans le polymère même s'il reste quelques fagots de nanotubes mono-feuillets de taille plus importante localisés surtout sur les bords des films. Par contre, aucune signature de la structure de la matrice du P3HT n'a été détectée. Ceci était anticipé du

fait des conditions d'observation à température ambiante et de la haute résolution requise pour visualiser les distances caractéristiques voisines du nanomètre, conditions qui tendent à amorphiser les matériaux organiques. Des observations à la température de l'azote liquide aurait éventuellement permis une telle étude mais cela n'a pas été possible.

I.2.e. Etude par spectroscopie de diffusion Raman

L'intérêt de la spectroscopie Raman pour l'étude et la caractérisation des nanotubes de carbone et des systèmes qui lui dérivent n'est plus à démontrer. Sur la figure 4.7, le spectre Raman montre le profil type d'une réponse des SWNT semi-conducteurs synthétisés par la méthode CVD utilisés et purifiés à 600 °C sous argon durant cette étude. La longueur d'onde du laser utilisé est 1064 nm (1,16 eV). Cette excitation dans le proche infrarouge permet de caractériser la dispersion et l'individualisation des nanotubes de carbone, ce qui est un enjeu majeur pour la nanostructuration de ces systèmes par la méthode *template*, tout en évitant la fluorescence du P3HT qui intervient lorsque la longueur d'onde excitatrice est dans le domaine visible.

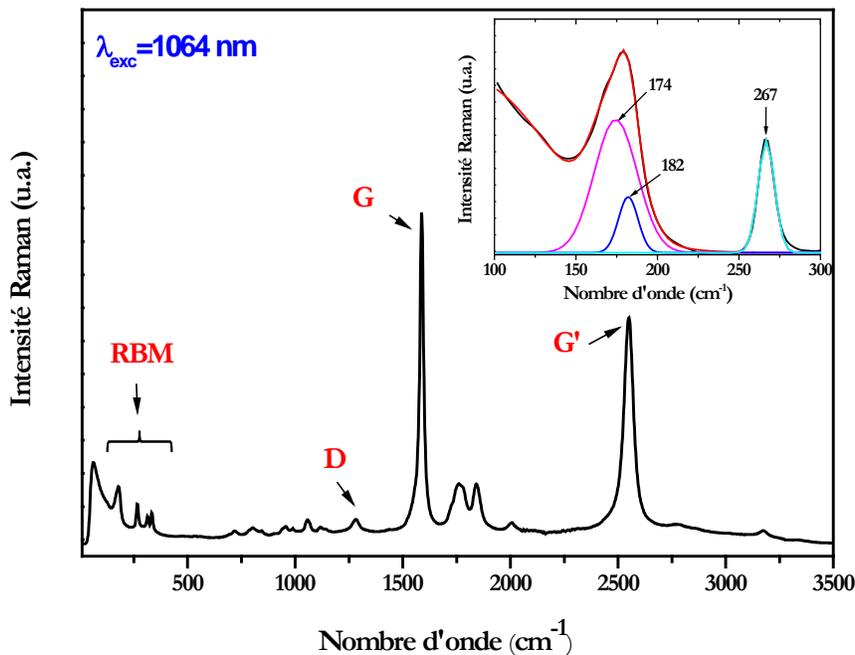


Figure 4.7. Spectre Raman obtenu pour les SWNT synthétisés par la méthode CVD après purification à 600 °C sous argon en poudre avec $\lambda_{exc}=1064$ nm avec un objectif (x10) et une puissance de 53 mW. L'encart présente une décomposition de la partie aux basses fréquences (RBM) par des fonctions de Voigt.

Comme observé sur la figure 4.7, la principale région d'intérêt pour les SWNT est celle des modes de respiration radial (*Radial Breathing Mode*: RBM) aux basses fréquences (100-400 cm^{-1}) ainsi que les bandes D et G aux plus hautes fréquences. La fréquence de vibration de ce mode RBM dépend du diamètre des nanotubes et elle est sensible à leur environnement. En effet, si l'on se réfère au désormais commun « diagramme de Kataura [29] », les énergies de transitions électroniques E_{ii} dépendent des diamètres et des chiralités des nanotubes; donc seule une sous-population des nanotubes est accessible à une excitation donnée du fait de la résonance (**voir annexe 2**). La distribution en diamètre des nanotubes de carbone isolés est donnée par la relation reliant la fréquence (w (cm^{-1})) au diamètre des tubes (d (nm)) [30]:

$$w = \frac{A}{d} + B \quad (4.4)$$

	Voigt (1)	Voigt (2)	Voigt (3)
ν (cm^{-1})	174.40	182.05	266.85
L_x (cm^{-1})	26.23	11.36	10.15
I_x	2.63	0.50	0.86

Tableau 4.2. Paramètres de décomposition en fonction de Voigt de la partie aux basses fréquences (modes RBM) des SWNT à $\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm.

Selon les travaux de Lefrant et al. [30], les paramètres A et B sont égaux à 223,8 cm^{-1} et 0 cm^{-1} , respectivement. La décomposition de la bande RBM à l'aide de fonction de Voigt (fonction de type Gaussienne), permet de mettre en évidence trois bandes à 174, 182, et 265 cm^{-1} . Les données sont présentées sur le tableau 4.2: L_x et I_x indiquent respectivement la largeur à mi-hauteur et l'intensité de la fonction de Voigt. Les bandes les plus importantes sont celles situées à 174 et 265 cm^{-1} correspondantes. En utilisant la relation de Lefrant et al., on obtient les diamètres d_1 ($w=174$ cm^{-1}) = 1,28 nm et d_2 ($w=265$ cm^{-1}) = 0,83 nm. Ces valeurs sont effectivement dans la gamme des diamètres annoncés par le fournisseur entre 0,8 et 1,6 nm. D'après le diagramme de Kataura (**voir annexe 2**), les tubes sondés à la longueur d'excitation ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm) associés à ces diamètres sont de type semiconducteurs de chiralités d'indice (n,m) : (15,4) et (10,2), respectivement. La bande vers 182 cm^{-1} est attribuée à la branche (11,9) ($2n+m=31$) où plusieurs types de tubes semiconducteurs peuvent

exister. La bande G localisée à environ 1585 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration tangentielle et à l'élongation de la liaison carbone-carbone dans un nanotube de carbone mono-paroi. La bande D autour de 1280 cm^{-1} , dite de désordre, peut fournir des informations sur le taux de défauts dans les nanotubes et elle renseigne aussi sur la pureté de l'échantillon. L'intensité de cette bande est faible, indiquant une bonne organisation des atomes à la surface des tubes. La bande à $\sim 2550\text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la seconde harmonique du mode D, est notée G'.

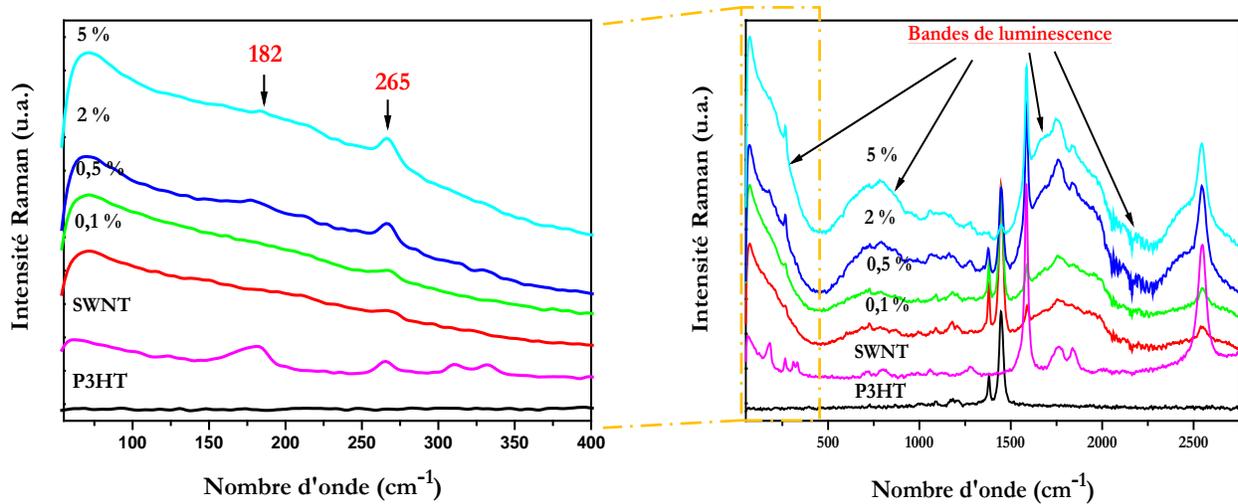


Figure 4.8. Spectres Raman d'un film du P3HT et des nanocomposites P3HT-SWNT en films minces préparés à différentes fractions massiques des SWNT (0,1, 0,5, 2 et 5%) par *spin-coating* ainsi que celui des SWNT en poudre. L'excitation est à 1064 nm avec un objectif (x10) et une puissance laser de 53 mW.

Une analyse par diffusion Raman permet également d'obtenir des informations sur l'évolution structurale du P3HT et des SWNT purs dans les nanocomposites P3HT-SWNT en fonction de la fraction massique des SWNT. Pour cela, les spectres des nanocomposites en films minces préparés par *spin coating* à partir des solutions de 1mg/mL sont comparés à celui du SWNT et du P3HT pur (figure 4.8). On remarque que les bandes Raman des nanocomposites se superposent à des bandes plus larges en présence des SWNT. Ces bandes sont attribuées à la luminescence des SWNT qui n'émettent que lorsqu'ils sont suffisamment isolés et non plus en fagots [31-33]. Par conséquent l'apparition de ces bandes de luminescence révèle le rôle des chaînes de polymère qui viennent s'intercaler entre les nanotubes de carbone d'un fagot pour les isoler. Cette capacité des polymères conjugués à individualiser les SWNT a été mise en évidence pour plusieurs polymères

conjugués (polyfluorène en particulier) et est couramment utilisée pour effectuer une sélection d'un type de SWNT [34-36].

En outre, les spectres Raman des nanocomposites présentent toutes les bandes caractéristiques du P3HT et des SWNT, dont l'intensité varie en fonction de la proportion des deux systèmes. Aucun déplacement significatif des pics n'est remarqué. En effet, les signaux des bandes RBM, G, D et G' des nanotubes sont toujours présents pour les mélanges P3HT-SWNT mais avec des intensités plus élevées pour de plus fortes concentrations en SWNT. Par contre, les bandes du P3HT localisées à 1447 et 1380 cm^{-1} attribuées, respectivement, à l'étirement symétrique C=C et l'étirement intra-noyaux C-C du cycle thiophénique diminuent en intensité lorsque la concentration des SWNT augmente dans les mélanges P3HT-SWNT. Ceci peut s'expliquer par la diffusion et l'absorption de lumière qui augmente avec la concentration de nanotubes de carbone. Un autre mécanisme possible pour expliquer l'évolution observée est l'interaction de type π -stacking entre les chaînes de polymère et les SWNT qui tend à diminuer l'intensité de cette bande Raman [37].

I.3. Etude des propriétés optiques des films

I.3.a. Etude par spectroscopie d'absorption optique

La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) a été largement utilisée pour caractériser les nanotubes de carbone et les polymères π -conjugués ainsi que leurs interactions [38]. Les spectres UV-Vis normalisés du P3HT et des nanocomposites P3HT-SWNT à différentes concentrations massiques des SWNT sont présentés sur la figure 4.9:

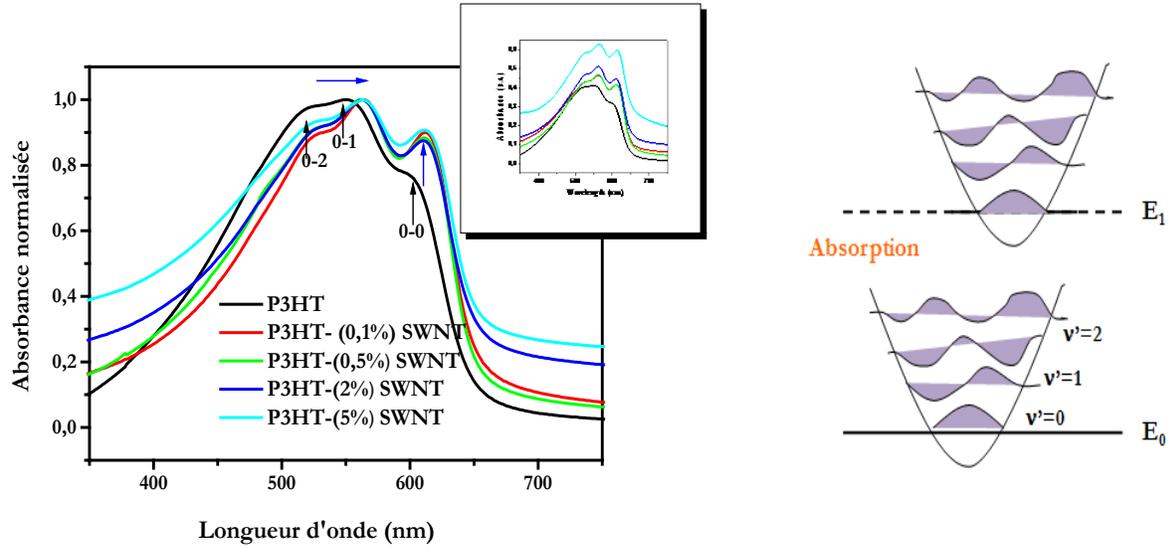


Figure 4.9. Spectres normalisés d'absorption optique d'un film du P3HT et de films de nanocomposites P3HT-SWNT à différentes concentrations massiques de SWNT (0,1, 0,5, 2 et 5%). En insert : les mêmes spectres non normalisés. L'image à droite montre les transitions électroniques d'absorption entre les états vibratoires [39].

Comme indiqué sur la figure 4.9, le spectre UV-Vis du P3HT possède trois bandes localisées à 512 nm (2,42 eV), 551 nm (2,25 eV) et 612 nm (2,02 eV). Ces bandes peuvent être attribuées aux transitions entre états vibratoires 0-2, 0-1 et 0-0, respectivement. Mais elles peuvent également être attribuées à diverses organisation du P3HT, comme cela a été reporté dans la littérature. La bande à 2,02 eV attribuée aux transitions 0-0 est considérée comme l'énergie de gap optique du P3HT en film mince [37,40] et attribuée à la transition $\pi-\pi^*$. La présence de ces trois bandes pour le P3HT révèle une bonne organisation des chaînes de polymère, comme cela a été mis en évidence par la caractérisation par DRX. Cette observation rejoint les études faites notamment par Solenn Berson [41] et Felix Peter Vinzenz Koch [42] dans leurs thèses, où ils ont montré une évolution des spectres d'absorption UV-Visible selon la formation de cristallites du P3HT. Le mécanisme responsable de cette cristallinité est double: interaction inter-chaînes du fait des groupements alkyles et interaction de type π -stacking. Lors de l'évaporation du solvant, les distances inter-chaînes diminuent et ces interactions interviennent alors de manière prédominante.

Concernant les nanocomposites, une première observation montre une allure similaire des spectres UV-Vis des nanocomposites quelle que soit la concentration massique des SWNT. La présence des SWNT ne semble pas modifier de manière importante l'organisation du P3HT. On note toutefois plusieurs modifications. En premier lieu, l'intensité globale du spectre augmente d'autant plus que la concentration en SWNT augmente. Cette augmentation de l'absorbance est généralement observée dans les nanocomposites à matrice polymère conjugué et chargés de SWNT. Elle est attribuée à l'absorption et la diffusion de la lumière par les SWNT qui s'ajoutent à celle du P3HT. Par ailleurs, les spectres UV-Vis des nanocomposites montrent une augmentation de l'intensité relative de la contribution 0-0 située à 612 nm traduisant une légère amélioration de l'organisation des chaînes de P3HT, résultat cohérent avec les conclusions de l'étude par DRX. De plus, la figure 4.9 montre un *redshift* d'environ 10 nm du maximum d'absorption par rapport à celui du P3HT. Ce décalage peut provenir de l'augmentation de la longueur de conjugaison du P3HT après mélange avec les SWNT. Dans un polymère conjugué, une augmentation de la longueur de conjugaison est généralement attribuée à une réduction du nombre de défauts ou encore à une amélioration de la structure du polymère. Dans nos nanocomposites, reprenant le constat de synergie dans l'organisation entre le P3HT et les nanotubes mis en évidence par DRX, on peut émettre l'hypothèse que les SWNT se comportent comme des *templates* pour les chaînes de polymère, ce qui augmente localement l'ordre structural du polymère [37,43,44].

I.3.b. Etude par spectroscopie de micro-PL: effet du recuit sur la structure du P3HT

Nous venons de montrer par des mesures de diffraction de rayons X comment un traitement thermique de P3HT agit sur sa cristallinité. Cet effet se manifeste aussi sur les propriétés de photoluminescence. En effet, cette technique s'avère ici être un moyen efficace pour suivre l'effet de recuit sur l'organisation des domaines poly-cristallins du P3HT. La figure 4.10 montre les spectres de photoluminescence d'un film du P3HT, issu d'une solution de 10 mg/mL dans le chloroforme et déposé par *drop casting* sur un substrat de verre, mesurés avant et après recuit (250 °C pendant 30 minutes sous vide secondaire) avec une excitation à 488 nm à l'aide du spectromètre Renishaw Invia utilisé en spectroscopie de micro-photoluminescence (μ PL).

La réponse spectrale du film de P3HT avant recuit montre un spectre typique de ce polymère où la structure lamellaire permet le couplage électronique efficace entre les chaînes parallèles et la diminution de la plus faible transition 0-0 dans la série Franck-Condon associée à l'étirement de la vibration C-C menant à une émission importante dans le domaine spectral vers le rouge [25,45,46].

Spano et al. [46,47] ont montré que la faible émission 0-0 du P3HT provient des régions désordonnées du polymère (défauts de torsion, des impuretés chimiques ou des défauts de structure) et qui sont en faible proportion par rapport à l'ordre structural dominant. Ainsi, l'intensité relativement faible de la bande 0-0 (vers 639 nm) pour le P3HT dans nos films est liée à la bonne qualité cristalline d'ensemble de notre polymère formé avec des domaines cristallins relativement larges qui favorisent une délocalisation des charges après excitation.

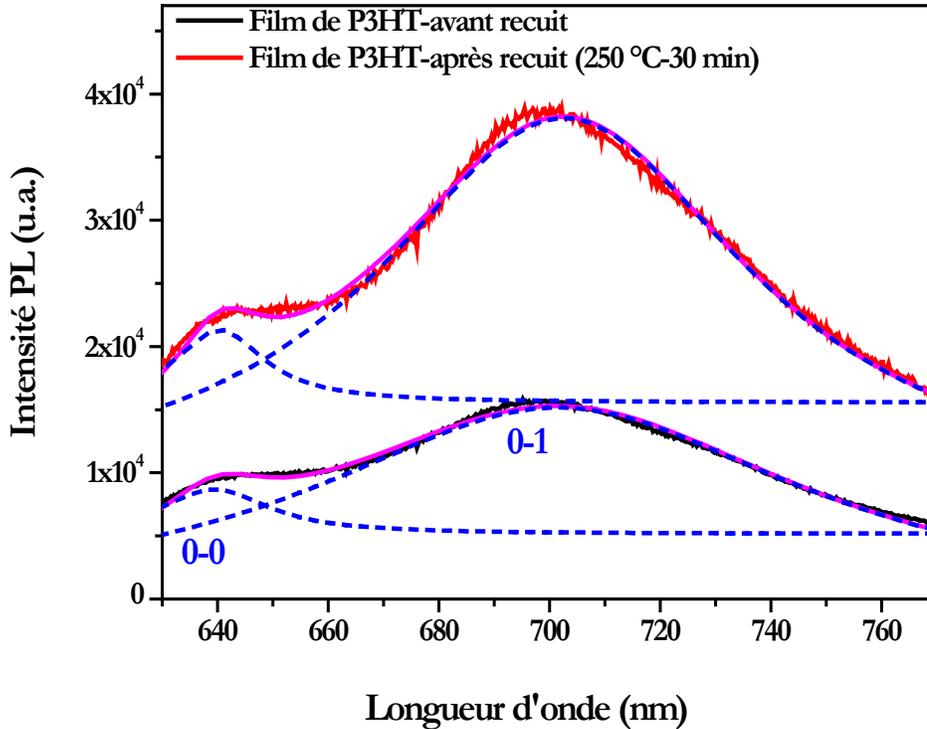


Figure 4.10. Spectres de photoluminescence d'un film de P3HT à 300 K issu d'une solution de 10 mg/mL avant et après recuit à 250 °C pendant 30 minutes sous vide secondaire, mesurés pour une excitation à $\lambda_{exc}=488$ nm, objectif x50 LF fluoré, réseau 300 traits/mm: puissance: 5×10^{-5} mW, temps d'acquisition: 10 s. Les spectres sont décomposés à l'aide des fonctions de Voigt (en bleu) et leurs cumuls sont reportés en rose.

Après le recuit thermique à 250 °C pendant 30 minutes, l'intensité de photoluminescence du P3HT augmente d'environ un facteur 2 par rapport à celle avant recuit mais la position des bandes de PL n'est pas significativement affectée (**tableau 1 de l'Annexe 3**). Cela indique que le traitement thermique induit une amélioration de la cristallinité du P3HT. Cette tendance est en accord avec les mesures d'absorption optique et de DRX qui montrent une nette augmentation de la cristallinité de

P3HT après recuit. De nombreuses équipes ont montré que ce type de traitement thermique provoque une meilleure organisation dans le cas de P3HT seul ainsi que pour les mélanges P3HT-PCBM [48-53]. L'augmentation de l'absorption du P3HT avec l'augmentation du temps de recuit provient du π - π stacking des chaînes du P3HT qui contribue à améliorer l'ordre structural du polymère.

I.3.c. Etude par spectroscopie de micro-PL des nanocomposites P3HT-SWNT

L'évolution des propriétés émissives du P3HT et des nanocomposites P3HT-SWNT a été évaluée et les spectres de photoluminescence des différents échantillons excités à 488 nm sont présentés sur la figure 4.11.

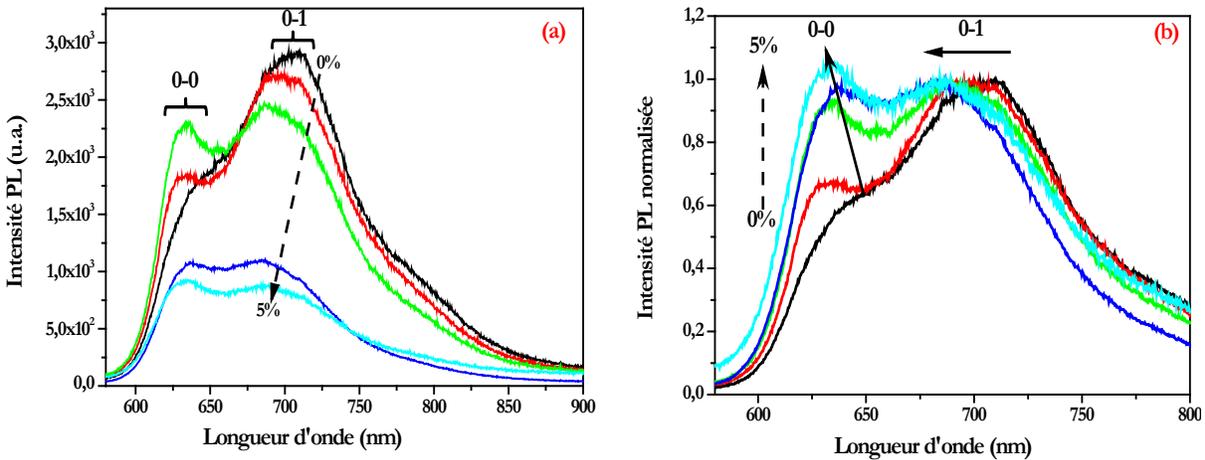


Figure 4.11. (a) Spectres de photoluminescence des nanocomposites P3HT-SWNT en films minces avant recuit à différentes fractions massiques (0, 0,1, 0,5, 2 et 5%) des SWNT à $\lambda_{exc}=488$ nm, objectif x50 LF fluoré, réseau 300 traits/mm: puissance: 5×10^{-5} mW, temps d'acquisition: 10 s. (b) Les mêmes spectres normalisés sur la seconde bande d'émission (bande 0-1).

L'émission des différents échantillons est présente et est dominée par une bande assez large constituée principalement de deux bandes vers 630-640 nm et 690-700 nm que l'on peut attribuer aux transitions 0-0 et 0-1 du P3HT ou encore à deux populations de chaînes ayant des longueurs de conjugaison différentes (valeurs des positions et largeurs à mi-hauteur en **Annexe 3**, déduites des décompositions). On s'aperçoit alors que la photoluminescence dans les matériaux nanocomposites provient toujours du P3HT. En outre, les spectres PL non normalisés des nanocomposites présentés sur la figure 4.11(a) montrent que l'ajout progressif des SWNT provoque une extinction entre le P3HT pur et le nanocomposite à 5% de SWNT. Cette diminution d'intensité de photoluminescence

peut être attribuée à la recombinaison non radiative des excitons photogénérés dans le P3HT lorsque ceux-ci migrent et se dés excitent non radiativement avec les SWNT qui favorisent la séparation des charges. L'augmentation de la concentration en SWNT dans un composite homogène diminue d'autant la distance moyenne de migration des excitons, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de recombinaison non radiative. Ce comportement a été mis en évidence pour de nombreux nanocomposites polymère conjugué-SWNT [54]. Il a également été observé dans les nanocomposites P3HT-PCBM [55].

La figure 4.11(b) permet de mettre en évidence deux autres effets notables : - une forte augmentation de l'intensité relative de la bande 0-0 par rapport à la bande 0-1 au fur et à mesure que la concentration massique des SWNT augmente (valeurs de l'intensité de chaque bande après décomposition reportées en **Annexe 3**) ; - un léger décalage vers le bleu des deux bandes 0-0 et 0-1 lorsque la concentration massique des SWNT augmente (Figure 4.13). Le rapport d'intensité I_{0-0}/I_{0-1} de la bande de photoluminescence 0-0 par rapport à la bande 0-1 calculé pour les différents échantillons est illustré sur la figure 4.12. Il augmente de 0,58 à 1,13 lorsque x passe de 0% à 5%. D'après la littérature, ces deux effets suggèrent un désordre qui augmente lorsque la concentration des SWNT augmente. Ceci peut paraître en contradiction avec les résultats des études précédentes (absorption optique, DRX) où il a été montré que l'ajout des SWNT provoque une augmentation de la taille des cristallites lorsque x est inférieur ou égal à 2%. Pour expliquer cela, il convient de rappeler que la diffraction de rayons X et l'absorption optique donnent une information moyenne sur le composite à l'échelle de la zone sondée (typiquement 1 cm^2) alors que la PL est particulièrement sensible à la résonance de chaînes π -conjuguées avec la longueur d'onde d'excitation dans la zone sondée (environ $10 \text{ }\mu\text{m}^2$). Ici, la longueur d'onde excitatrice de 488 nm permet d'exciter préférentiellement les segments conjugués plutôt courts. Les excitons ainsi créés tendent à migrer pour se dés exciter sur des segments conjugués plus longs car cela est énergétiquement favorable. Cette migration est favorisée lorsque le polymère est bien ordonné. Mais en présence de défauts ponctuels ou de centres de recombinaison comme les SWNT, cette migration est interrompue au profit de la dissociation non-radiative principalement. Ainsi, les résultats obtenus par les diverses études peuvent être analysés de manière cohérente.

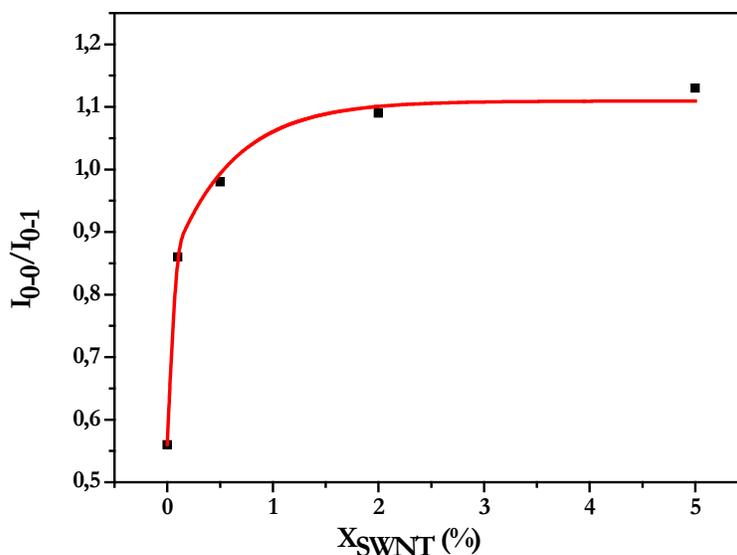


Figure 4.12. Evolution du rapport d'intensité I_{0-0}/I_{0-1} à $\lambda_{\text{exc}}=488$ nm des nanocomposites P3HT-SWNT en fonction de la fraction massique des SWNT.

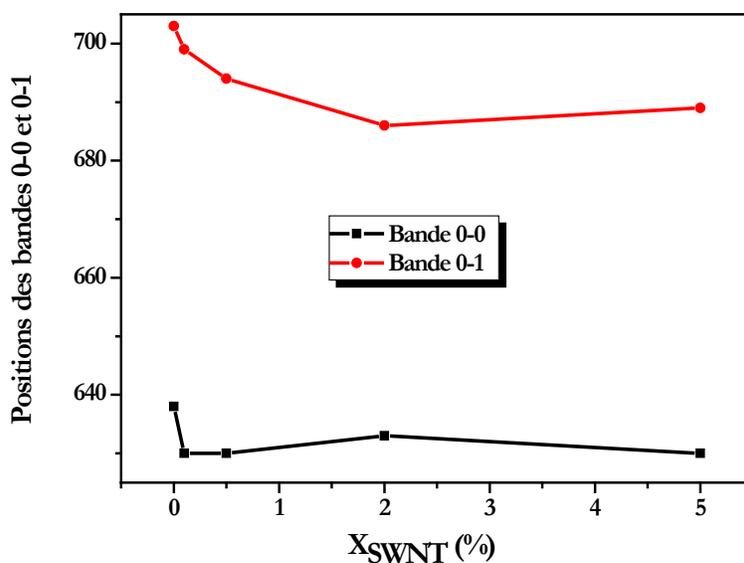


Figure 4.13. Positions des bandes 0-0 et 0-1 en fonction de la fraction massique des SWNT obtenues par décomposition des spectres PL des nanocomposites P3HT-SWNT (Tableau 2 de l'annexe 3).

I.4. Discussion des résultats sur les films

D'après les études précédentes, nous avons constaté que le P3HT est un bon polymère pour l'individualisation des SWNT. Ce phénomène a été prouvé maintes fois pour les nanocomposites à base des polymères π -conjugués et les nanotubes de carbone. En effet, certains polymères facilitent de manière très marquante la dispersion des SWNT en solution par l'enroulement ou le « *wrapping* » des chaînes autour des tubes. O'Connell et al. sont les premiers qui suggèrent que l'enroulement des polymères autour des tubes est le modèle le plus probable en milieu aqueux en tenant compte de la structure d'un fagot [56]. Ceci a été confirmé pour le P3HT par des caractérisations expérimentales par AFM et STM sur nanotube individualisé enrobé de chaînes de polymère [57]. Les chaînes de P3HT ont tendance à s'organiser sous forme de gaines enveloppant le tube avec un angle de 48° ($\pm 4^\circ$) par rapport à son axe, comme montré sur la figure 4.14:

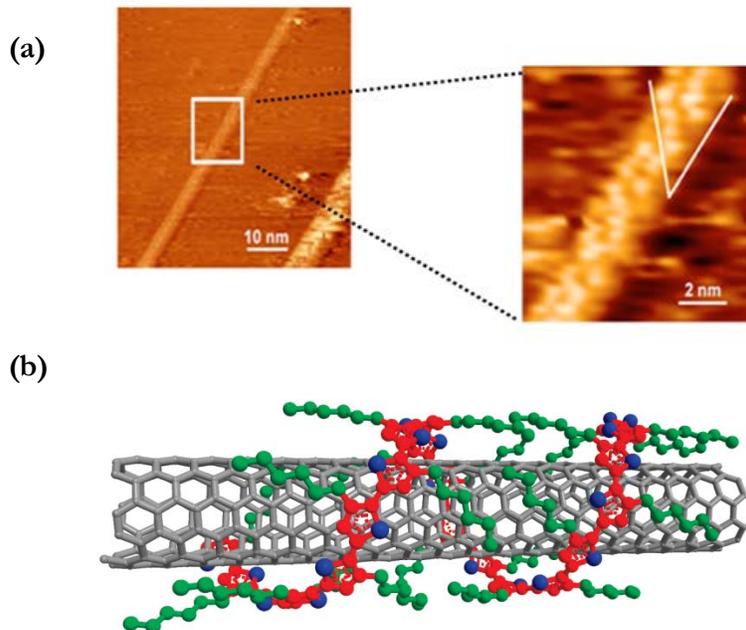


Figure 4.14. (a) Image STM d'un nanotube de carbone de diamètre d'environ 1,4 nm enveloppé par une chaîne de P3HT avec un angle de 48° par rapport à l'axe longitudinal du nanotube. Un agrandissement de la zone encadrée est présenté [57]. (b) Représentation schématique d'une chaîne de P3HT enroulée autour d'un tube (6,5) avec un angle de 48° [45,58]; les atomes de carbone de la chaîne carbonique du P3HT, des chaînes alkyles et de nanotube de carbone apparaissent en rouge, vert et gris, respectivement, les atomes de soufre sont en bleu.

En outre, d'autres études réalisées par Guilianini et al. [37], Torben Schüttfort et al. [45,58] et Geng et al. [59] ont confirmé les observations de Goh et al. [57]. Par exemple, Torben Schüttfort et al. supposent que la capacité de P3HT d'isoler complètement les SWNT permet de construire une nouvelle structure nanohybride hautement ordonnée consistante en des chaînes de P3HT enveloppant les SWNT. Leurs mesures spectroscopiques ont montré que les SWNT servent comme germes pour les chaînes de polymère. Il en résulte la formation de nanocristaux de P3HT allant jusqu'à 10 nm de haut au contact des chaînes enroulés autour des SWNT. Cette nouvelle morphologie engendre un transfert d'énergie très efficace entre les chaînes enroulées de P3HT et les SWNT. A la vue de ces travaux, il est raisonnable de proposer que le mélange des SWNT avec le polymère dans un bon solvant favorise la séparation des fagots et/ou l'insertion de chaînes de P3HT entre les SWNT d'un fagot. Ces structures hybrides de longueur de l'ordre du micromètre (celle des SWNT) favorisent et orientent la formation de cristallites de P3HT de plus grande taille lors du séchage. On peut ainsi distinguer deux types de chaînes de P3HT: celles au contact des SWNT qui présente un fort enroulement et donc une possible modification de la structure électronique, celles (très majoritaires) qui sont pilotées par l'auto-organisation du P3HT et qui vont bénéficier de la super-structuration induite par les nano-hybrides à base de SWNT. Bien qu'incomplet, ce modèle permet d'expliquer les signatures mesurées par les diverses techniques présentées dans cette partie.

II. Etude des nanofibres de P3HT

Cette étude est motivée par l'opportunité de maîtriser l'orientation des chaînes de P3HT et, à terme, des nanotubes de carbone et ainsi d'obtenir des comportements photophysiques originaux. Dans cette partie, la méthode d'élaboration des nanofibres de P3HT ainsi que leurs caractérisations morphologiques et chimiques sont présentées.

II.1. Elaboration des nanofibres par la méthode *melt-assisted*

L'élaboration des nanofils de P3HT requiert tout d'abord l'accès à une voie de synthèse efficace pour nos matériaux. En effet, nous avons tenté d'élaborer des nanofils de P3HT par une stratégie *template* assistée par solvant (chloroforme) dans des membranes d'alumine. En pratique, une goutte de la solution de P3HT (10 mg/mL) est déposée directement sur une membrane d'alumine. Cette méthode avait été validée au laboratoire pour des polymères conjugués en solution tels que le précurseur du PPV, le polyfluorène (PFO) et le poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophène) (F8T2) lors

de deux précédentes thèses [7,9]. En effet le caractère mouillant du solvant avec la membrane permet la pénétration de la solution au sein des nanopores. Cependant, malgré une étude paramétrique des concentrations et volumes utilisés, les caractérisations effectuées par microscopie électronique à balayage, spectroscopies Raman et de photoluminescence ont montré que l'obtention des nanofibres de P3HT par cette stratégie s'est avérée impossible. Cette étude, non présentée dans ce manuscrit, a montré que l'auto-organisation du P3HT en fibrilles de diamètre quelques nanomètres prévaut y compris à l'intérieur des pores de diamètre 100 à 200 nm, au détriment d'une nanofibre unique occupant l'ensemble du nanopore. Pour atteindre notre objectif d'élaborer des nanofibres (nanofils, nanotubes) à morphologie contrôlée par chaque nanopore, nous avons mis en œuvre une autre procédure d'imprégnation dite « *melt assisted* ». Cette partie se propose de décrire le protocole de nanostructuration développé.

- **Description du protocole.** Avant d'entreprendre ces travaux, il convient de noter que peu d'exemples de synthèse efficace de nanostructures de P3HT existaient dans la littérature. L'élaboration des nanofibres du P3HT a été effectuée dans des membranes d'alumine nanoporeuses commerciales (voir chapitre 1) par une stratégie *template* assistée par traitement thermique dans un four sous vide à 250 °C, sachant que le P3HT devient liquide vers 230 °C. Cette stratégie avait été utilisée par O'Brien et al. pour élaborer des nanofils de P3HT [1]. Le procédé de mise en forme développé pendant ma thèse comporte plusieurs étapes décrites schématiquement dans la figure 4.15.

Comme protocole de synthèse, nous commençons par déposer par *drop-casting* un volume de 80 µL de la solution du P3HT à 10 mg/mL dans le chloroforme (CHCl₃) sur une lame de verre sous forme sphérique. La préparation des films était effectuée en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon). Après séchage, on obtient une couche sphérique de matière avec une épaisseur de l'ordre de 4-6 µm qu'on souhaite la détacher du support en verre et la déposer sur la surface de la membrane d'alumine. Pour ce faire, on a plongé le support en verre dans un récipient contenant du méthanol (MeOH) placé dans un bain ultrason. En soumettant le récipient à un traitement ultrason pendant quelques secondes, le film de P3HT est détaché en maintenant sa forme sphérique solide.

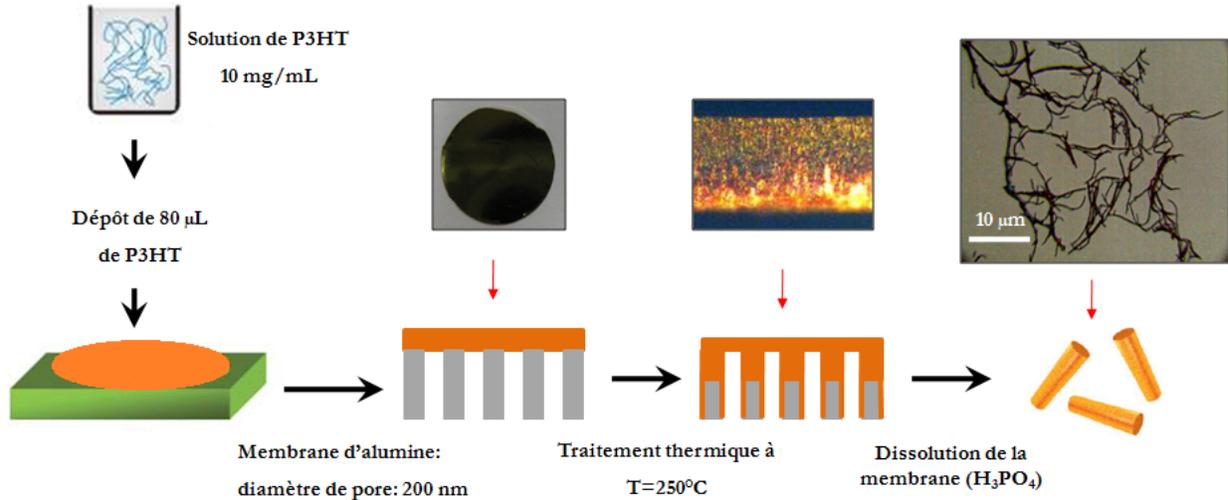


Figure 4.15. Protocole de synthèse des nanostructures de P3HT par la méthode « *melt-assisted* » en utilisant des membranes d'alumine: P3HT ■, membrane d'alumine ■ et lame de verre ■. Image du film (diamètre : 1 cm) prise par un appareil photo ; images de microscopie optique d'une section de la membrane d'alumine imprégnée et des nanofibres après élimination de la membrane.

Le traitement thermique constitue la seconde étape de la synthèse. En effet, le film détaché est déposé sur une membrane d'alumine et mis dans un creuset d'alumine, lui-même placé à l'intérieur d'un four sous vide à l'abri de la lumière. La température du four est portée à 250 °C pendant 30 minutes. La température de consigne est atteinte en approximativement 14 minutes. Sous l'effet de température le polymère diffuse à l'intérieur des pores de l'alumine. Un refroidissement très lent (2 °C/minute) jusqu'au retour à température ambiante permet la solidification du polymère au sein des pores et par suite la formation des réseaux de fils ou des tubes du P3HT.

- **Evolution morphologique des nanostructures résultantes.** Concernant la formation des films de P3HT, elle est gouvernée par 2 paramètres agissant sur la viscosité de la solution : la concentration du P3HT et le volume de solution déposée sur la lame de verre. En ce qui concerne la concentration du P3HT, le choix de mettre en place une solution concentrée à 10 mg/mL est fondé sur les données chimiques publiées [43] ainsi que sur les résultats d'essais pour de plus faibles concentrations et qui n'ont pas permis la formation satisfaisante de films du P3HT. Basé sur les résultats de ces essais, on peut confirmer que la solution à 10 mg/mL est assez concentrée pour fabriquer des films épais et rigides.

Les films ainsi obtenus sont mis au contact avec la membrane d'alumine. La qualité de ce contact, c'est-à-dire la proximité du film avec la surface de la membrane, est une condition *sine qua non* à la formation des nanofibres. En effet, la pénétration du polymère par capillarité dans les nanopores ne peut intervenir que si le polymère est en contact avec l'alumine. Lors du traitement thermique sous vide secondaire, selon l'épaisseur du film de P3HT, le polymère diffuse à l'intérieur des pores et une partie du film peut subsister à la surface.

- Elimination de la membrane d'alumine. Comme montré sur la figure 4.15, la dernière étape de notre procédé est la dissolution de la membrane d'alumine. En effet, nous avons besoin, entre autres, de caractériser les nanofibres isolées. La membrane d'alumine est éliminée par attaque chimique à l'acide phosphorique concentré (25%). Pour cela, on dépose un morceau de la membrane sur un substrat de silicium (Si) et on le laisse tremper dans un bain contenant de l'acide phosphorique (H_3PO_4) pendant 12 heures. Après, l'échantillon est rincé plusieurs fois à l'eau distillée de manière successive pendant une heure pour se débarrasser des résidus de l'alumine. Après rinçage, l'échantillon qui se présente sous forme d'un grand paquet des nanofibres attachées à un film de surface est placé dans une solution de H_2O et soumis à une étape de sonication, dans une cuve à ultrasons, pour séparer les nanofibres du film de surface. Ceci est réalisé en quelques secondes pour limiter la rupture des nanofibres. Une première observation à l'œil nu de la solution, après sonication, permet de distinguer une nuée de nanofibres en suspension dans l'eau, des paquets de nanostructures et des nanostructures attachées au film de surface. Pour des études ultérieures sur nanofibres isolées, une goutte de la dispersion des nanostructures est déposée sur un substrat de silicium. Comme illustré sur la figure 4.15, une observation via un microscope optique permet de valider l'efficacité de la méthode de synthèse et dispersion adoptée dans ce travail.

II.2. Etude morphologique et chimique des nanofibres de P3HT

II.2.a. Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Suite à l'élimination de l'alumine, on dépose par *drop-casting* une goutte ($\sim 10 \mu L$) de la solution contenant des nanofils libérés de P3HT sur un substrat de silicium. Une fois le solvant évaporé, l'échantillon est métallisé par une très fine couche de platine et fixé sur un plot de laiton. Les observations MEB ont été effectuées par un microscope JEOL, JSM-7600 F opérant à 5 kV.

L'examen des clichés MEB sur la figure 4.16 montre que les nanostructures de P3HT synthétisées ont bien une morphologie fibrillaire avec un diamètre de l'ordre de 200 nm conforme au diamètre

des nanopores. L'observation de l'extrémité inférieure (insert de figure 4.16(b)) montre une structure tubulaire avec une épaisseur de paroi d'environ 50 nm. Il n'est pas possible par cette technique de conclure sur le maintien de cette structure tubulaire sur toute la longueur des nanofibres. On peut remarquer également que ces nanofibres se présentent majoritairement sous forme de paquets de tailles variées. Cette agrégation des nanofibres en fagots intervient lors de l'étape de dissolution de l'alumine. L'étape de dispersion par sonication permet de partiellement briser et disperser ces fagots mais elle conduit également à la rupture des nanofibres, que l'on souhaite éviter.

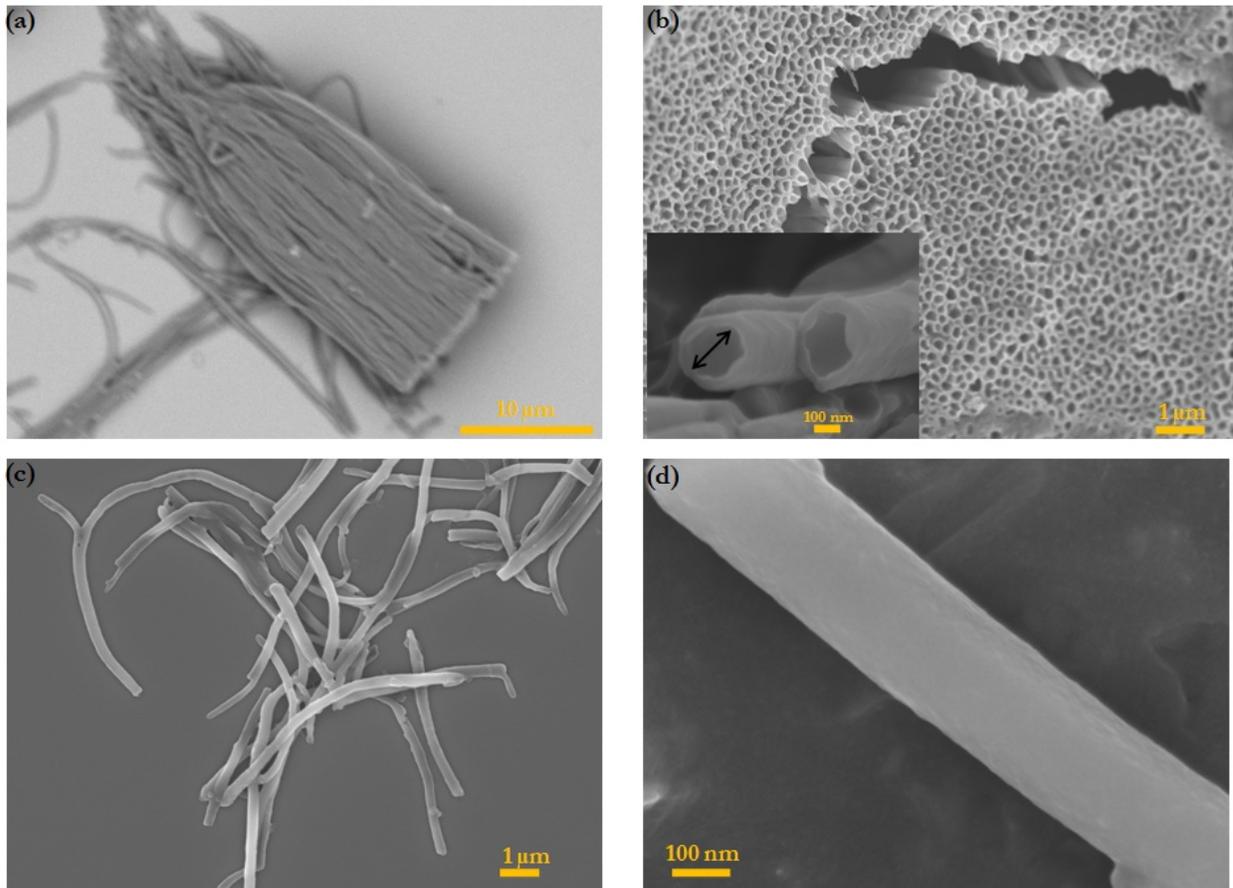


Figure 4.16. Clichés MEB des nanostructures de P3HT. Clichés (a) et (b) de deux paquets de nanofibres de P3HT. Encart : grandissement d'une partie du paquet. Cliché (c) : nanofibres de P3HT dispersées sur substrat de silicium. Cliché (d) : vue à très fort grossissement d'une nanofibre isolée.

Une microanalyse chimique par énergie dispersive de rayons X (EDX) associée au MEB a été effectuée pour confirmer la présence de P3HT et la dissolution totale de l'alumine, qui peut être source de confusion dans l'analyse des images. Des mesures d'analyse chimique réalisées sur un tapis

de nanotubes et un nanotube isolé de P3HT sont présentées sur la figure 4.17. Les spectres EDX montrent la présence très majoritaire de soufre (2,3 eV) et de carbone (0,3 eV), signature de la présence du P3HT. La présence de silicium provient du substrat de silicium utilisé pour déposer les nanofibres du P3HT. En outre, on remarque la présence de l'oxygène (O) vers 0,5 eV et le phosphore (P) vers 2 eV mais en faible quantité. Ces éléments proviennent vraisemblablement de l'attaque chimique par H_3PO_4 . Enfin, l'absence de la raie caractéristique de l'aluminium vers 1,5 eV dans les spectres EDX prouve la dissolution totale de l'alumine et que les nanofibres observées sont bien de P3HT.

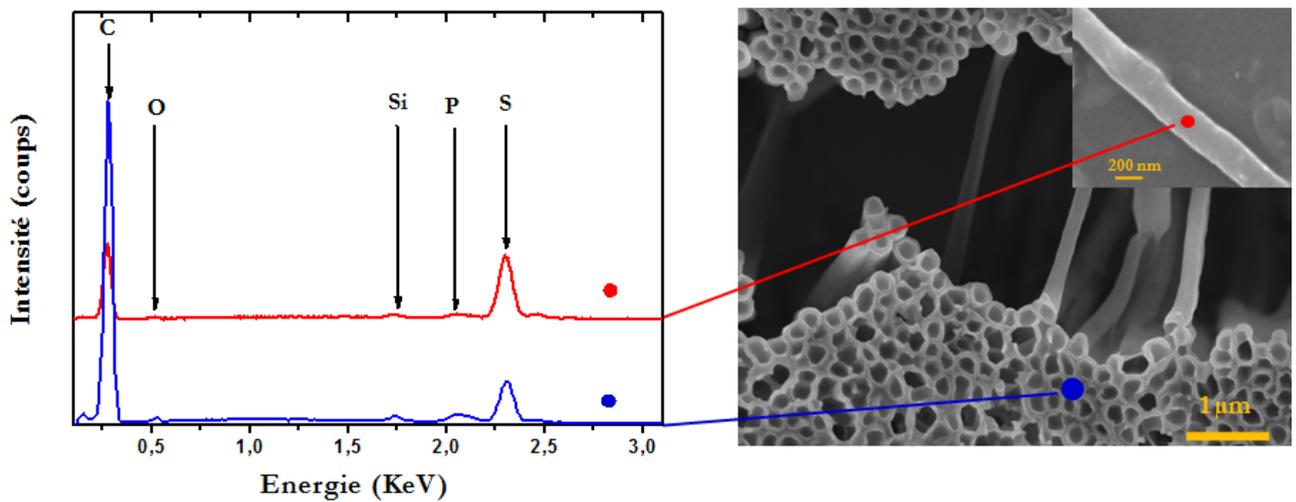


Figure 4.17. Spectres EDX réalisés sur un paquet de nanotubes de P3HT (bleu) et un tube isolé (rouge) sur un substrat de silicium. Les cercles colorés sur les clichés MEB à droite représentent approximativement l'aire sondée.

II.2.b. Caractérisation par microscopie électronique à transmission

Les observations et les analyses en MET exigent une préparation préalable qui consiste à déposer une goutte de la solution contenant les nanofibres isolées de P3HT sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane poreuse de carbone. L'échantillon est prêt lorsque l'eau s'est évaporée, ne laissant que le dépôt de matière dispersé sur la membrane carbonée. Ces échantillons sont d'abord observés via un microscope optique pour bien localiser les nanofibres sur la grille. Ensuite, les zones préalablement identifiées ont été examinées à l'aide d'un microscope électronique à transmission Hitachi HF 2000 opérant à 100 kV. Les études ont été réalisées à température ambiante ou à l'aide

d'un porte échantillon cryogénique refroidi à 100 K afin de limiter la détérioration des nanostructures sous le faisceau électronique.

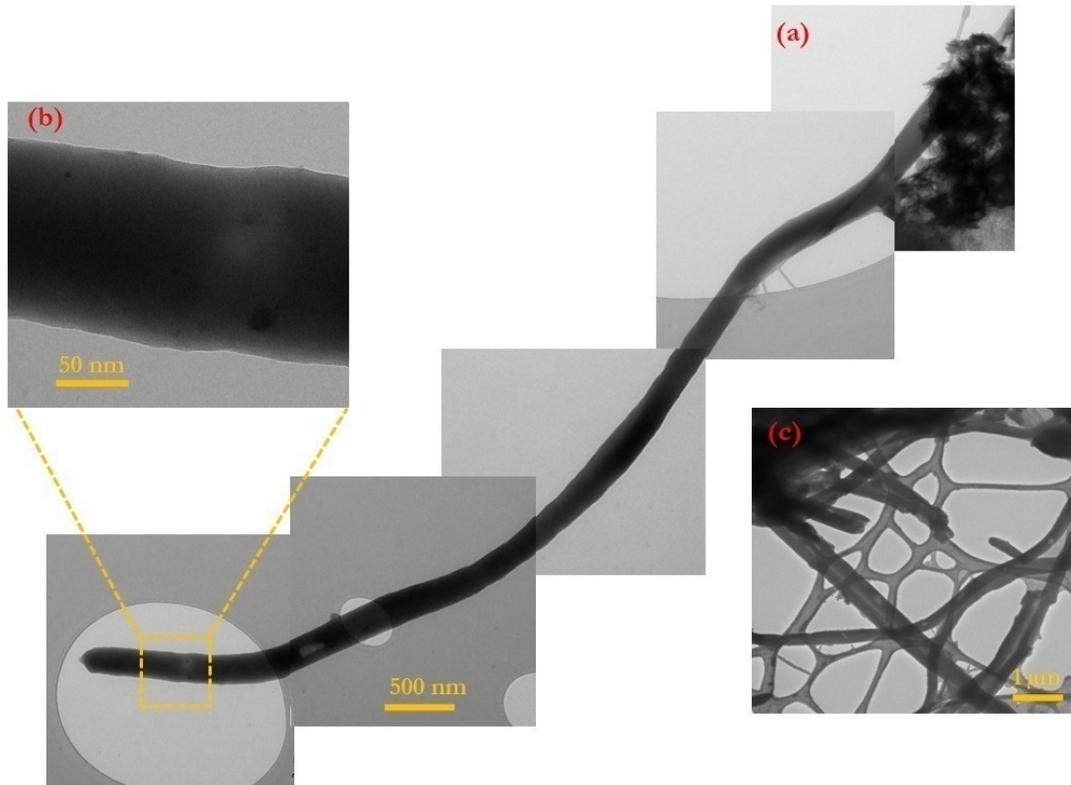


Figure 4.18. (a) Collection de cinq clichés MET d'une nanofibre isolée de P3HT de diamètre \sim 200-250 nm, (b) agrandissement sur une partie de (a). (c) Autre cliché MET de nanofibres isolées et agglomérées. Les clichés MET en (a) et (b) ont été obtenus à température ambiante et (c) par cryo-MET à 100 K.

La figure 4.18 présente des clichés MET à grand grandissement d'une nanofibre isolée ainsi qu'un agglomérat de nanostructures de P3HT. Les deux images (a) et (b) présentent une nanofibre isolée de P3HT qui semble être remplie car aucun contraste n'apparaît au bord et sur les parois de la nanofibre. Les clichés MET permettent de mesurer des diamètres externes des nanofibres isolées de 200 à 250 nm, ce qui est cohérent avec les analyses déjà faites par MEB.

La morphologie tubulaire observée à l'extrémité des nanofibres par les analyses MEB est très difficile à observer au MET. La figure 4.19 présente des images MET obtenues d'une nanofibre de P3HT présentant une extrémité tubulaire (entourée par un cercle bleu sur l'image à droite) et dont il est difficile d'évaluer l'épaisseur de paroi, inférieure ici à 50 nm. Toutefois, le fait de voir la grille

support par transparence à travers une nanofibre de diamètre 200 nm n'est possible dans ces conditions que si la fibre est creuse. Cette observation permet de conclure indirectement sur la formation de nanotubes de P3HT, sans qu'il soit possible de généraliser cette observation à l'ensemble des nanofibres.

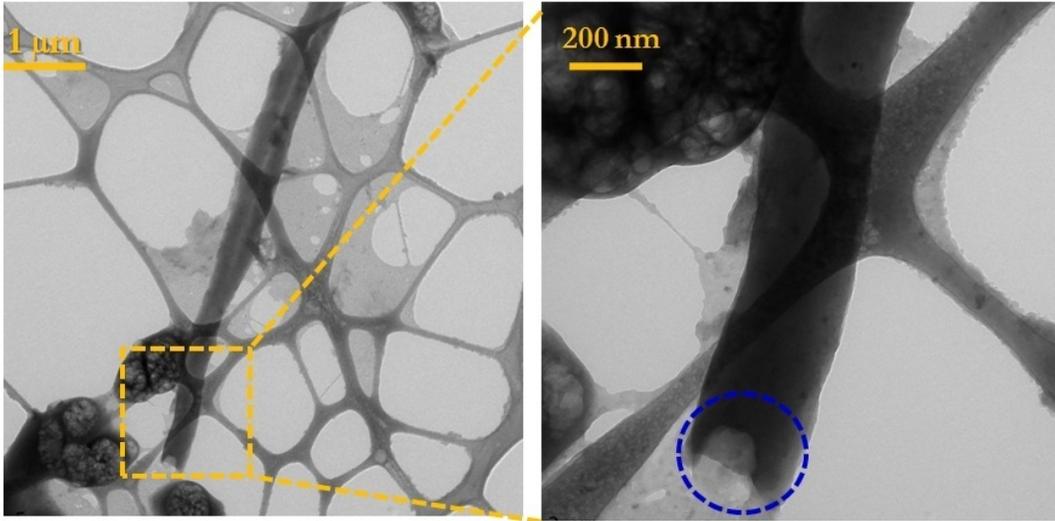


Figure 4.19. Clichés MET d'une nanofibre isolée du P3HT. Les clichés MET ont été obtenus à par cryo-MET à 100 K.

II.3. Effets de nanoconfinement du P3HT dans les pores d'alumine

II.3.a. Etude de la pénétration du P3HT dans les pores

Pour une bonne compréhension de certains résultats présentés ultérieurement, cette partie est consacrée à l'étude des nanostructures de P3HT à l'intérieur des pores de l'alumine par micro-spectrométrie Raman et micro-photoluminescence (micro-PL). Ces études ont été réalisées afin de valider la pénétration du P3HT, la profondeur correspondante, et évaluer la répartition de matière au sein des pores de l'alumine. En effet, les conditions de synthèse (dissolution de l'alumine et dispersion des nanofibres par sonication) peuvent affecter les longueurs des nanostructures élaborées d'où l'importance de mettre en évidence la quantité de matière directement dans les pores. Les mesures ont été menées au moyen d'un micro-spectromètre Raman Renishaw in Via muni d'un laser de longueur d'onde 785 nm (objectif x50) et équipé d'une platine motorisée et d'un microscope. L'excitation à 785 nm permet d'être hors résonance et de limiter la contribution de la fluorescence de P3HT ($2500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) qui peut masquer l'effet Raman, beaucoup moins probable. Les spectres

Raman ont été mesurés avec un temps d'acquisition de 10 secondes et une puissance maximale de 5×10^{-5} mW pour ne pas perturber l'échantillon et le dégrader sous faisceau laser focalisé.

Le principe des mesures, schématisé sur la figure 4.20(a), consiste à analyser différents endroits sur une zone de la tranche clivée de la membrane telle que la face d'imprégnation (film de surface), la face opposée et la tranche de l'échantillon. Il n'a pas été possible d'utiliser une cartographie automatique car la coupe observée n'est pas parfaitement plane, ce qui affecte la mise au point et donc l'intensité mesurée. Pour y remédier, quarante spectres ont été enregistrés le long de 80 μm de la zone étudiée, espacés de 2 μm . Les positions sondées sont indiquées sur la tranche de la membrane en encart de la figure 4.20(b). L'évolution de la quantité de P3HT nanostructurée à l'intérieur des pores a alors été déterminée à partir de la mesure des intensités des bandes caractéristiques du P3HT en Raman et photoluminescence dans les quarante spectres enregistrés le long de la zone balayée.

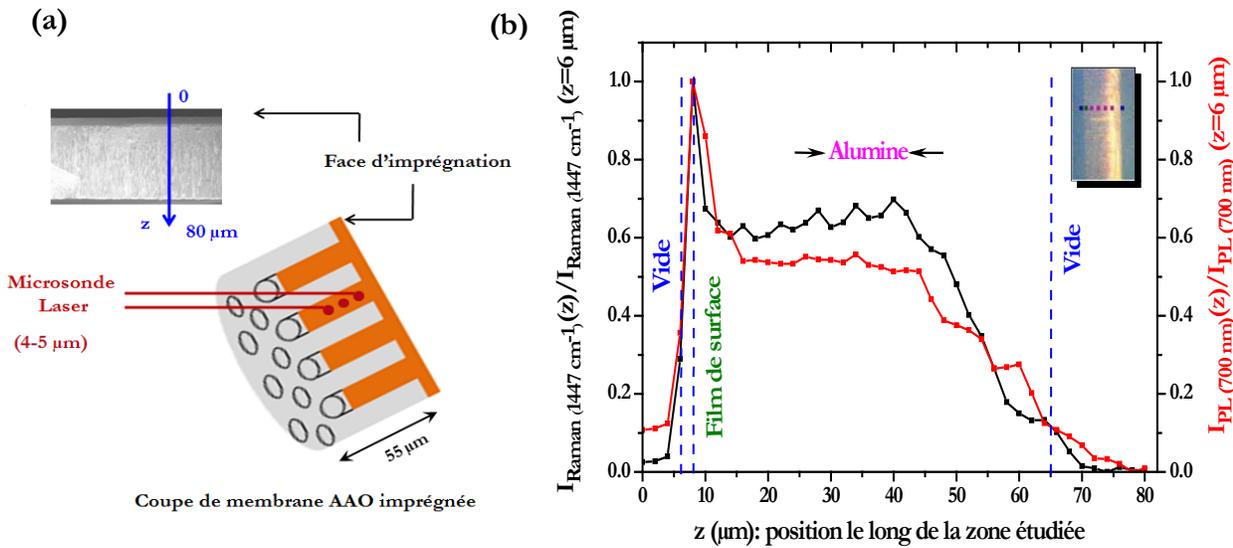


Figure 4.20. (a) Schéma de principe des mesures par micro-Raman et micro-PL avec microsonde laser sur une tranche de la membrane imprégnée avec de P3HT. (b) Profils d'intensités (normalisée par l'intensité mesurée pour le film à la surface) mesurées par micro-Raman ($\lambda_{\text{exc}}=785$ nm, objectif x50) de la bande $\nu_1=1447$ cm^{-1} caractéristique du P3HT (axe de gauche) et mesurées par micro-PL ($\lambda_{\text{exc}}=488$ nm, objectif x50) du maximum de la bande $\lambda_1=700$ nm de P3HT (axe de droite) en fonction de la position le long de la tranche de la membrane, comme indiqué en insert.

La figure 4.20(b) montre la variation des intensités Raman (1447 cm^{-1}) et photoluminescence (700 nm) normalisées en fonction de la position le long de la zone balayée. Nous avons sélectionné la bande Raman à 1447 cm^{-1} (bande de PL à 700 nm, respectivement) car c'est la bande la plus intense dans le spectre Raman (dans le spectre PL, respectivement) du P3HT. Cette bande Raman à 1447 cm^{-1} est attribuée à l'étirement symétrique C=C du cycle thiophénique et la bande PL à 700 nm est la transition 0-1 du P3HT. Nous pouvons remarquer que les intensités normalisées des deux bandes présentent des profils très similaires le long de la tranche. Au préalable, il convient d'indiquer que la zone d'analyse a une dimension latérale d'environ $4\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre (objectif utilisé x50). Ceci explique que le signal n'est pas nul sur les points de mesure hors de la membrane. Les deux bandes présentent un maximum d'intensité sur la face d'imprégnation. Ceci est dû à la présence d'un film de surface formé lors de l'imprégnation. Cette valeur d'intensité constitue la référence pour 100% de P3HT. En un point de la membrane, le rapport de l'intensité mesurée normalisée à cette intensité pour le film de P3HT permet, en principe, de déterminer directement la proportion de P3HT dans les nanopores. Dans notre cas, on peut constater visuellement l'existence d'une couche mince de P3HT sur la face d'imprégnation mais pas sur la face opposée de la membrane. En effet, comme déjà évoqué, la méthode que l'on a adapté pour nanostructurer notre polymère (*melt-assisted*) consiste à déposer un film de P3HT d'épaisseur d'environ 4 à $6\text{ }\mu\text{m}$ sur la surface de la membrane ce qui fait qu'après imprégnation de polymère à l'intérieur des pores par traitement thermique, un film de plus faible épaisseur ($\sim 2\text{ }\mu\text{m}$) reste alors présent. Sur la moitié de la membrane côté imprégnation (de 10 à environ $40\text{ }\mu\text{m}$) le rapport d'intensité des deux signaux est assez stable autour de 0,65 pour la bande Raman et autour de 0,55 pour la bande de photoluminescence. Au-delà, le rapport d'intensité diminue progressivement pour atteindre finalement une valeur normalisée de 0,1 sur la face opposée de la membrane. Cette forte baisse d'intensité peut être attribuée à une diminution progressive de la quantité de matière dans la seconde moitié de la membrane. Au-delà de cette évolution qualitative, il est possible d'évaluer quantitativement la proportion de P3HT dans les nanopores. Sachant que le film de P3HT à la surface a une épaisseur d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$, on peut considérer que la sonde pour le signal de référence a excité quasi-exclusivement du P3HT (pas d'air). Ainsi, une perte d'intensité de moitié est attendue pour les mesures dans la membrane car l'alumine occupe environ 50% du volume. Ainsi, si le P3HT occupe pleinement les nanopores, un rapport de 0,5 est attendu et effectivement mesuré pour la photoluminescence. Ceci permet de supposer que les nanofibres formées dans cette première moitié de membranes sont pleines : il s'agit donc de nanofils. En revanche, le rapport d'intensité diminue progressivement, ce qui indique que les cavités ne sont que

partiellement remplies. Sachant que les morphologies observées sont cylindriques, on peut conclure que les nanofils deviennent des nanotubes dans la seconde moitié, dont l'épaisseur de paroi diminue progressivement.

II.3.b. Analyse structurale par DRX

Une étude de diffraction de rayons X a été menée pour qualifier la structure du polymère dans les pores d'alumine après traitement thermique et discuter l'effet du nanoconfinement sur l'organisation semi-cristalline du P3HT. La figure 4.21 décrit schématiquement la géométrie de mesure. Nous avons placé une membrane d'alumine imprégnée avec un film de P3HT par traitement thermique à 250 °C pendant 30 minutes sur un support de verre, face imprégnation (face 1) contre le support pour éviter autant que possible la détection du film de surface et détecter principalement le P3HT confiné dans les pores. La création d'une référence est très utile pour une analyse comparative. Par conséquent, nous avons analysé une membrane d'alumine non imprégnée, déposée sur une lame de verre.

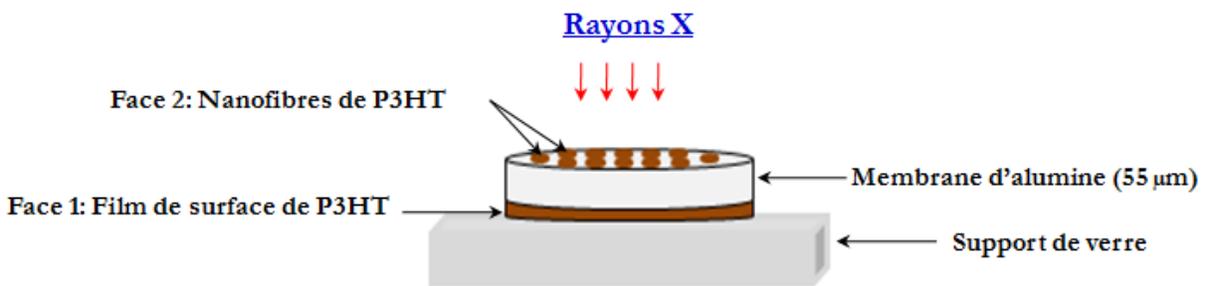


Figure 4.21. Représentation schématique du dispositif expérimental en configuration de Bragg - Brentano.

Nous avons analysé un film du P3HT déposé à partir d'une solution de P3HT de 10 mg/mL et chauffé à 250 °C pendant 30 minutes ainsi qu'une membrane d'alumine imprégnée de P3HT sur sa face opposée (face 2). Cette orientation de la membrane a été motivée par la volonté de minimiser dans le signal détecté la contribution du film restant à la surface de la membrane après l'imprégnation (face 1). Les diagrammes de DRX des échantillons analysés en géométrie de Bragg-Brentano (permettant de mesurer des périodicités de plans parallèles au plan de l'échantillon) sont illustrés sur la figure 4.22.

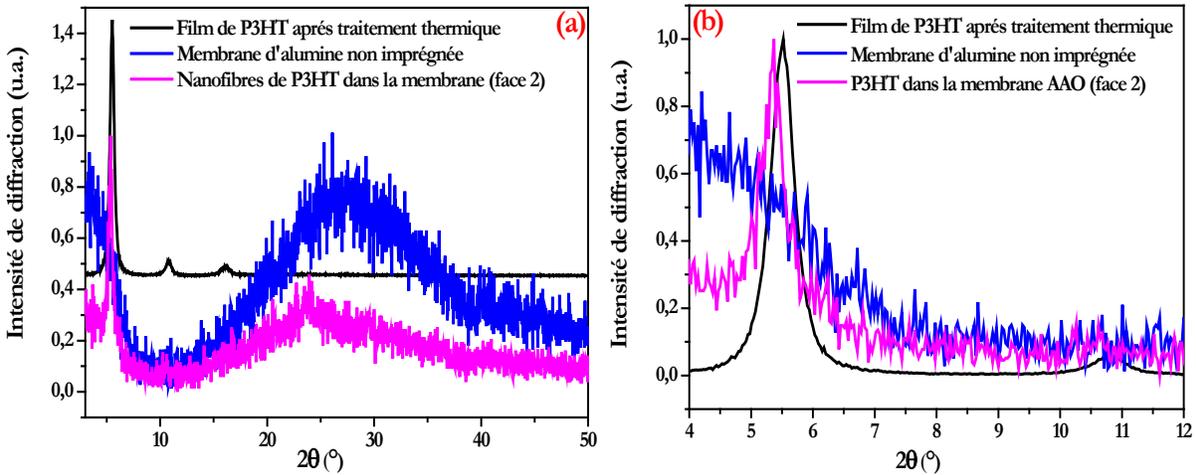


Figure 4.22. (a) Diagrammes de diffraction de rayons X d'un film de P3HT après un traitement thermique à 250 °C pendant 30 minutes (noir), d'une membrane d'alumine non imprégnée (bleu), et du réseau de nanofibres de P3HT dans les pores de l'alumine. (b) Focus sur les petits angles.

Le diagramme DRX du film de P3HT chauffé à 250 °C pendant 30 minutes (spectre noir) montre 3 pics à 5,52°, 10,83° et 16,14°. Comme déjà discuté dans la section I.2.b, ces pics sont caractéristiques de la première, deuxième et troisième réflexion (h00) avec $h=1, 2, 3$, respectivement. Ils présentent un petit décalage vers les faibles angles 2θ par rapport à ceux du même film de P3HT avant traitement thermique situés à 5,67°, 10,92° et 16,41° (figure 4.2). Le diagramme DRX des nanofibres de P3HT dans la membrane d'alumine présente un pic principal à $2\theta= 5,37^\circ$ et un pic large aux grands angles vers 23-24°. Ce pic large ressemble à celui provenant de la membrane d'alumine mais dont l'intensité maximale est vers 27-28°. Il est donc raisonnable de considérer que le diagramme mesuré pour les membranes remplies avec le P3HT comporte deux contributions : celle de l'alumine anodisée qui se superpose à celle du P3HT. Pour le P3HT, ce pic à 23,6° est attribué au plan (010) ou (001) qui correspond à la configuration « Face-on » ou « Vertical » représentées schématiquement sur la figure 4.3, selon l'axe b ou c ($b= c= 0,38$ nm) [18]. Le pic le plus intense correspond aux plans (100) pour une orientation « Edge-on » selon la direction de type « axe a » du schéma de la figure 4.3. Par comparaison entre le diagramme DRX mesuré sur le film de P3HT et celui sur des nanofibres du P3HT dans la membrane d'alumine, on note que les pics d'ordre 2 et 3 selon la direction (100) ne sont pas visibles. Une première explication à cela serait une moins bonne organisation cristalline. Or, on constate que le pic le plus intense présente une largeur à mi-hauteur $\Delta(2\theta_{100})= 0,30^\circ$ correspondant à des domaines cristallins de dimension caractéristique ~ 26 nm plus

élevée que celle dans le film ($\Delta(2\theta_{100}) = 0,46^\circ$, $L \sim 17$ nm). L'affinement de ce pic lorsqu'on passe du film aux nanofibres suggère donc une amélioration de la cristallinité de P3HT. Toutefois, l'absence des pics de diffraction d'ordre 2 et 3 pour le réseau de nanofibres semble contradictoire avec cette amélioration cristalline. Cette contradiction apparente demeure non expliquée mais il est possible que la différence de morphologie, film continu de P3HT d'une part, réseau de nanofibres de P3HT dans une matrice d'alumine d'autre part, puisse expliquer cette contradiction apparente. En résumé, cette étude suggère que le confinement du P3HT conduit à l'apparition d'une phase orientée selon l'axe b ou l'axe c, en plus de la phase orientée selon l'axe a. Il n'est hélas pas possible de préciser si ces 2 phases coexistent au sein d'une même nanofibre, éventuellement dans deux parties différentes (partie nanofil et partie nanotube par exemple), si on les trouve dans des nanofibres distinctes ou encore si la phase orientée selon l'axe a provient exclusivement du film à la surface inférieure de la membrane. L'étude par spectroscopie Raman présentée plus loin va permettre de préciser certains aspects de l'organisation de P3HT confiné dans les nanopores.

II.3.c. Détermination de l'orientation des chaînes de P3HT par diffusion Raman polarisée

Nous avons procédé à une étude plus approfondie des nanofibres de P3HT incluses dans les pores de l'alumine ou dispersées sur un substrat de silicium au moyen des spectroscopies de diffusion Raman polarisée (FT-Raman 1064 nm) et de micro-photoluminescence (μ PL) polarisée afin de mieux appréhender l'orientation des chaînes du P3HT au sein des nanofibres. En effet, le confinement des chaînes de P3HT dans les pores de diamètre ~ 200 nm peut engendrer un arrangement spécifique de ces chaînes, et donc affecter leurs propriétés photophysiques. En pratique, on a commencé cette partie par une étude en diffusion Raman et μ PL polarisées sur le benzène liquide qui est un matériau non orienté (isotrope), comme échantillon de référence, pour bien identifier les différentes polarisations et estimer les facteurs correctifs liés à l'instrument. Cette étude présentée dans l'annexe 4, a montré qu'il n'y a pas de facteur correctif lié à l'instrument pour le FT-Raman ni pour le Renishaw (μ PL) lorsqu'on utilise une excitation à 488 nm. Par conséquent, tout effet de polarisation mesuré pourra être attribué à notre échantillon.

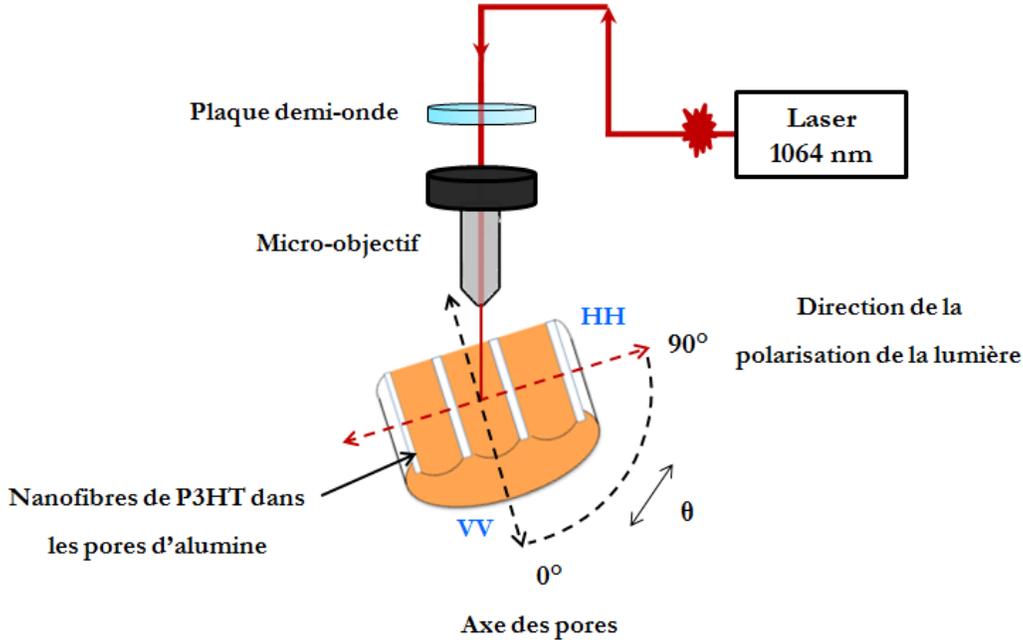


Figure 4.23. Représentation schématique du dispositif expérimental de l'étude par spectroscopie de diffusion FT-Raman en lumière polarisée sur des nanofibres du P3HT via une section de la membrane d'alumine. L'angle θ est l'angle mesuré entre la direction de la polarisation de la lumière et l'axe des pores.

La configuration des mesures en FT-Raman polarisé est schématisée sur la figure 4.23. En pratique, l'échantillon a été monté sur un plateau tournant pour enregistrer les spectres Raman à des angles θ variables entre la direction de polarisation de la lumière et les axes de pores. La figure 4.24(a) montre les spectres Raman polarisés des nanofibres du P3HT au sein des nanopores en fonction de l'angle θ entre 0° et 360° par pas de 30° suivant la polarisation verticale en entrée et sortie (notée VV) et la polarisation horizontale en entrée et sortie (notée HH). La configuration verticale (resp. horizontale) correspond donc à une polarisation parallèle (resp. orthogonale) à l'axe des pores et un angle $\theta = 0^\circ$ (resp. 90°). L'excitation est effectuée à $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$ et l'étude effectuée avec un objectif (x10). La puissance de 400 mW est optimale car le rapport signal/bruit est bon et l'on n'observe pas de dégradation de l'échantillon. La figure 4.24(b) précise la position de mesures sur une tranche imprégnée par le P3HT (point rose) et la polarisation du faisceau incident. Le rapport d'intensité I_{VV}/I_{HH} de la bande C=C du P3HT située à 1447 cm^{-1} en fonction de l'angle θ est représenté dans un diagramme polaire sur la figure 4.24(c).

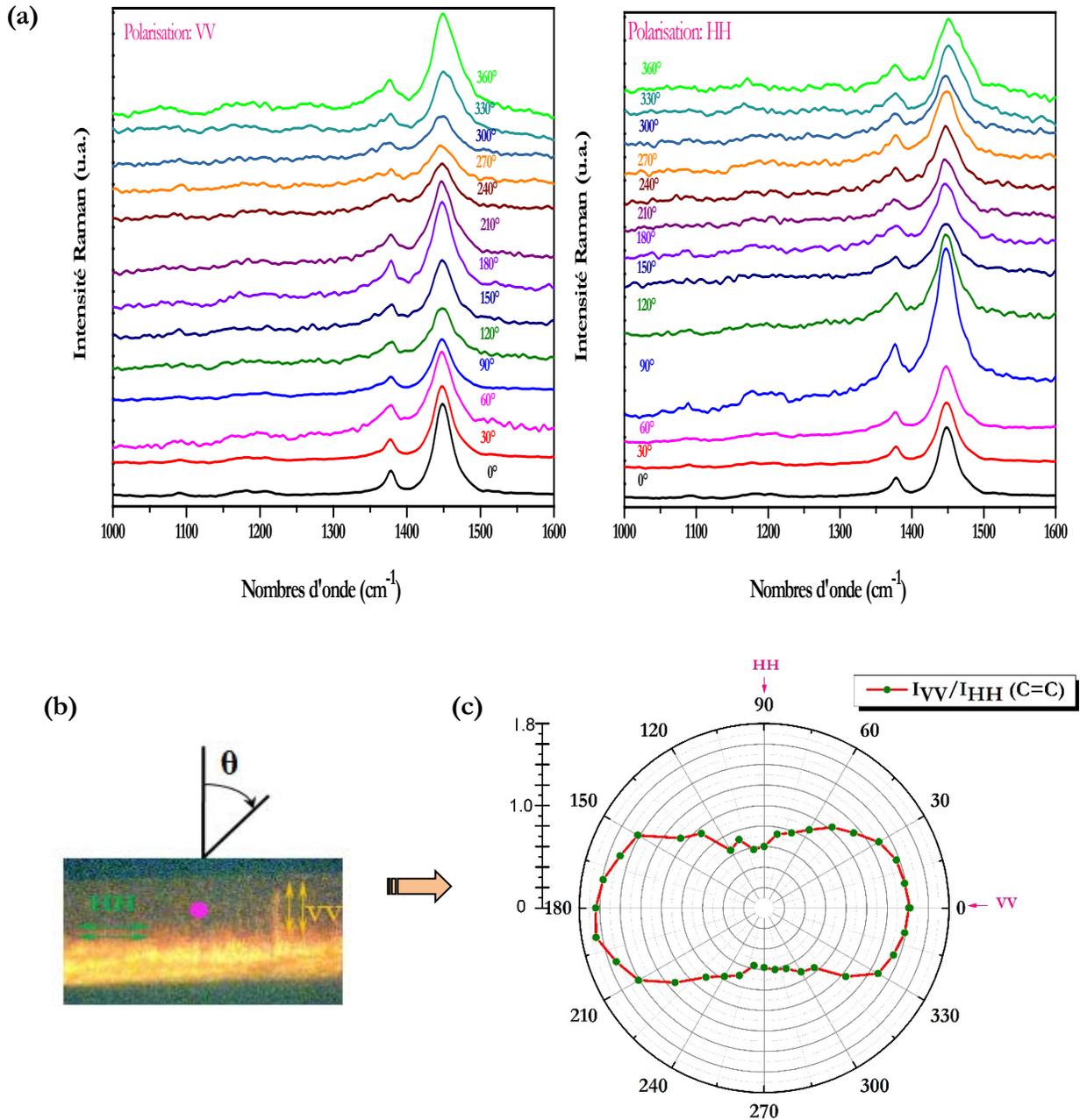


Figure 4.24. (a) Spectres de diffusion Raman polarisée suivant la polarisation VV (à gauche) et HH (à droite) en fonction de l'angle θ mesuré entre la direction de la polarisation de la lumière et l'axe des pores ($\lambda_{\text{exc}}=1064 \text{ nm}$, objectif x10, puissance 400 mW). (b) Image au microscopie optique de la section de la membrane. Les spectres ont été mesurés à la position indiquée par le point rose. (c) Diagramme polaire montrant le rapport d'intensité I_{VV}/I_{HH} de la bande à 1447 cm^{-1} attribuée à l'étirement C=C du cycle thiophène du P3HT en fonction de l'angle θ repéré par rapport à la normale à la membrane.

Une forte anisotropie de l'intensité de la bande C=C est observée sur les spectres Raman polarisés en variant l'angle θ . En effet, l'intensité de cette bande est maximale pour une direction de polarisation parallèle à l'axe des pores (0° , 180° et 360° en configuration VV, 90° et 270° en configuration HH). En l'absence de facteur correctif lié au dispositif expérimental (voir Annexe 4), l'analyse quantitative peut être effectuée directement par mesure sur ces spectres. Etant donné que l'intensité de cette bande à 1447 cm^{-1} est maximale lorsque la polarisation de la lumière est selon l'axe du squelette π -conjugué, l'évolution angulaire de ces intensités nous indique que les chaînes de P3HT s'orientent préférentiellement de manière parallèle à l'axe des nanopores, c'est-à-dire selon l'axe des nanofibres. Plus précisément, le rapport d'intensité I_{VV}/I_{HH} atteint 1,4-1,6 pour les polarisations parallèles l'axe des nanofibres, rapport environ 2,5 fois supérieur au cas d'une polarisation orthogonale ($I_{VV}/I_{HH} \approx 0,6$). Ce résultat est discuté en lien avec l'étude structurale un peu plus loin pour proposer une vision cohérente des effets de confinement sur l'organisation du P3HT.

II.3.d. Etude par spectroscopie de PL stationnaire

L'objectif est de mettre en évidence une éventuelle modification spectrale de la photoluminescence lorsque le P3HT est confiné sous forme de nanofibres. Les observations MEB discutées précédemment ont montré qu'un film subsiste à la surface de la membrane lors de l'imprégnation par le P3HT. Afin de pouvoir distinguer la contribution de la PL de ce film de surface par rapport au signal de PL des nanofibres de P3HT dans les pores, des cartographies de photoluminescence (excitation: 300-490 nm; émission: 550-900 nm), présentées sur la figure 4.25, ont été mesurées. Ces cartographies ont été obtenues sur un film de P3HT issu d'une solution de 10 mg/mL et une membrane d'alumine non imprégnée, chauffés tous les deux à 250°C pendant 30 minutes ainsi que des nanofibres de P3HT dans une membrane d'alumine sur ses deux faces (face d'imprégnation de P3HT et face opposée). Les deux échantillons dont les cartographies sont présentées en (a) et (b) ont subi un traitement thermique à 250°C pendant 30 minutes pour conserver les mêmes conditions expérimentales que la membrane imprégnée. Pour le film, on constate que l'émission est maximale entre 675 et 725 nm (de 680 à 740 nm pour le P3HT confiné dans l'alumine, respectivement) pour une excitation maximale située entre 310 et 400 nm (310 et 430 nm, respectivement). Ainsi, le confinement du P3HT ne modifie que faiblement l'intensité du signal de photoluminescence et sa réponse à une excitation.

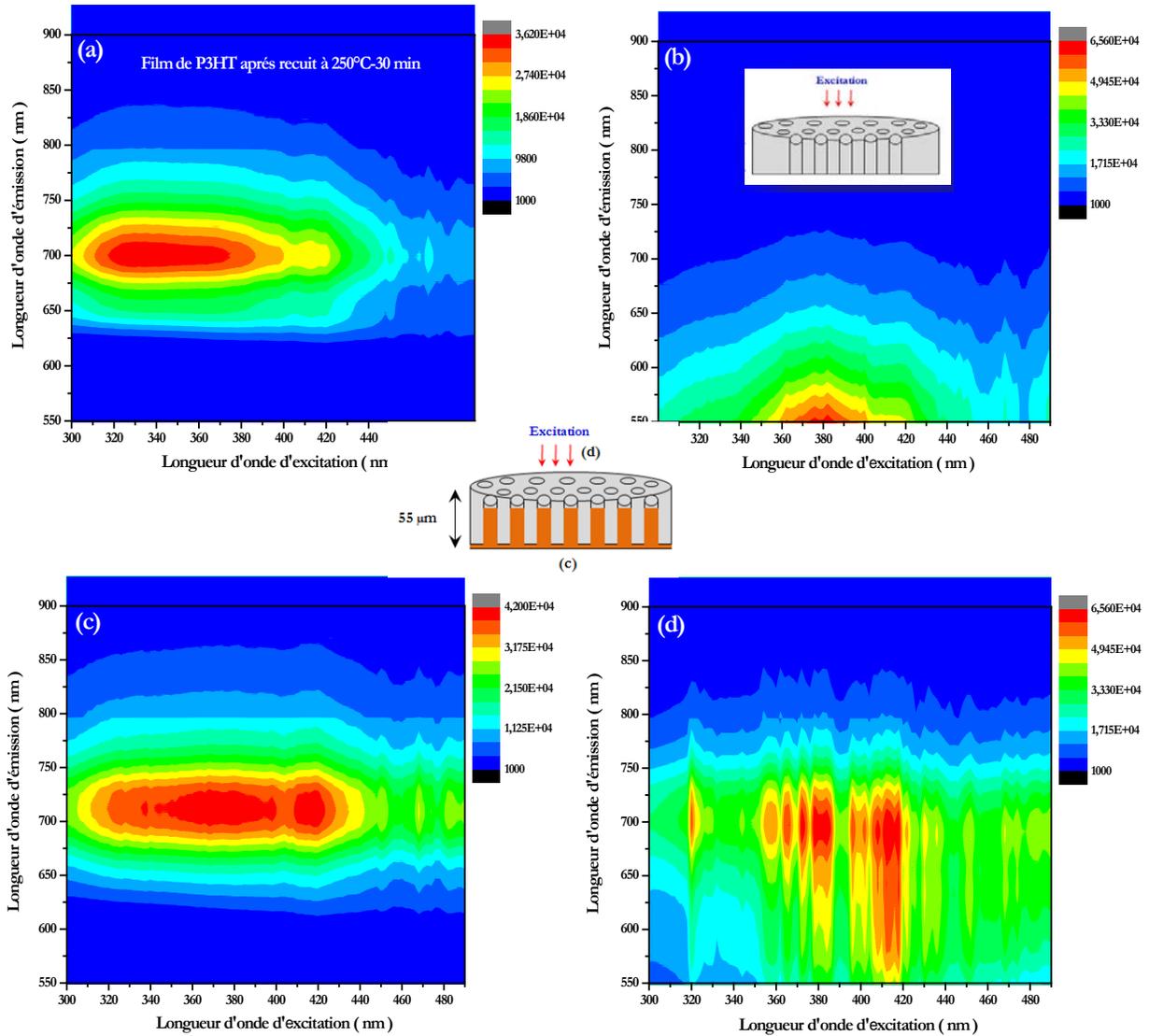


Figure 4.25. Cartographies de photoluminescence (PL): **(a)** d'un film de P3HT préparé à partir d'une solution de 10 mg/mL puis chauffé à 250 °C pendant 30 minutes, **(b)** d'une membrane d'alumine non imprégnée chauffée à 250 °C pendant 30 minutes, et d'une membrane d'alumine après imprégnation avec du P3HT sur ses deux faces: **(c)** face d'imprégnation et **(d)** face opposée.

La figure 4.26 présente les spectres de photoluminescence stationnaire obtenus à une longueur d'onde d'excitation de 416 nm pour les différents échantillons étudiés ci-dessus. Pour le film de P3HT, on observe deux bandes principales localisées à 643 et 703 nm. Pour le spectre mesuré en excitant le film placé sur la face d'imprégnation, les deux bandes sont localisées à 660 et 708 nm (valeurs déduites des décompositions reportées dans le **tableau 3 de l'Annexe 3**). L'allure

globale est peu affectée. On remarque que la bande à 660 nm n'est pas bien distincte et apparaît plutôt comme un épaulement de la bande la plus intense à 708 nm. Ainsi, il existe un décalage vers le rouge de la luminescence ainsi qu'un abaissement de l'intensité de la bande à 643 nm par rapport à celle de la bande localisée à 703 nm. Sachant que la bande à 643 nm est une signature du désordre dans les chaînes du P3HT, sa perte d'intensité relative et ce décalage peuvent être attribué à une structure un peu mieux ordonnée du P3HT sur le film de surface déposé sur la membrane d'alumine que celui sur une lame de verre.

Pour la mesure réalisée sur la face opposée au film (excitation exclusive des nanofibres du P3HT et de l'alumine), le spectre a une allure inhabituelle : il s'étale sur une large gamme entre 550 et 750 nm pour des longueurs d'onde d'excitation entre 320 et 420 nm. Il faut y voir une contribution importante de la PL de l'alumine entre 550 et 600 nm qui est optiquement très active dans cette gamme d'excitation, comme le montre la cartographie (b) de la figure 4.25. C'est pourquoi, pour des mesures plus détaillées présentées ultérieurement, nous choisirons plutôt une excitation à 488 nm nettement moins propice à l'émission de l'alumine.

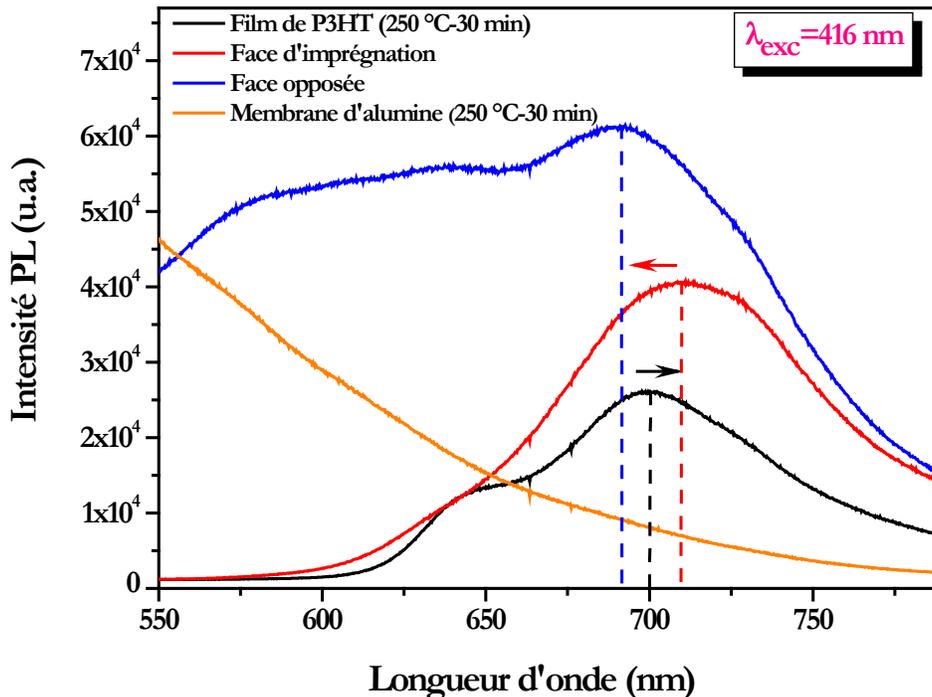


Figure 4.26. Spectres de photoluminescence extraits des cartographies de PL pour $\lambda_{exc} = 416 \text{ nm}$ (largeur de fente 2 nm et temps d'acquisition=1s) mesurés sur un film de P3HT préparé à partir d'une solution de 10 mg/mL et traité thermiquement à 250 °C (noir), sur une membrane d'alumine

non imprégnée chauffée à 250 °C (orange), sur la face d'imprégnation d'une membrane d'alumine (rouge) et sur la face opposée à la face d'imprégnation (bleu).

II.3.e. Etude par micro-PL en lumière polarisée

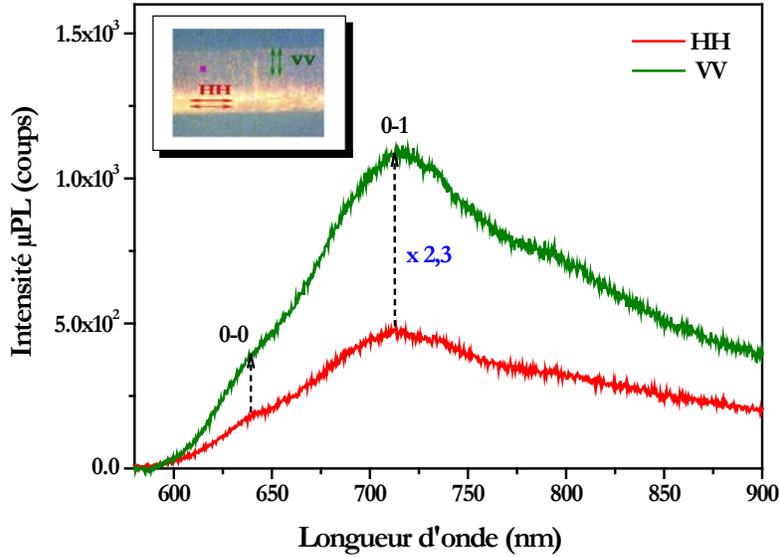


Figure 4.27. Etude de spectroscopie de micro-PL sur des nanofibres de P3HT dans les pores de la membrane d'alumine selon 2 configurations de polarisation en entrée-sortie : VV = parallèle aux nanofibres, HH = perpendiculaire aux nanofibres. ($\lambda_{exc}=488$ nm, objectif x50 LF fluoré, réseau 300 traits/mm: puissance: 5×10^{-5} mW, temps d'acquisition: 20 s)

La figure 4.27 montre les spectres mesurés à l'aide du spectromètre Renishaw Invia utilisé en spectroscopie de micro-photoluminescence (μ PL) polarisée suivant les deux configurations HH et VV sur des nanofibres de P3HT dans les pores de la membrane d'alumine. La direction de la polarisation de la lumière par rapport à l'axe des pores est présentée sur la figure en insert. Pour les deux configurations, le spectre PL des nanofibres du P3HT présente les deux bandes principales localisées à environ 639 et 709 nm. Par comparaison avec le spectre de PL d'un film du P3HT enregistré après recuit avec une excitation à 490 nm (figure 4.10), nous remarquons que la bande 0-0 reste sur la même position, par contre, un léger décalage vers le rouge d'environ 6 nm de la bande 0-1 est observé en passant du film aux nanofibres. Surtout, nous remarquons que l'intensité de PL en configuration VV est environ 2,3 fois plus grande que celle enregistrée suivant la configuration HH. Cela indique que l'émission de PL est fortement anisotrope, avec une direction préférentielle parallèle à l'axe des nanofibres. Deux mécanismes peuvent être avancés pour expliquer cette émission anisotrope. Un premier mécanisme est l'orientation préférentielle des chaînes de P3HT parallèles à

l'axe des nanofibres. Ces chaînes π -conjuguées constituant une chaîne de dipôles, l'émission de photoluminescence par ces dipôles est par conséquent plus favorable selon cette direction [60]. Un second mécanisme est un phénomène de guide d'onde du fait de la géométrie des nanofibres. Ce phénomène a déjà été mis en évidence pour des nanofibres de divers polymères [61,62].

Pour clarifier si l'un des deux mécanismes est prédominant, il conviendrait d'effectuer une étude similaire sur nanofibre dispersée après élimination de l'alumine, ce qui n'a pas été effectué durant ma thèse.

II.4. Discussion des effets de confinement sur le P3HT

Dans cette partie, nous avons montré qu'il était possible de synthétiser des nanofibres de P3HT dans des membranes nanoporeuses d'alumine par la méthode d'imprégnation *melt-assisted*. En effet, le traitement thermique à 250 °C pendant 30 minutes a permis la diffusion du polymère au sein des nanopores. Une cartographie d'une tranche de membrane imprégnée par spectroscopie de diffusion Raman à 1064 nm et micro-PL à 488 nm a montré que le polymère pénètre dans les nanopores jusqu'à la face opposée de la membrane d'alumine. Toutefois, il apparaît que la répartition du P3HT est homogène sur une première moitié de membrane en contact avec le film servant pour l'imprégnation, puis la quantité de P3HT diminue progressivement jusqu'à disparaître sur la face opposée. Sachant que la porosité de la membrane est à peu près constante d'un bout à l'autre, cette analyse quantitative suggère la formation de nanofils (sans canal) sur la première moitié qui se transforme en nanotubes dont l'épaisseur de paroi va en décroissant. Ceci est cohérent avec l'analyse morphologique par MEB qui a montré la présence de nanotubes avec des extrémités tubulaires sur la face opposée à l'imprégnation alors que l'étude par MET suggère plutôt la formation de nanofils. Concernant les nanostructures ainsi formées, il est donc judicieux de parler de nanofibres bi-segmentées nanofil-nanotube.

Les études par diffraction de rayons X et par spectroscopie de diffusion Raman ont permis de mettre en évidence un effet du confinement dans les pores de l'alumine sur l'organisation du P3HT. La comparaison des diagrammes de diffraction du P3HT mesurés sur film et sur nanofibres

dans la matrice d'alumine a montré l'apparition du pic (010) vers 23° suggérant une orientation de tout ou partie du P3HT selon l'axe b une fois confiné. Cette structure a pu être précisée par l'étude de spectroscopie de diffusion Raman polarisée à 1064 nm. Cette étude a montré que le squelette π -conjugué des chaînes de polymère est principalement orienté selon l'axe des nanofibres, contrairement au film de P3HT de départ (figure 4.28). Le confinement produit donc une réorientation du P3HT, non observée par J. Martin et al. [5]. Pourtant, cette réorientation qui se produirait lors du refroidissement peut s'expliquer par l'interaction préférentielle de type « Edge-on » des groupements alkyles avec la surface qui se trouve être la paroi verticale d'alumine dans le cas des nanofibres. Un effet intéressant du nanoconfinement est une émission de photoluminescence anisotrope, maximale lorsque l'excitation est polarisée selon l'axe des nanofibres. Cette anisotropie peut avoir plusieurs origines : - un phénomène de cavité ou de guide d'onde étant donné le facteur de forme supérieur à 100 pour ces nanofibres, - une conséquence de l'orientation préférentielle des segments π -conjugués parallèles à l'axe des pores [18,63].

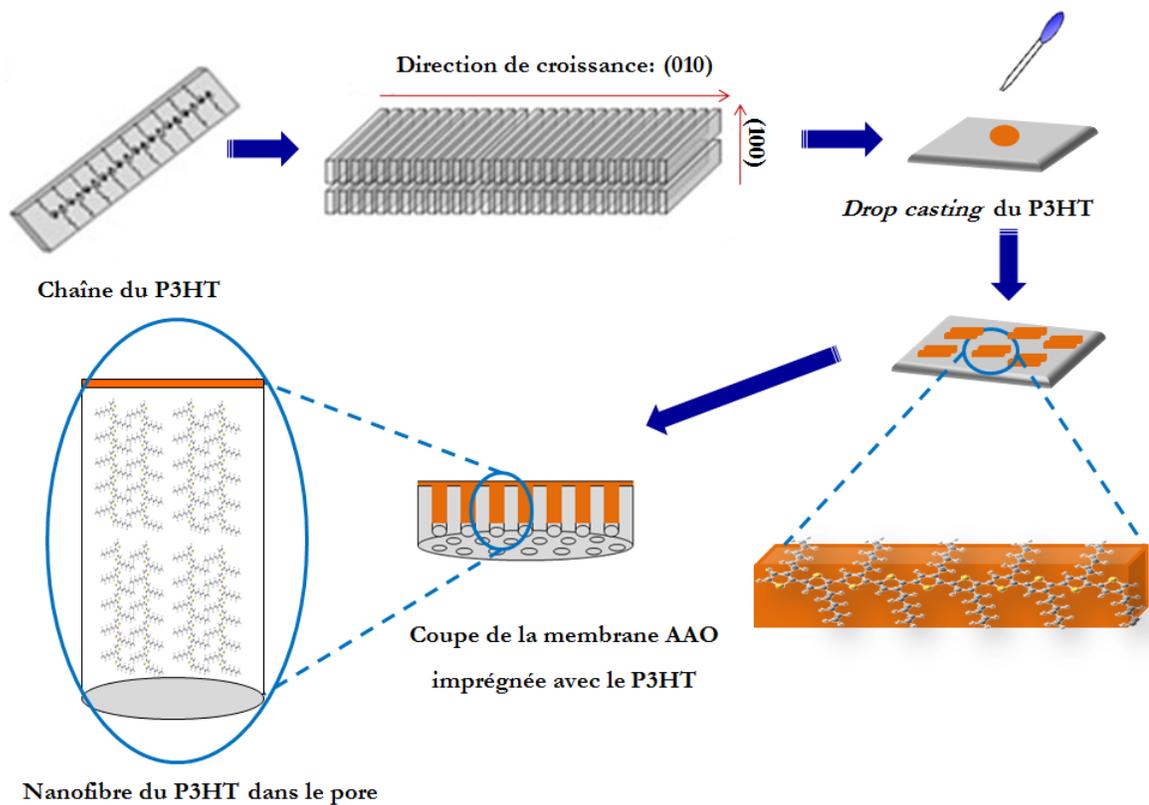


Figure 4.28. Représentation schématique de l'auto-assemblage des chaînes du P3HT en film et dans une nanofibre au sein des pores.

III. Etude des nanofibres composites P3HT-SWNT

L'objectif de cette étude était d'étudier les effets du confinement d'une part sur l'organisation du P3HT (partie précédente II), d'autre part sur l'organisation du P3HT et des nanotubes de carbone dans le composite. Pour cela, des nanofibres de P3HT-SWNT ont été préparées en adoptant la même stratégie que celle développée pour nanostructurer le P3HT seul (traitement thermique sous vide secondaire à 250 °C pendant 30 minutes avec un refroidissement très lent (2 °C/minute) jusqu'au retour à température ambiante dans des membranes d'alumine). Sous l'effet de température le composite diffuse à l'intérieur des pores de l'alumine. La nanostructuration dans les membranes d'alumine poreuse des nanocomposites à différentes concentrations massiques des SWNT (0,1, 0,5, 2 et 5%) a mené à des nanofibres de morphologie similaire à celles des nanofibres du P3HT (~200-250 nm de diamètre et épaisseur de paroi environ 50 nm mesurée sur la face opposée à l'imprégnation). Leur caractérisation par spectroscopie Raman a montré que les SWNT ne peuvent être détectés (présence de la bande G) que dans le cas de la concentration à 5% (étude non présentée ici). Ceci s'explique par un effet de filtration des SWNT par la membrane. Cet effet avait déjà été mis en évidence pour les nanofibres PPV-SWNT par F. Massuyeau [7]. Bien que la stratégie d'imprégnation soit différente (*solvent-assisted versus melt-assisted* ici), la tendance est donc la même. Pour la suite, nous avons donc concentré nos études sur la nanostructuration du P3HT-SWNT (5%), seul nanocomposite à donner une bande G suffisamment intense. Des études approfondies par micro-spectroscopies de diffusion Raman (FT Raman, $\lambda_{exc}=1064$ nm) et de photoluminescence ainsi que de photoluminescence résolue en temps (TRPL) ont été menées sur une tranche imprégnée par ce nanocomposite P3HT-SWNT (5%) afin de montrer la présence de P3HT et des SWNT dans les pores et étudier l'ordre structural dans les nanostructures de P3HT-SWNT.

III.1. Etude de la pénétration du P3HT et des SWNT dans les pores de l'alumine par spectroscopie de diffusion Raman

Une étude a été réalisée sur une tranche de la membrane après imprégnation avec le composite P3HT-SWNT à 5% de SWNT par spectroscopie de diffusion Raman ($\lambda_{exc}=1064$ nm) équipée d'un microscope avec un objectif x10. La puissance laser (=20 mW) et la durée d'acquisition ont été ajustées afin d'éviter la dégradation de l'échantillon. Au-delà de cette puissance, l'échantillon

commence à être modifié sous faisceau laser. La figure 4.29 présente les spectres Raman obtenus sur une zone de la tranche du composite à différentes positions de la sonde laser, comme illustré sur la figure en insert. Les bandes caractéristiques du P3HT et des SWNT sont visibles aux différentes positions de la tranche, ce qui indique que, sous l'effet de la température, notre composite a bien diffusé dans les pores. Les principales bandes des SWNT telles que la bande G, la bande G' et la bande D sont présentes dans les différents spectres et situées respectivement vers 1587, 2550, 1280 cm^{-1} . La baisse d'intensité de ces bandes par un facteur 2 montre que la quantité de SWNT détectée diminue lorsque l'on s'éloigne de la face d'imprégnation. Intéressons-nous aux modes RBM, caractéristiques d'une bonne dispersion des SWNT. Une seule bande apparaît vers 265 cm^{-1} , qui peut être attribuée aux nanotubes de carbone de diamètre 0,83 nm en utilisant la relation de Lefrant et al. [30] (sections I.2.b). Les autres modes RBM identifiées à 174 et 182 cm^{-1} dans le spectre Raman des SWNT en poudre ne sont en revanche pas détectés, ce qui est conforme à l'étude réalisée sur film (Figure 4.8). Pour le P3HT, les bandes C=C et C-C caractéristiques sont aussi présentes et localisées respectivement vers 1447 et 1380 cm^{-1} . Leur intensité, assez faible au voisinage du film de surface, augmente fortement (facteur 5) avant de baisser au-delà de la moitié de la membrane. Ces variations d'intensité caractéristiques du P3HT et des SWNT peuvent s'expliquer en s'aidant là encore de l'étude sur les films composites avec diverses concentrations de SWNT. Ainsi, la concentration de SWNT élevée (5% ou plus) au voisinage de la face d'imprégnation provoque une baisse de l'intensité des modes du P3HT. En pénétrant plus profondément dans la membrane, la concentration en SWNT diminue fortement (<0,5%)

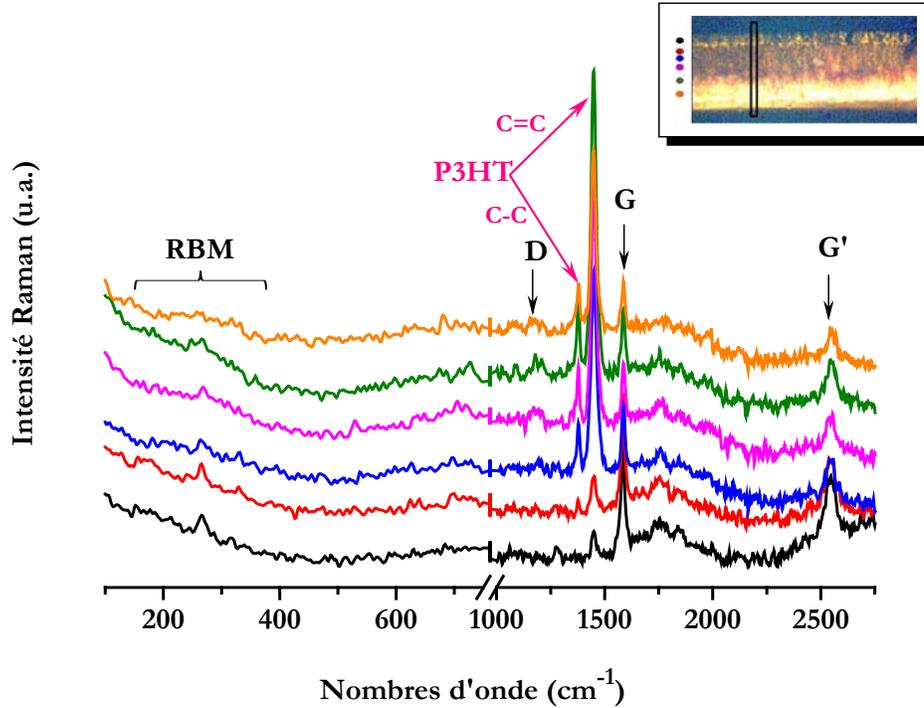


Figure 4.29. Spectres Raman des nanofibres de P3HT pour six positions de la sonde laser ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm) le long des pores comme illustré sur le schéma en insert. L'attribution des bandes Raman est également reportée.

Cette étude nous donne plusieurs indications utiles à la compréhension du mécanisme de formation des nanofibres. L'effet de filtration des SWNT par la membrane est bien confirmé. De plus, en comparant l'évolution du rapport d'intensité $I(1447 \text{ cm}^{-1})/I(1587 \text{ cm}^{-1})$ à travers la membrane avec les valeurs mesurées pour les films composites, on peut estimer que la concentration en nanotubes de carbone est proche de 0,5%, soit une proportion dix fois plus faible que le film de départ.

Il convient maintenant d'identifier l'organisation du polymère et des SWNT dans les nanofibres à l'aide d'une étude par spectroscopie de diffusion Raman en lumière polarisée.

III.2. Etude de l'orientation des chaînes du P3HT et des SWNT après confinement

III.2.a. Effet de traitement thermique sur le film nanocomposite: étude par diffusion Raman

Des observations antérieures par DRX et PL stationnaire sur un film du P3HT avant et après recuit à 250 °C pendant 30 minutes ont montré que le traitement thermique peut jouer un grand rôle dans l'organisation des chaînes du P3HT. Puisque la pénétration du nanocomposite à l'intérieur des pores d'alumine a été menée par traitement thermique et afin de bien étudier l'effet de confinement sur l'orientation des chaînes du P3HT et de SWNT, il nous faut donc tout d'abord mettre en évidence l'effet de recuit sur cette orientation.

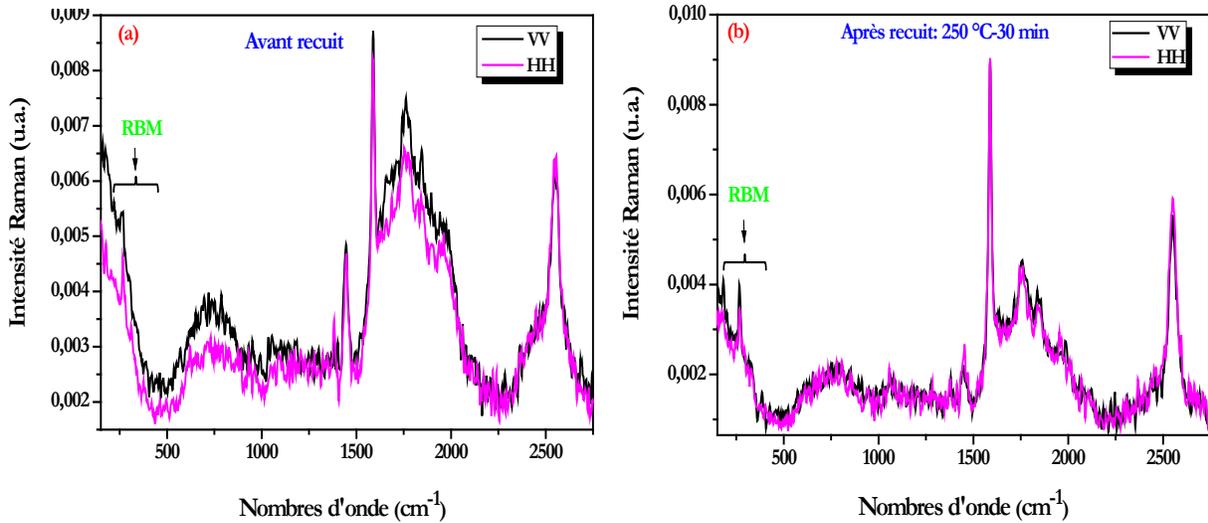


Figure 4.30. Spectres Raman mesurés sur un film de composite P3HT-SWNT à 5% de SWNT (a) avant et (b) après traitement thermique à 250°C pendant 30 minutes suivant les polarisations (VV et HH) à $\lambda_{exc}=1064$ nm.

La figure 4.30 montre les spectres Raman en lumière polarisée enregistrés sur une coupe d'un film de nanocomposite P3HT-SWNT à 5% de SWNT d'épaisseur ~ 4 μm suivant les deux polarisations (VV) et (HH). On a commencé par étudier l'effet de polarisation sur le film puis on a procédé à un traitement thermique à 250 °C pendant 30 minutes sur le même film et on a refait la même étude. Avant recuit, les spectres en polarisation VV et HH montrent la présence des bandes caractéristiques du P3HT et des SWNT. Par contre, ils ne révèlent aucun effet de polarisation sur l'intensité de la bande C=C (1447 cm^{-1}) du P3HT ou la bande G (1589 cm^{-1}) des SWNT. Cela

suggère que le dépôt du nanocomposite sous forme de film ne provoque pas une organisation particulière des chaînes du P3HT ou des SWNT, du moins sur la coupe de ce film. En effet, cette étude ne peut préjuger d'une organisation dans le plan du film. De même, après recuit les spectres ne présentent aucune différence d'intensité de la bande C=C ou la bande G entre les deux polarisations (VV) et (HH), suggérant que le traitement thermique ne favorise aucune orientation privilégiée des chaînes du P3HT ou des SWNT. La seule différence notable est la baisse d'intensité des trois bandes larges de fluorescence provenant des SWNT. Cet effet peut indiquer une certaine agrégation des SWNT ou une certaine séparation des deux phases provoquée par le traitement thermique. Que ce soit avant ou après recuit, on retiendra qu'il n'y a pas d'orientation des chaînes du P3HT ou des SWNT selon la tranche du film, qui est la direction de pénétration du composite dans les nanopores. Ainsi, tout effet d'orientation préférentielle de l'un des constituants détectée sur cette coupe de membrane pourra être attribué au confinement du nanocomposite à l'intérieur des pores.

III.2.b. Etude par diffusion Raman polarisée des nanofibres composite

Une étude en diffusion Raman polarisée, similaire à celle effectuée sur les nanofibres de P3HT dans les pores de l'alumine, a été menée sur une coupe verticale de la membrane imprégnée avec le nanocomposite, c'est-à-dire le long des nanofibres du composite P3HT-SWNT, avec une mesure tous les 15°. Il s'agit d'étudier l'orientation des chaînes du P3HT et les SWNT dans les nanofibres composites. La figure 4.31(a) présente les spectres en Raman polarisé enregistrés sur la position indiquée sur la figure 4.31(b) sur la tranche du nanocomposite P3HT-SWNT en fonction de l'angle θ entre 0° et 360° par pas de 30° suivant la polarisation parallèle (VV) et la polarisation orthogonale (HH) à l'axe des pores, mesures effectuées à $\lambda_{exc}=1064$ nm avec un objectif x10 et une puissance de 20 mW, l'échantillon commençant à se dégrader pour une puissance dix fois supérieure. Les rapports d'intensité I_{VV}/I_{HH} de la bande C=C du P3HT et la bande G des SWNT sont représentés en vert et en bleu, respectivement, dans le diagramme polaire en fonction de l'angle θ repéré par rapport à la normale à la membrane (figure 4.31(c)).

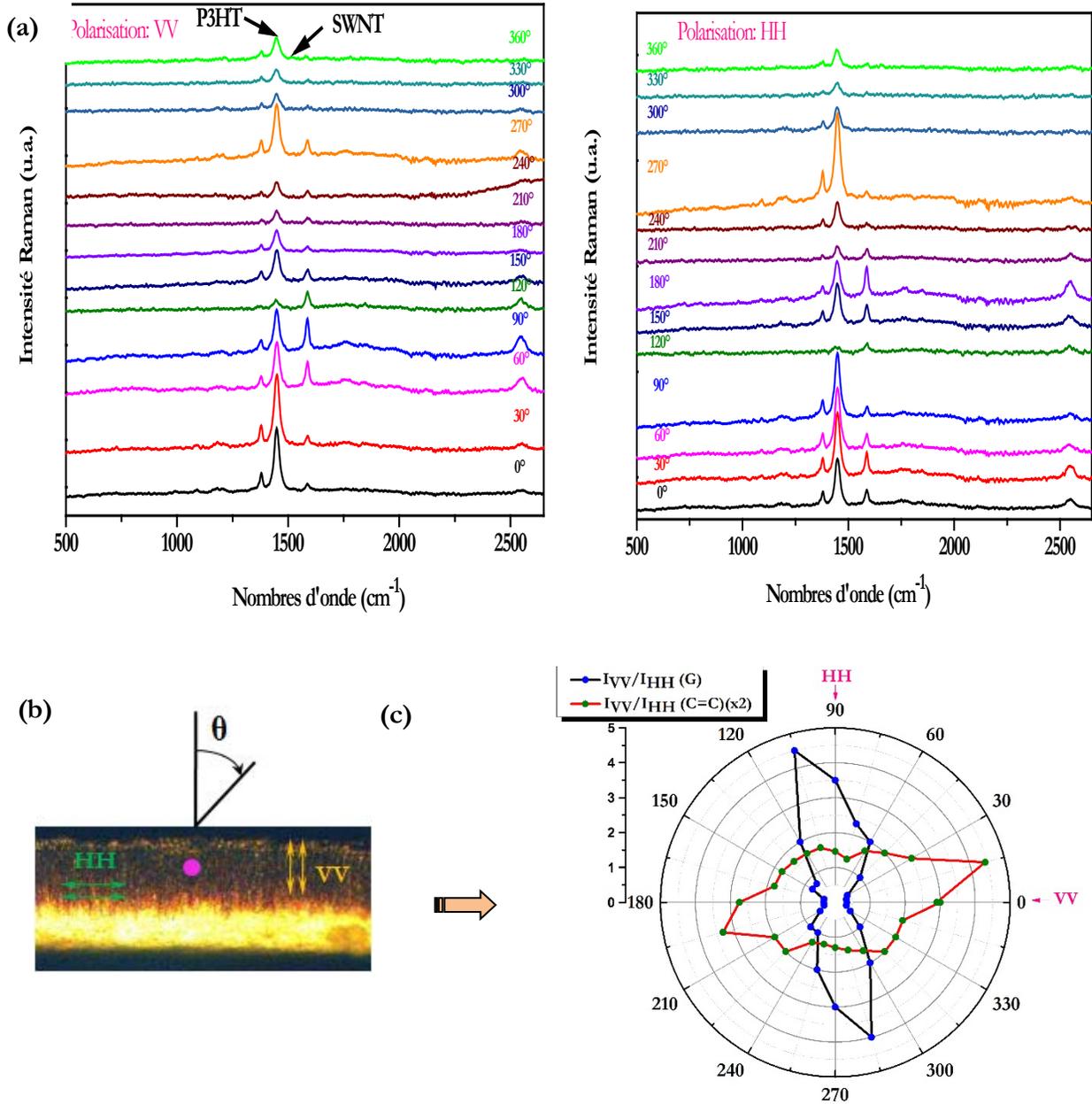


Figure 4.31. (a) Spectres Raman polarisés suivant la polarisation VV (à gauche) et HH (à droite) en fonction de l'angle θ mesuré entre la direction de la polarisation de la lumière et l'axe des pores ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm, objectif (x10), puissance 20 mW). (b) Spectres pris à la position marquée par le point rose sur une tranche imprégnée par le nanocomposite P3HT-SWNT à 5% de SWNT. (c) Diagramme polaire montrant le rapport d'intensité I_{VV}/I_{HH} de la bande G (1586 cm^{-1}) des SWNT et la bande C=C (1449 cm^{-1}) du P3HT en fonction de θ .

Rappelons que pour le P3HT, l'intensité de la bande à 1447 cm^{-1} est d'autant plus grande que le squelette π -conjugué est aligné avec la direction de polarisation de l'excitation. Pour les SWNT, des études antérieures en Raman polarisé sur des SWNT isolés [64-66] ont montré que le signal Raman de la bande G atteint son maximum lorsque la direction du champ électrique de l'excitation est parallèle à l'axe des SWNT. Ces propriétés de polarisation ont également été observées en spectroscopie de photoluminescence et par absorption sur des SWNT alignés [67]. Ici, nous observons une forte variation de l'intensité de ces deux bandes : la bande G atteint un maximum quand l'intensité de la bande caractéristique du P3HT atteint un minimum. Pour préciser cela, il est utile de représenter le rapport d'intensité I_{VV}/I_{HH} de ces deux bandes. Pour la bande C=C du P3HT, le rapport montre un maximum à $\theta=15^\circ$ ($\sim 4,44$) et à 195° ($\sim 3,32$), ce qui indique que les chaînes du P3HT s'orientent avec un angle préférentiel d'environ 15° par rapport à l'axe des pores de l'alumine. Cette orientation, accentuée par rapport au P3HT seul, est très proche de celle à 0° déterminée pour les nanofibres de P3HT confiné. Ce résultat suggère que la présence des SWNT dans le P3HT impacte peu l'orientation des chaînes de polymère, avec une organisation des chaînes telles que l'axe c est orienté principalement à 15° de l'axe des pores. En revanche, le rapport d'intensité de la bande G des SWNT présente une variation décalée de 90° par rapport à celle du P3HT, avec un rapport maximum égal à 4,5 à 105° . Cela indique que les SWNT sont orientés de préférence perpendiculairement à l'axe des pores de l'alumine avec un angle d'environ 15° par rapport au plan de la membrane. Cette étude nous suggère que l'organisation du P3HT et des SWNT est étroitement corrélée. Il conviendra d'expliquer l'orientation des SWNT orthogonale à celle des chaînes π -conjugués, ce qui est discuté à la fin de ce chapitre. On peut retenir que c'est la structure du P3HT qui impose son organisation à celle des SWNT, même si ceux-ci semblent provoquer une inclinaison des chaînes de P3HT de 15° par rapport à l'axe des nanofibres.

III.2.c. Etude par micro-photoluminescence en lumière polarisée

Une étude de spectroscopie μ PL polarisée a été menée sur les nanofibres du composite P3HT-SWNT dans les pores de l'alumine afin de déterminer les effets sur l'émission lumineuse de l'orientation des chaînes du P3HT et des SWNT confinés dans les pores. La figure 4.32 montre les spectres de PL mesurés suivant les deux configurations HH et VV sur des nanofibres du composite P3HT-SWNT dans les pores de la membrane d'alumine. L'orientation horizontale H est perpendiculaire à l'axe des nanofibres alors que l'orientation verticale V est selon cet axe.

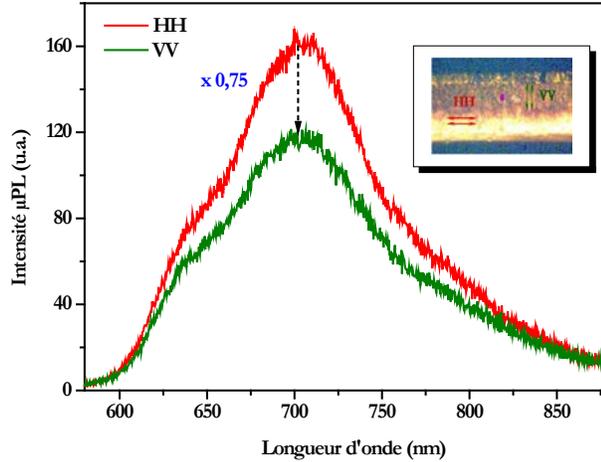


Figure 4.32. Etude par spectroscopie de micro-PL polarisée sur des nanofibres du composite P3HT-SWNT dans les pores de la membrane d'alumine. $\lambda_{exc} = 488$ nm, objectif x50 LF fluoré, réseau 300 traits/mm: puissance: 5×10^{-5} mW, temps d'acquisition: 3 s.

En premier lieu, nous recherchons d'éventuelles modifications des bandes de photoluminescence du fait du confinement. La décomposition des spectres PL suivant les quatre configurations (**tableau 4 de l'annexe 3**) a permis de préciser la position des deux bandes caractéristiques du P3HT : pour les deux configurations de polarisation, ces deux bandes sont localisées respectivement à environ 635 et 704 nm. Par comparaison avec le spectre du composite P3HT-SWNT à 5% de SWNT en film où les bandes sont localisées respectivement à 630 et 689 nm (**figure 4.11 et tableau 2 de l'annexe 3**), nous remarquons que les deux bandes subissent ici un décalage vers le rouge. Surtout, le rapport d'intensité I_{0-0}/I_{0-1} vaut environ 50%, ce qui suggère une concentration en SWNT proche de 0,1% d'après l'évolution de ce rapport pour les nanocomposites P3HT-SWNT (Figure 4.12). Cette valeur dans les nanofibres est inférieure à la concentration d'environ 0,5% déduite d'après l'étude par spectroscopie Raman (partie III.1). On retiendra donc que la membrane d'alumine exerce un effet de filtration sur les SWNT au sein du nanocomposite, qui conduit à une concentration au moins dix fois plus faible que celle du film de départ. La quantité de SWNT restante est toutefois suffisante pour provoquer une chute de l'intensité de PL.

Concernant l'effet de la polarisation en entrée et sortie, nous observons pour les nanofibres de P3HT-SWNT que l'intensité de PL maximale est enregistrée en configuration HH, c'est à dire lorsque l'excitation est polarisée orthogonalement à l'axe des nanofibres. Ce comportement est le contraire de celui mis en évidence pour les nanofibres de P3HT. Il convient de ré-examiner les mécanismes proposés pour identifier comment les nanotubes de carbone peuvent avoir impacter

ainsi l'émission. Concernant l'orientation préférentielle des chaînes de P3HT parallèle à l'axe des nanofibres, elle n'est que peu affectée par la présence des SWNT et présente un angle d'environ 15° par rapport à cet axe. On peut donc écarter ce mécanisme pour expliquer le basculement de 90° de la direction d'émission préférentielle. Le second mécanisme est le phénomène de guide d'onde le long des nanofibres. Les nanotubes de carbone étant fortement orientés quasi-perpendiculairement à l'axe des nanofibres, ils peuvent diffuser efficacement la lumière qui se propage le long de cet axe et donc altérer ou même anéantir le phénomène de guide d'onde. Cette étude suggère que le principal mécanisme responsable de l'émission de photoluminescence polarisée le long des nanofils de P3HT est donc le phénomène de guide d'onde.

III.2.d. Etude par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

Les déclinés de photoluminescence des échantillons comportant les nanofibres de P3HT et du composite P3HT-SWNT (5%) ont été mesurés avec une longueur d'onde excitatrice $\lambda_{exc} = 400$ nm.

Durant cette étude, nous avons tenté en vain de récupérer directement le signal sur la tranche de la membrane. Cela s'explique par une trop faible quantité de P3HT ou P3HT-SWNT accessible sur la tranche d'épaisseur $60 \mu\text{m}$ alors que la sonde est macroscopique ($\sim 0,5$ mm). Une mesure sur chaque face de la membrane a alors été effectuée afin d'essayer de séparer la contribution du P3HT dans les nanopores du film de P3HT en surface. Nous remarquons que le signal d'alumine n'apparaît que sur l'étude effectuée sur la face opposée à l'imprégnation. Dans l'autre géométrie de mesure, l'épaisseur du film de surface est trop importante (plusieurs micromètres) pour que la PL de l'alumine ne soit détectée. Etant donné l'épaisseur de la membrane de $50-60 \mu\text{m}$, il est raisonnable de considérer que le signal détecté pour la mesure sur la face d'imprégnation provient essentiellement du film de surface alors que le signal mesuré sur la face opposée provient essentiellement du matériau confiné. L'analyse des déclinés est effectuée dans cette hypothèse.

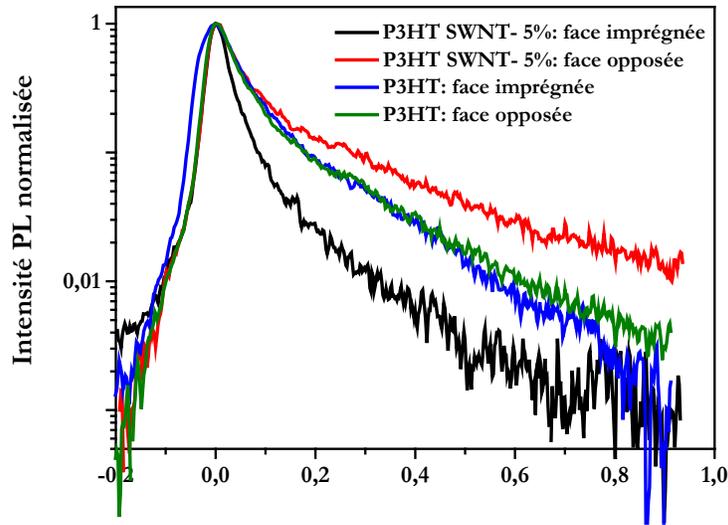


Figure 4.33. Déclins de PL mesurés sur une tranche de la membrane d'alumine imprégnée par le composite P3HT-SWNT (5%) sur la face d'imprégnation (noir) et la face opposée (rouge) de la membrane. Les déclins obtenus sur les nanofibres de P3HT sur la face d'imprégnation (bleu) et sur la face opposée (vert) sont également présentés pour comparaison. L'excitation a été faite à $\lambda_{exc}=400$ nm.

La figure 4.33 présente les déclins obtenus sur la face d'imprégnation et la face opposée d'une membrane d'alumine imprégnée avec le composite P3HT-SWNT (5%) ou avec le P3HT pur. Pour le P3HT, le déclin obtenu sur la face opposée à l'imprégnation est quasi identique à celui mesuré sur la face d'imprégnation. Cela indique que l'organisation spécifique du P3HT provoquée par le confinement n'a pas d'effet significatif sur la dynamique de PL. Ceci est cohérent avec le fait que le confinement affecte surtout l'orientation de la phase cristalline du P3HT et non sa qualité structurale. En revanche, pour le composite, le déclin de l'intensité de PL est nettement plus lent pour la mesure effectuée sur la face opposée à l'imprégnation, c'est à dire pour le composite P3HT-SWNT confiné dans la membrane. D'après les études précédentes, la concentration en SWNT est inférieure à 0,5% (ou même 0,1%) dans les nanofibres composite alors que celle dans le film de surface s'en retrouve supérieure à 5%. Or, de nombreuses études de nanocomposites polymère conjugué – SWNT ont mis en évidence que le réseau des nanotubes de carbone favorise la dissociation des excitons accompagnée d'un transfert de charge ou d'énergie entre les chaînes du polymère et les nanotubes, ce qui se traduit par un déclin de PL d'autant plus rapide que la concentration en SWNT est élevée [7,60,68], ou encore une amélioration du photo-courant dans les cellules photovoltaïques [69]. Dans

notre cas, le déclin extrêmement rapide de l'intensité de PL s'explique par un taux élevé de dissociation et recombinaison non radiative des excitons sur les SWNT en concentration supérieure à 5% dans le film de surface. A l'inverse, on s'attend bien à un déclin plus lent dans les nanofibres composites où la concentration en SWNT est bien plus faible. Dans la continuité de ce raisonnement, le déclin de PL nettement plus lent dans les nanofibres composites (déclin rouge) que dans les nanofibres de P3HT pur (déclin vert) est inattendu. Le système P3HT-SWNT peut être considéré comme un système donneur – accepteur. Les excitons, résultant de l'absorption de photons dans le P3HT, doivent diffuser jusqu'aux SWNT pour interagir effectivement. Dans notre cas, constatant que les SWNT sont orientés perpendiculairement à l'axe des nanofibres, il semble que les SWNT sont principalement localisés à la périphérie des cristallites de P3HT, dans une partie désorganisée du polymère, sans quoi le paramètre de maille du P3HT serait davantage affecté en leur présence et leur encombrement devrait perturber localement la structure. Au contraire, nous avons montré que la qualité structurale est légèrement améliorée comme l'indique l'augmentation de la taille des cristallites L_c lorsque la concentration en SWNT augmente jusqu'à 2% : L_c vaut typiquement 8 nm pour notre P3HT pur et 12 nm pour P3HT-SWNT (0,5%). Cette dimension doit être comparée à la longueur de diffusion de l'exciton. Dans la littérature, selon le type de P3HT, la longueur de diffusion a été évaluée pour le P3HT régio-régulier à 20 nm dans rrP3HT avec une haute cristallinité, 14 nm dans rrP3HT avec une basse cristallinité, 4,8 nm dans le P3HT amorphe [70]. On ne peut donc expliquer simplement ce déclin plus lent par l'évolution de la structure et de la longueur de diffusion des excitons en présence des SWNT. Des études complémentaires seraient nécessaires pour éclaircir ce point.

Résumé et Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le P3HT et les composites P3HT-SWNT sous forme de film et après nanostructuration par la méthode *template*. Nous avons constaté que des changements morphologiques induits par différents paramètres comme le traitement thermique, l'introduction des SWNT ainsi que le confinement à l'intérieur des pores de l'alumine ont entraîné des changements des propriétés optiques et spectroscopiques du P3HT. Dans une première partie, nous avons montré par DRX et micro-PL que le traitement thermique à 250°C provoque une amélioration de la cristallinité du P3HT régio-régulé utilisé dans notre étude. Des films composites P3HT-SWNT à différentes concentrations massiques de SWNT ont également été préparés. Des études par spectroscopie de diffusion Raman et DRX complétées par des caractérisations par absorption optique et micro-PL ont montré que les nanotubes de carbone sont bien dispersés dans ces films, sans que cela affecte la qualité cristalline du P3HT. Par la suite, nous avons mis en évidence des évolutions structurales et d'émission provoquées par le confinement du P3HT (partie II) et du P3HT-SWNT (partie III) à l'intérieur de nanopores. La formation de nanofibres de P3HT et du composite P3HT-SWNT par la méthode *template* a bien été confirmée, avec une morphologie de type nanofil sur la moitié de membrane en contact avec le film déposé en surface, puis nanotube sur la moitié opposée. Cette évolution de morphologie est attribuée au couple de paramètres température de diffusion – durée de traitement thermique, sachant qu'un film subsiste en surface y compris après un long traitement, ce qui élimine l'hypothèse d'un apport de matériau insuffisant pour remplir la totalité des pores. Un effet de filtration des SWNT par les nanopores a été mis en évidence : la concentration en SWNT dans les nanofibres est au moins dix fois plus faible que dans le composite de départ. L'étude spectroscopique effectuée sur ces nanofibres a montré que dans nos conditions, une organisation préférentielle des chaînes du P3HT et de SWNT dans les pores intervient avec les chaînes π -conjugués orientées préférentiellement avec l'axe des nanofibres alors que les SWNT s'orientent nettement à 90°, c'est-à-dire perpendiculaires aux nanofibres, sans que la qualité du P3HT ne soit affectée. Un mécanisme est proposé pour expliquer ce dernier résultat : la cohérence des cristallites de P3HT est suffisamment grande pour repousser lors de l'imprégnation à 250 °C puis du refroidissement, les nanotubes de carbone à la périphérie des cristallites, c'est-à-dire dans des zones amorphes. En d'autres termes, du fait de la faible concentration en SWNT, des cristallites de P3HT

pur de taille conséquente se formeraient lors du refroidissement entre les zones avec SWNT qui demeurent désordonnées. Il s'agit d'un résultat très original et qui ouvre une nouvelle voie pour moduler l'orientation de SWNT dans des nanoparticules de nanocomposite. Les comportements de photoluminescence stationnaire et résolue en temps ont mis en évidence une émission préférentielle parallèle aux nanofibres pour le P3HT pur. Ce comportement peut provenir de deux mécanismes : l'orientation des chaînes π -conjugués selon cette direction, un guidage d'onde le long de chaque nanofibre du fait de l'indice de réfraction élevé du P3HT. Pour les nanofibres de composite, l'émission est moins intense, comme attendu du fait de dissociations non radiatives des excitons sur les SWNT. Surtout, l'émission est alors privilégiée selon la direction perpendiculaire aux nanofibres. Ce dernier résultat est surprenant. Il peut être expliqué par la présence des nanotubes de carbone, fortement orientés quasi-perpendiculairement à l'axe des nanofibres, qui peuvent diffuser efficacement la lumière se propageant le long de cet axe et donc altérer ou même anéantir le phénomène de guide d'onde. Ainsi, cette étude suggère que le principal mécanisme responsable de l'émission de photoluminescence avec un signal polarisé parallèle aux nanofibres de P3HT est le phénomène de guide d'onde et non l'orientation des chaînes de P3HT selon cette même direction. L'étude par PL transitoire a mis en évidence un comportement inattendu pour le P3HT-SWNT confiné dans les nanopores mais cette étude étant préliminaire, il convient avant tout de la reproduire.

Les résultats de cette étude viennent préciser l'apport de la nanostructuration et du nanoconfinement sur les structures et propriétés de polymères et nanocomposites avec des nanocharges de carbone, matériaux du plus grand intérêt pour améliorer notamment les performances des cellules photovoltaïques organiques.

Bibliographie du Chapitre 4

- [1] O'Brien, G. A.; Quinn, A. J.; Iacopino, D.; Pauget, N.; Redmond, G. Polythiophene Mesowires: Synthesis by Template Wetting and Local Electrical Characterisation of Single Wires. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16* (31), 3237-3241.
- [2] O' Carroll, D.; Irwin, J.; Tanner, D. A.; Redmond, G. Polyfluorene Nanowires with Pronounced Axial Texturing Prepared by Melt-Assisted Template Wetting. *Materials Science and Engineering: B* **2008**, *147* (2-3), 298-302.
- [3] Byun, J.; Kim, Y.; Jeon, G.; Kim, J. K. Ultrahigh Density Array of Free-Standing Poly(3-Hexylthiophene) Nanotubes on Conducting Substrates via Solution Wetting. *Macromolecules* **2011**, *44* (21), 8558-8562.
- [4] Martín, J.; Nogales, A.; Martín-González, M. The Smectic-Isotropic Transition of P3HT Determines the Formation of Nanowires or Nanotubes into Porous Templates. *Macromolecules* **2013**, *46* (4), 1477-1483.
- [5] Martín, J.; Campoy-Quiles, M.; Nogales, A.; Garriga, M.; Alonso, M. I.; Goñi, A. R.; Martín-González, M. Poly(3-Hexylthiophene) Nanowires in Porous Alumina: Internal Structure under Confinement. *Soft Matter* **2014**, *10* (18), 3335-3346.
- [6] Martín, J.; Manzano, C. V.; Caballero-Calero, O.; Martín-González, M. High-Aspect-Ratio and Highly Ordered 15-Nm Porous Alumina Templates. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5* (1), 72-79.
- [7] Massuyeau, F. Etudes Photophysiques D'un Polymère Conjugué Nanostructuré: Du Film Nanocomposite À La Nanofibre, Université de Nantes, **2008**.
- [8] Lorcy, J.-M. Étude de nanofils coaxiaux de coeur nickel et gaine poly(p-phénylène vinylène) pour la manipulation magnétique d'objets luminescents, Thèse soutenue à l'Université de Nantes, **2009**.
- [9] Garreau, A. Design de Nanofils Luminescents Organiques et Hybrides à base de clusters de composés de métaux de transition, Le Mans, **2013**.

- [10] Chemek, M.; Khlaifia, D.; Massuyeau, F.; Duvail, J. L.; Faulques, E.; Wery, J.; Alimi, K. A copolymer of PVK and P3HT and its nanocomposite with single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **2014**, *197*, 246–251.
- [11] Journet, C.; Alvarez, L.; Micholet, V.; Guillard, T.; De La Chapelle, M. L.; Anglaret, E.; Sauvajol, J. L.; Lefrant, S.; Bernier, P.; Laplaze, D.; et al. Single Wall Carbon Nanotubes: Two Ways of Production. *Synthetic metals* **1999**, *103* (1), 2488–2489.
- [12] De La Chapelle, M. L.; Lefrant, S.; Journet, C.; Maser, W.; Bernier, P.; Loiseau, A. Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique. *Carbon* **1998**, *36*, 705–708.
- [13] Xu, Y.-Q.; Hauge, R. H. Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on a Nanorough Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (26), 9142–9145.
- [14] López-Mata, C.; Nicho, M. E.; Altuzar-Coello, P.; del Angel-Meraz, E.; García-Escobar, C. H.; Cadenas-Pliego, G. Synthesis and Characterization of SWNTs/P3OT Composites via in Situ Microwave-Assisted Polymerization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2015**, *26* (10), 7341–7350.
- [15] Erb, T.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Raleva, S.; Stühn, B.; Schilinsky, P.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (7), 1193–1196.
- [16] Erb, T.; Raleva, S.; Zhokhavets, U.; Gobsch, G.; Stühn, B.; Spode, M.; Ambacher, O. Structural and Optical Properties of Both Pure poly(3-Octylthiophene) (P3OT) and P3OT/fullerene Films. *Thin Solid Films* **2004**, *450* (1), 97–100.
- [17] Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I.; et al. Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **2006**, *39* (6), 2162–2171.
- [18] Aryal, M.; Trivedi, K.; Hu, W. (Walter). Nano-Confinement Induced Chain Alignment in Ordered P3HT Nanostructures Defined by Nanoimprint Lithography. *ACS Nano* **2009**, *3* (10), 3085–3090.
- [19] Chen, T.-A.; Wu, X.; Rieke, R. D. Regiocontrolled Synthesis of Poly (3-Alkylthiophenes) Mediated by Rieke Zinc: Their Characterization and Solid-State Properties. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (1), 233–244.

- [20] Chang, Y.-M.; Su, W.-F.; Wang, L. Influence of Photo-Induced Degradation on the Optoelectronic Properties of Regioregular poly(3-Hexylthiophene). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92* (7), 761–765.
- [21] Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; et al. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401* (6754), 685–688.
- [22] Yang, X.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Letters* **2005**, *5* (4), 579–583.
- [23] Ma, W.; Yang, C.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15* (10), 1617–1622.
- [24] Li, L.; Lu, G.; Yang, X. Improving Performance of Polymer Photovoltaic Devices Using an Annealing-Free Approach via Construction of Ordered Aggregates in Solution. *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (17), 1984–1990.
- [25] Bakour, A.; Geschier, F.; Baitoul, M.; Mbarek, M.; El-Hadj, K.; Duvail, J.-L.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Massuyeau, F.; Wery-Venturini, J. Effects of Single-Walled Carbon Nanotubes on the Optical and Photo-Conductive Properties of Their Composite Films with Regioregular poly(3-Hexylthiophene). *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *143* (3), 1102–1110.
- [26] Gao, J.; Loi, M. A.; de Carvalho, E. J. F.; dos Santos, M. C. Selective Wrapping and Supramolecular Structures of Polyfluorene–Carbon Nanotube Hybrids. *ACS Nano* **2011**, *5* (5), 3993–3999.
- [27] Gao, J.; Kwak, M.; Wildeman, J.; Herrmann, A.; Loi, M. A. Effectiveness of Sorting Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter Using Polyfluorene Derivatives. *Carbon* **2011**, *49* (1), 333–338.
- [28] Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A. A New Method of Preparing Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Chemical Sciences* **2003**, *115* (5-6), 509–518.
- [29] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; Maniwa, Y.; Umezumi, I.; Saito, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555–2558.

- [30] Lefrant, S.; Buisson, J. P.; Schreiber, J.; Chauvet, O.; Baibarac, M.; Baltog, I. Study of Interactions in Carbon Nanotubes Systems by Using Raman and SERS Spectroscopy. *Synthetic Metals* **2003**, *139* (3), 783–785.
- [31] Colomer, J.-F.; Henrard, L.; Van Tendeloo, G.; Lucas, A.; Lambin, P. Study of the Packing of Double-Walled Carbon Nanotubes into Bundles by Transmission Electron Microscopy and Electron Diffraction. *Journal of Materials Chemistry* **2004**, *14* (4), 603-606.
- [32] Castrucci, P.; Scarselli, M.; De Crescenzi, M.; El Khakani, M. A.; Rosei, F.; Braidy, N.; Yi, J.-H. Effect of Coiling on the Electronic Properties along Single-Wall Carbon Nanotubes. *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (17), 3857-3859.
- [33] Hennrich, F.; Krupke, R.; Lebedkin, S.; Arnold, K.; Fischer, R.; Resasco, D. E.; Kappes, M. M. Raman Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from Various Sources. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (21), 10567–10573.
- [34] Nish, A.; Hwang, J.-Y.; Doig, J.; Nicholas, R. J. Highly Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Aromatic Polymers. *Nature Nanotechnology* **2007**, *2* (10), 640–646.
- [35] Min, S. H.; Kim, H.-I.; Kim, K.; Cha, I.; Ha, S.; Yun, W. S.; Kwak, S. K.; Kim, J.-H.; Kim, B.-S.; Song, C. Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes by Binaphthyl-Based Conjugated Polymers: Integrated Experimental and Simulation Approach. *Polymer* **2016**, *96*, 63–69.
- [36] Wang, H.; Bao, Z. Conjugated Polymer Sorting of Semiconducting Carbon Nanotubes and Their Electronic Applications. *Nano Today* **2015**, *10* (6), 737–758.
- [37] Giulianini, M.; Motta, N. Polymer Self-Assembly on Carbon Nanotubes. In *Self-Assembly of Nanostructures*; Bellucci, S., Ed.; Springer, New York, **2012**, 1–72.
- [38] Kim, S. W.; Kim, T.; Kim, Y. S.; Choi, H. S.; Lim, H. J.; Yang, S. J.; Park, C. R. Surface Modifications for the Effective Dispersion of Carbon Nanotubes in Solvents and Polymers. *Carbon* **2012**, *50* (1), 3–33.
- [39] <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Franck-Condon-diagram.png>
- [40] Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R.; Pielichowski, J. Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly (3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5051–5058.

- [41] Berson, S. Synthèse, Caractérisation et Nanostructuration de Dérivés Du Polythiophène Pour Des Applications En Cellules Photovoltaïques Organiques, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, **2007**.
- [42] Koch, F. P. V. Synthesis and Physical Chemistry of Poly (3-Hexylthiophene), Diss., Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, Nr. 20912, **2013**.
- [43] Trznadel, M.; Pron, A.; Zagorska, M.; Chrzaszcz, R.; Pielichowski, J. Effect of Molecular Weight on Spectroscopic and Spectroelectrochemical Properties of Regioregular Poly (3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **1998**, *31* (15), 5051–5058.
- [44] Hotta, S.; Rughooputh, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Spectroscopic Studies of Soluble Poly (3-Alkylthienylenes). *Macromolecules* **1987**, *20* (1), 212–215.
- [45] Stranks, S. D.; Weisspfennig, C.; Parkinson, P.; Johnston, M. B.; Herz, L. M.; Nicholas, R. J. Ultrafast Charge Separation at a Polymer–Single-Walled Carbon Nanotube Molecular Junction. *Nano Letters* **2011**, *11* (1), 66–72.
- [46] Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Physical Review Letters* **2007**, *98* (20), 206406 (1-6).
- [47] Spano, F. C.; Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H. Determining Exciton Coherence from the Photoluminescence Spectral Line Shape in poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130* (7), 074904 (1-16).
- [48] Huang, Y.-C.; Liao, Y.-C.; Li, S.-S.; Wu, M.-C.; Chen, C.-W.; Su, W.-F. Study of the Effect of Annealing Process on the Performance of P3HT/PCBM Photovoltaic Devices Using Scanning-Probe Microscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93* (6-7), 888–892.
- [49] Li, G.; Shrotriya, V.; Yao, Y.; Yang, Y. Investigation of Annealing Effects and Film Thickness Dependence of Polymer Solar Cells Based on poly(3-Hexylthiophene). *Journal of Applied Physics* **2005**, *98* (4), 043704 (1-5).
- [50] Chang, Y.-M.; Su, W.-F.; Wang, L. Influence of Photo-Induced Degradation on the Optoelectronic Properties of Regioregular poly(3-Hexylthiophene). *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92* (7), 761–765.
- [51] Chuang, S.-Y.; Chen, H.-L.; Lee, W.-H.; Huang, Y.-C.; Su, W.-F.; Jen, W.-M.; Chen, C.-W. Regioregularity Effects in the Chain Orientation and Optical Anisotropy of Composite

- Polymer/fullerene Films for High-Efficiency, Large-Area Organic Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19* (31), 5554–5560.
- [52] Tremel, K.; Ludwigs, S. Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties. *Advanced Polymer Science*, **2014**, *265*, 39–82.
- [53] Liu, C.-H.; Tseng, W.-H.; Cheng, C.-Y.; Wu, C.-I.; Chou, P.-T.; Tung, S.-H. Effects of Amorphous poly(3-Hexylthiophene) on Active-Layer Structure and Solar Cells Performance. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, *54* (10), 975–985.
- [54] Massuyeau, F.; Aarab, H.; Mihut, L.; Lefrant, S.; Faulques, E.; Wéry, J.; Mulazzi, E.; Perego, R. Optical Properties of Poly(para-Phenylene Vinylene) and Single-Walled Carbon Nanotube Composite Films: Effects of Conversion Temperature, Precursor Dilution, and Nanotube Concentrations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (41), 15111–15118.
- [55] Stylianakis, M. M.; Kymakis, E. Efficiency Enhancement of Organic Photovoltaics by Addition of Carbon Nanotubes into Both Active and Hole Transport Layer. *Applied Physics Letters* **2012**, *100* (9), 093301 (1-5).
- [56] O'Connell, M. J.; Boul, P.; Ericson, L. M.; Huffman, C.; Wang, Y.; Haroz, E.; Kuper, C.; Tour, J.; Ausman, K. D.; Smalley, R. E. Reversible Water-Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Polymer Wrapping. *Chemical physics letters* **2001**, *342* (3), 265–271.
- [57] Goh, R. G. S.; Motta, N.; Bell, J. M.; Waclawik, E. R. Effects of Substrate Curvature on the Adsorption of poly(3-Hexylthiophene) on Single-Walled Carbon Nanotubes. *Applied Physics Letters* **2006**, *88* (5), 053101 (1-3).
- [58] Schuettfort, T.; Snaith, H. J.; Nish, A.; Nicholas, R. J. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Solution Processable Highly Ordered Polythiophene–carbon Nanotube Nanohybrid Structures. *Nanotechnology* **2010**, *21* (2), 025201 (1-9).
- [59] Geng, J.; Zeng, T. Influence of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced Crystallinity Enhancement and Morphology Change on Polymer Photovoltaic Devices. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (51), 16827–16833.
- [60] Massuyeau, F.; Zhao, Y.; El Mel, A. A.; Yaya, A.; Geschier, F.; Gautron, E.; Lefrant, S.; Mevellec, J. Y.; Ewels, C.; Hsu, C.-S.; et al. Improved Photoconductive Properties of Composite Nanofibers Based on Aligned Conjugated Polymer and Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Research* **2013**, *6* (2), 149–158.

- [61] O'Carroll, D.; Lieberwirth, I.; Redmond, G. Melt-Processed Polyfluorene Nanowires as Active Waveguides. *Small* **2007**, *3* (7), 1178–1183.
- [62] O'Carroll, D.; Redmond, G. Polyfluorene Nanowire Active Waveguides as Sub-Wavelength Polarized Light Sources. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40* (7), 2468–2473.
- [63] Zheng, Z.; Yim, K.-H.; Saifullah, M. S. M.; Welland, M. E.; Friend, R. H.; Kim, J.-S.; Huck, W. T. S. Uniaxial Alignment of Liquid-Crystalline Conjugated Polymers by Nanoconfinement. *Nano Letters* **2007**, *7* (4), 987–992.
- [64] Duesberg, G. S.; Loa, I.; Burghard, M.; Syassen, K.; Roth, S. Polarized Raman Spectroscopy on Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical review letters* **2000**, *85* (25), 5436-5439.
- [65] Rao, A. M.; Jorio, A.; Pimenta, M. A.; Dantas, M. S. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Polarized Raman Study of Aligned Multiwalled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* **2000**, *84* (8), 1820–1823.
- [66] Futaba, D. N.; Hata, K.; Yamada, T.; Hiraoka, T.; Hayamizu, Y.; Kakudate, Y.; Tanaike, O.; Hatori, H.; Yumura, M.; Iijima, S. Shape-Engineerable and Highly Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Application as Super-Capacitor Electrodes. *Nature Materials* **2006**, *5* (12), 987–994.
- [67] Lefebvre, J.; Fraser, J. M.; Finnie, P.; Homma, Y. Photoluminescence from an Individual Single-Walled Carbon Nanotube. *Physical Review B* **2004**, *69* (7), 075403 (1-5).
- [68] Holt, J. M.; Ferguson, A. J.; Kopidakis, N.; Larsen, B. A.; Bult, J.; Rumbles, G.; Blackburn, J. L. Prolonging Charge Separation in P3HT–SWNT Composites Using Highly Enriched Semiconducting Nanotubes. *Nano Letters* **2010**, *10* (11), 4627–4633.
- [69] Ago, H.; Petritsch, K.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H.; and Friend, R. H. Composites of Carbon Nanotubes and Conjugated Polymers for Photovoltaic Devices. *Advanced Materials* **1999**, *11* (15), 1281-1285.
- [70] Tamai, Y.; Ohkita, H.; Bente, H.; Ito, S. Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2015**, *6* (17), 3417–3428.



Conclusion générale

Perspectives



Cette thèse constitue une contribution à l'étude abondante de systèmes à base de P3HT, polymère dont les caractéristiques structurales particulières impactent très positivement le comportement optoélectronique en vue d'intégration dans les dispositifs, notamment en photovoltaïque organique. J'ai exploré par modélisation DFT et TDDFT la relation structure-propriétés des oligomères $(3HT)_n$ en conservant la totalité des chaînes alkyles, du polymère P3HT et de nouvelles molécules donneur-accepteur à base du dimère $(3HT)_2$. Cela a permis de dégager diverses tendances qui contribuent - à la meilleure compréhension de ce polymère, en solution comme à l'état solide, - à identifier certaines molécules aux caractéristiques adaptées comme D-A associées au PCBM. J'ai également élaboré, pour la première fois à notre connaissance, des nanofils du nanocomposite P3HT-nanotubes de carbone mono-paroi. Mes investigations ont porté sur la possible modification de la relation structure – propriétés optiques du P3HT-SWNT du fait du confinement à l'intérieur de nanopores.

La partie modélisation a comporté deux étapes : la simulation de la conformation et propriétés optiques d'oligomères (jusqu'au décimère) du P3HT en solution et en film mince a été effectuée dans le chapitre 2. Il s'agissait d'une étape incontournable pour pouvoir appréhender dans le chapitre 3 de nouvelles molécules comportant des briques de 3-hexylthiophène associées à d'autres entités organiques. Il est important de mentionner que nous avons simulé les molécules dans leur ensemble, sans sacrifier les groupements alkyles, comme cela a été souvent le cas dans de précédentes simulations de ce système.

Les résultats de simulations d'oligomères du P3HT ont été validés par la comparaison avec les résultats expérimentaux de la littérature et d'études complémentaires que nous avons réalisées, mettant en exergue la relation structure – propriétés optiques de ces molécules en solution et à l'état solide. L'étude à l'état fondamental et l'état excité a permis d'identifier la conformation en solution dans le chloroforme et de confirmer la conformation du P3HT sous forme de film. L'étude théorique détaillée des propriétés structurales, énergétiques et spectroscopiques (absorption, Raman) des oligomères et du P3HT régiorégulier est en très bon accord avec les caractéristiques des oligomères du P3HT mesurées expérimentalement par un autre groupe, indiquant que les chaînes en solution adoptent une conformation avec un angle de torsion d'environ 40° . La comparaison simulations – expérience pour le P3HT à l'état solide montre qu'il adopte une structure plus proche

de la conformation planaire (angle de torsion $\sim 20^\circ$) caractérisée dans les films minces. Il convient de mentionner que ce résultat cohérent a été obtenu artificiellement en figeant la structure dans la conformation correspondante, sans prendre en compte dans nos simulations les interactions inter-chaînes à l'origine de cette organisation. Ceci peut expliquer en partie cet écart avec une torsion voisine de 0° dans le rrP3HT car il n'est pas possible par nos méthodes DFT et TDDFT et pour des molécules comportant un grand nombre d'atomes de prendre en compte le π -stacking inter-chaînes qui a une action sur les propriétés optiques. Mais cet écart de 20° entre l'angle de torsion à l'état solide s'explique également la structure réelle qui est plus complexe, avec des cristallites où les chaînes sont planaires et très bien organisées et sont séparées par des zones amorphes qui comportent certainement une distribution d'angles de torsion. Il faudrait donc pondérer la proportion de chaque forme simulée du P3HT pour être en mesure de reproduire fidèlement les caractéristiques spectrales expérimentales.

La deuxième partie des simulations DFT et TDDFT a porté sur l'étude de nouvelles molécules conçues de manière à répondre à certains défis de la photoconversion. En particulier, un point faible des cellules OPV comportant un seul polymère absorbeur provient de la couverture très incomplète du spectre solaire. Dans ce travail, nous nous sommes appuyés sur les oligomères du P3HT comme entité de base. La bande interdite du P3HT étant d'environ 1,9 eV (valeurs de gap supérieures pour les oligomères), il est nécessaire de développer de nouveaux polymères avec une bande interdite plus faible. Nous avons donc identifié des systèmes à architecture donneur-accepteur toujours à base de 3HT dont les propriétés électroniques et optoélectroniques peuvent être modulées par une modification appropriée de transfert de charge intramoléculaire. Parmi les six unités étudiées, nous avons déterminée celles qui absorbent dans le proche IR et se comportent comme accepteurs par rapport au dimère donneur de 3HT : $(3HT)_2$. Une contrainte additionnelle a été que ces nouvelles molécules se comportent comme un donneur vis-à-vis du PCBM. La méthodologie de simulation, exploitant la DFT/PBE0/6-31G (d) très utilisée pour modéliser les systèmes donneur-accepteur, a été validée en reproduisant les caractéristiques photophysiques expérimentales de molécules assez similaires. Il apparaît que l'alternance provoque une forte modulation des propriétés des nouvelles molécules. En particulier, on valide notre objectif initial, à savoir une réduction de l'énergie du gap et un élargissement du domaine d'absorption. Egalement, en utilisant la théorie de Marcus, nous avons discuté les taux de réactions de transfert de charges entre les deux nouvelles molécules qui nous paraissent les plus prometteuses et le PCBM.

Le volet expérimental (chapitre 4) de mon travail de thèse a visé à étudier les effets de la nanostructuration du P3HT et de nanocomposite P3HT-SWNT par procédé template *melt-assisted*. Alors que l'élaboration par procédé *template* de nanofibres de P3HT a déjà été reportée par d'autres groupes, l'élaboration de nanofibres composites P3HT-SWNT est une première à notre connaissance par ce procédé. L'objectif sous-jacent est le contrôle et/ou la possibilité de moduler les propriétés optiques et optoélectroniques des nanocomposites P3HT-SWNT, matériau d'intérêt pour les dispositifs photovoltaïques. Pour cela, j'ai adopté une approche comparative des effets de la nanostructuration par méthode template sur la structure et les propriétés optiques du P3HT régio-régulier et de ce même polymère associé à des nanotubes de carbone mono-parois. Les études ont porté sur l'effet du traitement thermique à 250 °C (employé lors de l'imprégnation de la membrane d'alumine nanoporeuse), les conséquences de la concentration en SWNT dans les films composites, ainsi que l'effet de nanoconfinement sur l'organisation et les propriétés optiques et spectroscopiques du P3HT d'une part, du composite P3HT-SWNT d'autre part. Plusieurs résultats marquants ont été obtenus :

- sur les films exploités par la suite pour imprégner les membranes, nous avons confirmé l'amélioration de la cristallinité du P3HT régio-régulier (96%) utilisé dans notre étude lors du traitement thermique à 250 °C. Egalement, la qualité de la dispersion des SWNT dans la matrice de P3HT a été montrée. Une étude morphologique et spectroscopique a montré la formation de nanofibres de P3HT et du composite P3HT-SWNT par la méthode *template*. Plus précisément, ces nanofibres présentent une morphologie de type nanofil sur la moitié de membrane en contact avec le film déposé en surface, puis une morphologie nanotube sur la moitié opposée.

- L'étude spectroscopique effectuée sur ces nanofibres a montré que (en plus d'une caractérisation DRX), dans nos conditions d'imprégnation, une organisation préférentielle des chaînes du P3HT intervient avec les chaînes π -conjuguées orientées préférentiellement parallèle à l'axe des nanofibres. L'introduction des nanotubes de carbone ne modifie que légèrement cette organisation avec un angle d'environ 15° par rapport à l'axe des nanofibres. Concernant les SWNT, leur concentration dans les nanofibres composites est au moins dix fois plus faible que dans le composite de départ (5% SWNT) et la qualité du P3HT ne semble pas affectée ; ceci est expliqué par une ultrafiltration à la surface de la membrane nanoporeuse. Un résultat inattendu, et ayant un impact sur les propriétés, est que les SWNT sont fortement orientés perpendiculairement aux squelettes π -conjugués du polymère, soit environ 15° de la perpendiculaire aux nanofibres.

Remarquant que la qualité cristalline du P3HT dans les nanofibres est légèrement améliorée en présence des SWNT, cette orientation respective des SWNT et du polymère suggère que la cohérence des cristallites de P3HT (qui résulte des interactions entre plans lamellaires) est suffisamment grande pour repousser les nanotubes de carbone lors du nano-confinement à 250 °C dans des zones désordonnées du P3HT. Cette étude montre qu'il est possible de moduler l'orientation des SWNT dans un nanocomposite, non seulement par la température (phénomène déjà connu) mais également par le confinement spatial.

- Cette organisation particulière du P3HT et des SWNT se répercute sur les propriétés de photoluminescence : pour les nanofibres de P3HT, le signal de photoluminescence est maximal selon l'axe des nanofibres, alors qu'il est maximal (et réduit) perpendiculairement à celles-ci en présence de SWNT. Pour les nanofibres de P3HT pur, ce comportement peut provenir de deux mécanismes : (i) l'orientation des chaînes π -conjugués selon cette direction, chaînes qui agissent comme des colliers de dipôles maximisant l'absorption et l'émission selon leur orientation ; (ii) un guidage de la lumière le long de chaque nanofibre du fait de l'indice de réfraction du P3HT supérieur à celui de l'alumine. Pour les nanofibres de P3HT-SWNT, l'émission plus faible est attribuée à un phénomène bien connu de dissociation non-radiatif des excitons au contact des SWNT. Concernant le renversement de la direction préférentielle d'émission perpendiculaire à l'axe des nanofibres, il semble attribué à la perte du mécanisme de guide d'onde du fait de la diffusion par les SWNT qui sont orientés préférentiellement perpendiculaires à l'axe des fibres, orientation optimale pour « filtrer » la propagation de lumière le long des nanofibres.

Les résultats de cette étude viennent préciser le potentiel apport de nanostructuration et nanoconfinement sur les structures et propriétés de polymères π -conjugués régio-réguliers et nanocomposites avec des nano-charges de carbone, matériaux du plus grand intérêt pour améliorer les performances des dispositifs en électronique organique et notamment les cellules photovoltaïques organiques, au-delà des hétérojonctions « aléatoires » en volume.

Au cours de ma thèse, j'ai essayé de faire converger les simulations et mes résultats expérimentaux. Pour cela, j'ai essayé de simuler des structures hybrides associant un oligo(3HT) et un feuillet de graphène, un nanotube de carbone, en plus du fullerène dont l'étude a pu aboutir. Pour les deux autres nano-carbones, je me suis heurtée en particulier à des difficultés liées à la taille des systèmes à modéliser qui comportent trop d'atomes. Je me suis également initiée aux méthodes de

dynamique moléculaire pour explorer les mécanismes d'organisation, mais je n'ai pu faire aboutir ces projets par manque de temps. Clairement, ce sont des perspectives de modélisation très excitantes qui deviennent accessibles grâce aux calculateurs toujours plus performants et amélioration des codes.

- Annexe 1-

*Propriétés physico-chimiques des
matériaux utilisés*

- Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)

Nom	<u>Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)</u>
Apparence	Solide (poudre noire)
Masse molaire	15000-45000 g/mol
Pureté	99,99%
Régiorégularité	>95% head-to-tail (HT-HT)
Stabilité	Très stable
Solubilité	Soluble dans le chloroforme, trichlorobenzène, chlorobenzène, toluène et l'xylène

- Les nanotubes de carbone (SWNT)

Nom	Short Length Single-walled nanotubes
Type	Semi-conducteurs
Méthode de synthèse	CVD
Couleur	Noir
Pureté	95 wt%
Longueur d tube	1-3 μm
Diamètre du tube	0,8-1,6 μm
Densité	$\sim 2,1 \text{ g/cm}^3$
Conductivité électrique	>100 S/cm
Conductivité thermique	50-200 W/m. K

- Annexe 2 -

*Techniques expérimentales et étude
des nanotubes de carbone*

Cette partie décrit quelques montages expérimentaux qui ont servi pour les analyses spectroscopiques des films et nanofibres de P3HT et de composites P3HT-SWNT, leur principe de mesure ainsi que leur rôle dans l'étude des nanotubes de carbone.

I. Diffraction de rayons X

I.1. Principe de la diffraction de rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse fondée sur la diffraction de rayons X sur la matière qui n'apparaît que sur la matière cristalline. Elle fait partie des méthodes de diffusion élastique au cours de laquelle la radiation incidente ne change pas de longueur d'onde mais seulement de direction (diffusion Rayleigh). La diffraction utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion de faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Les réflexions de rayons X apparaissent sous forme de taches sur un support photographique. Les conditions d'apparition ou d'extinction peuvent être prédites en suivant la loi de Bragg :

$$2.d . \sin \theta = n . \lambda$$

où d est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques, θ est l'angle de Bragg (demi-angle de déviation), n est l'ordre de diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X (figure 1).

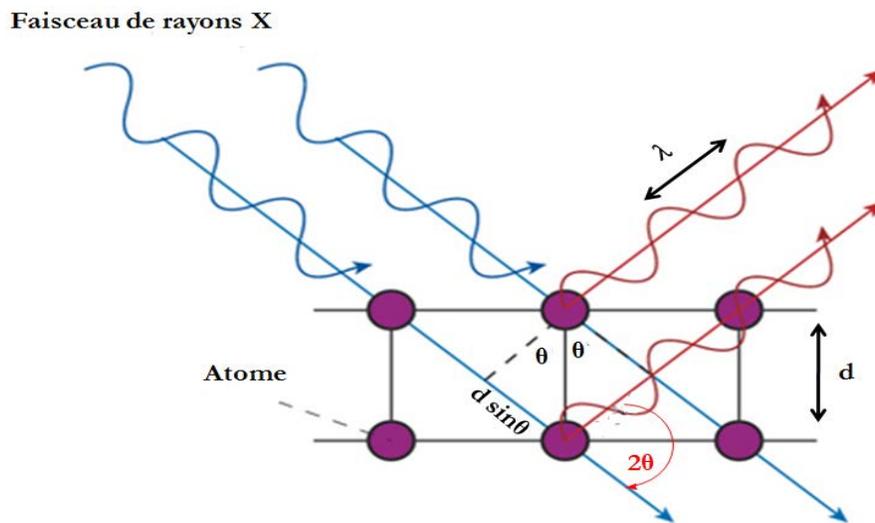


Figure 1. Schéma du principe de diffraction de rayons X

I.2. Réponse XRD des nanotubes de carbone

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la diffraction des rayons X afin d'étudier l'effet des nanotubes de carbone mono-feuillets (SWNT) sur la cristallinité du P3HT dans les films nanocomposites. En effet, cette technique a été largement utilisée pour obtenir des informations sur l'espacement entre les couches, sur la structure et la nature des tubes et les impuretés. Cependant, les nanotubes de carbone peuvent présenter de multiples orientations par rapport au faisceau de rayons X incidents. Il est possible d'obtenir des informations concernant les diamètres et la chiralité de distribution (en lien avec d'autres techniques telle que la diffusion Raman) ainsi que la distance inter-tubes des SWNT [1]. Cela conduit à une caractérisation statistique des NTC.

Le diagramme de diffraction de rayons X des nanotubes de carbone est proche de celui du graphite en raison de leur nature intrinsèque. En effet, les SWNT sont organisés en nano-cristallites, appelés fagots avec un arrangement bidimensionnel hexagonal. Si le fagot est bien cristallisé, les nanotubes présentent un ordre périodique, l'alignement des nanotubes forme alors des plans réticulaires. Un pic de diffraction de type graphitique est observé à $2\theta \approx 27^\circ$ et attribué à la raie (002). Selon sa position, ce pic peut donner une idée sur l'espacement entre les couches de graphène en utilisant la loi de Bragg. En outre, une famille de pics (hk0) caractéristiques du réseau en nid d'abeilles de la feuille de graphène unique est présente. Par conséquent, le diagramme de DRX peut aider à déterminer la pureté de l'échantillon [2]. Les études en DRX ont montré que le plan (002) ne peut être observé que lorsque l'axe du tube est perpendiculaire à la surface du substrat [3].

La DRX a également été utilisée pour étudier divers autres paramètres tels que le diamètre moyen du tube, la taille finie des faisceaux et la dispersivité des diamètres des tubes. Elle peut apporter des renseignements très utiles sur l'arrangement des nanotubes. Lorsqu'il s'agit de SWNT, l'arrangement des tubes au sein des fagots donne un pic vers $2\theta \approx 6^\circ$ attribué au plan (10) (figure 2). La largeur de ce pic est d'autant plus élevée que la distribution des diamètres est large. Elle sera d'autant plus faible que le nombre de tubes par fagots sera important [4-8].

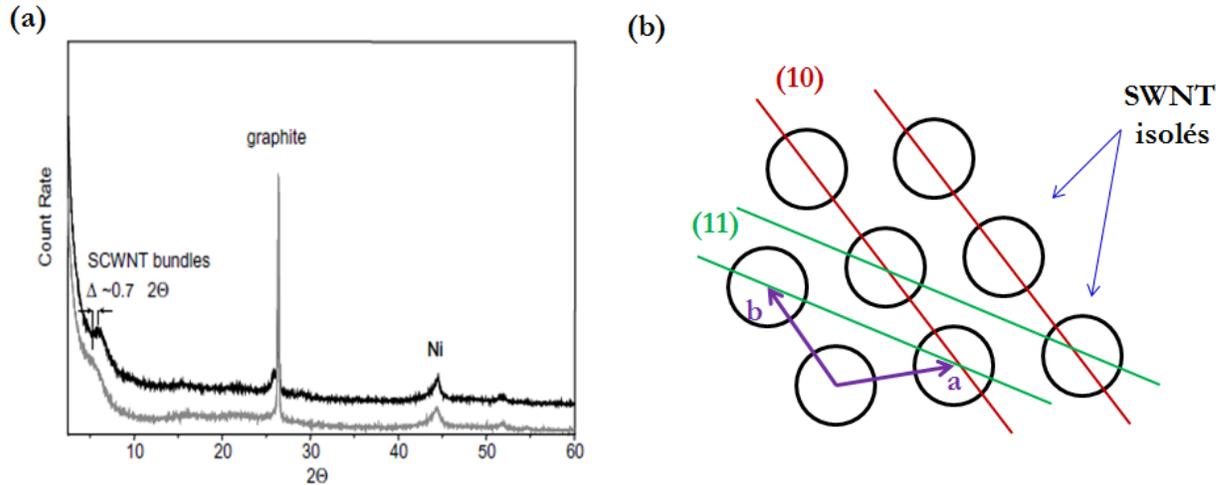


Figure 2. (a) Diagramme de DRX d'un fagot de nanotubes de carbone (diagramme noir) [1]. (b) Plans réticulaires (10) et (11) dans un fagot de SWNT [8].

II. Diffusion Raman

II.1. Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse vibrationnelle complémentaire à celle de l'absorption infrarouge, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique via la création ou l'annihilation d'une vibration. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y ait un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. Comme montré sur la figure 3, la variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée.

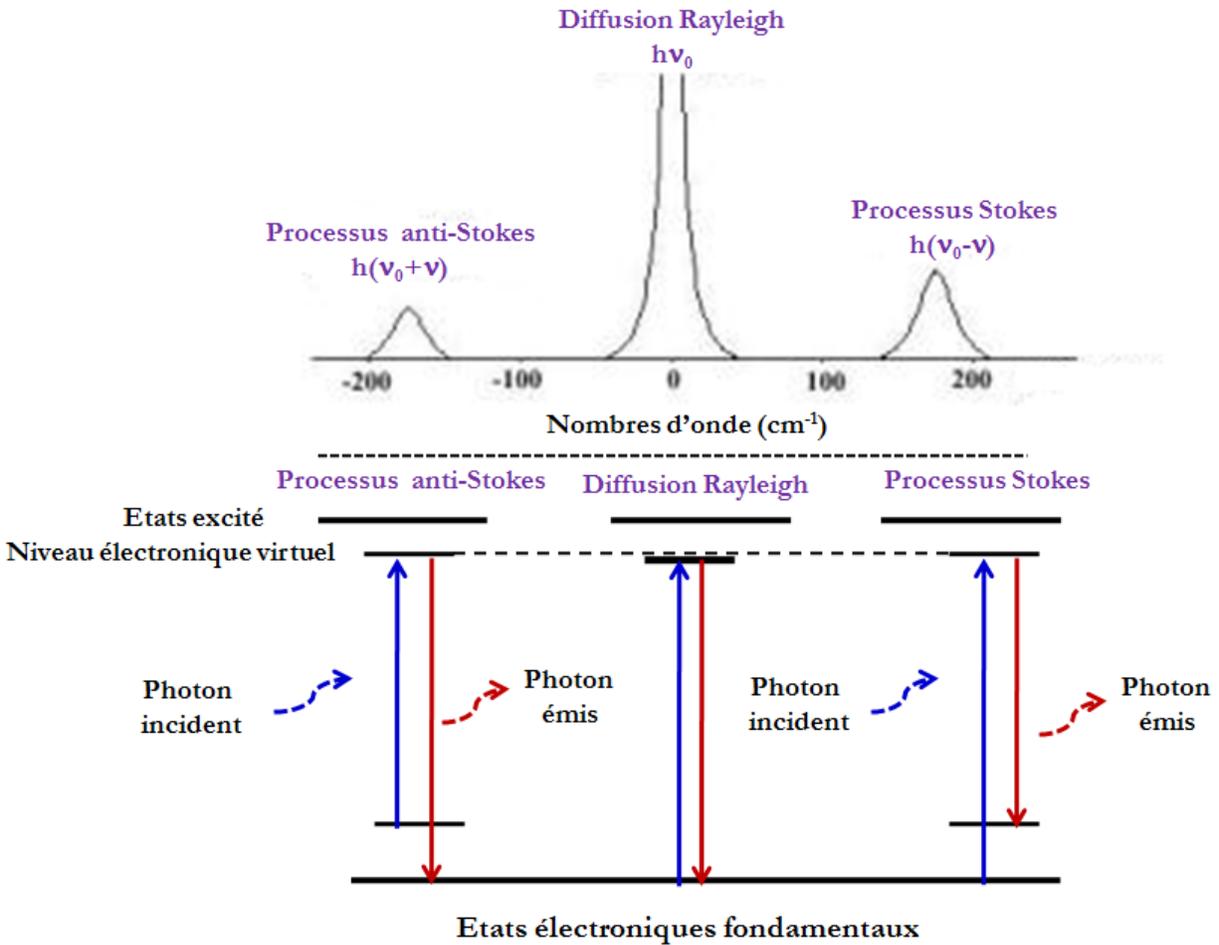


Figure 3. Schéma de principe du mécanisme de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes.

Il existe plusieurs mécanismes de diffusion de la lumière par la matière. Sur le schéma ci-dessus, on considère :

- 1- La diffusion Rayleigh : les photons conservent leur énergie initiale $h\nu_0$
- 2- La diffusion Raman Stokes: les photons cèdent une partie de l'énergie aux molécules en les portant à un niveau vibrationnel plus élevé ; ils ont alors une énergie $h(\nu_0 - \nu)$
- 3- La diffusion Raman anti-Stokes: les photons prélèvent de l'énergie en portant les molécules à un niveau vibrationnel moins élevé; leur énergie est donc $h(\nu_0 + \nu)$.

II.2. Diagramme de Kataura

La spectroscopie Raman est une technique centrale dans la caractérisation des nanotubes de carbone. En effet, elle permet de déterminer le caractère semi-conducteur ou métallique des SWNT ainsi que leur diamètre.

La densité d'états des nanotubes monoparoïcs est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove [9]. Les transitions électroniques permises entre singularités du même ordre forment le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semi-conducteur, mais également du diamètre d du nanotube considéré. Par exemple, la figure 4 montre un spectre d'absorption de nanotubes mono-feuillets issus d'une synthèse par arc électrique qui indique la présence des bandes des nanotubes semi-conducteurs E_{11}^s et E_{22}^s ainsi que la bande des nanotubes métalliques E_{11}^m .

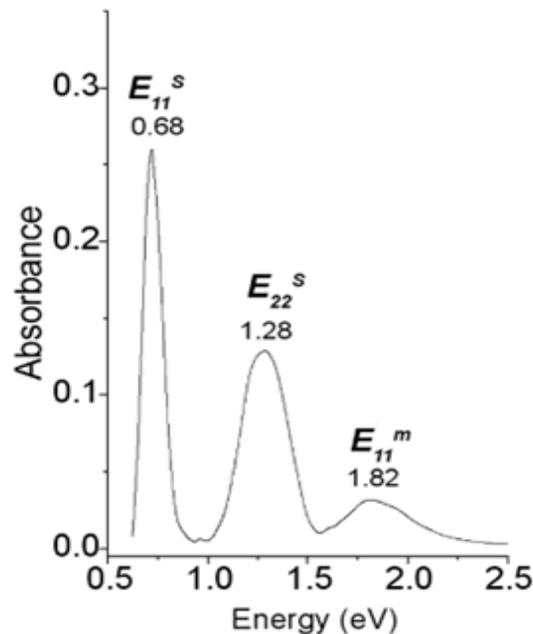


Figure 4. Spectre d'absorption optique de nanotubes mono-feuillets issus d'une synthèse à l'arc électrique [10].

Il est possible de représenter sur une seule figure l'énergie de toutes les transitions (E_{ii}) entre singularités de Van Hove en fonction du diamètre des SWNT pour tous les types de nanotubes. C'est ce qu'on appelle « diagramme de Kataura », présenté sur la figure 5. Ce dernier permet d'identifier les

diamètres des SWNT sondés. Il existe différents diagrammes de Kataura dans la littérature qui dépendent notamment de la valeur de l'énergie de recouvrement choisie dans le calcul [11-13]. Dans ce diagramme de Kataura, les cercles vides correspondent aux transitions des nanotubes semi-conducteurs et les cercles pleins correspondent aux transitions des nanotubes métalliques.

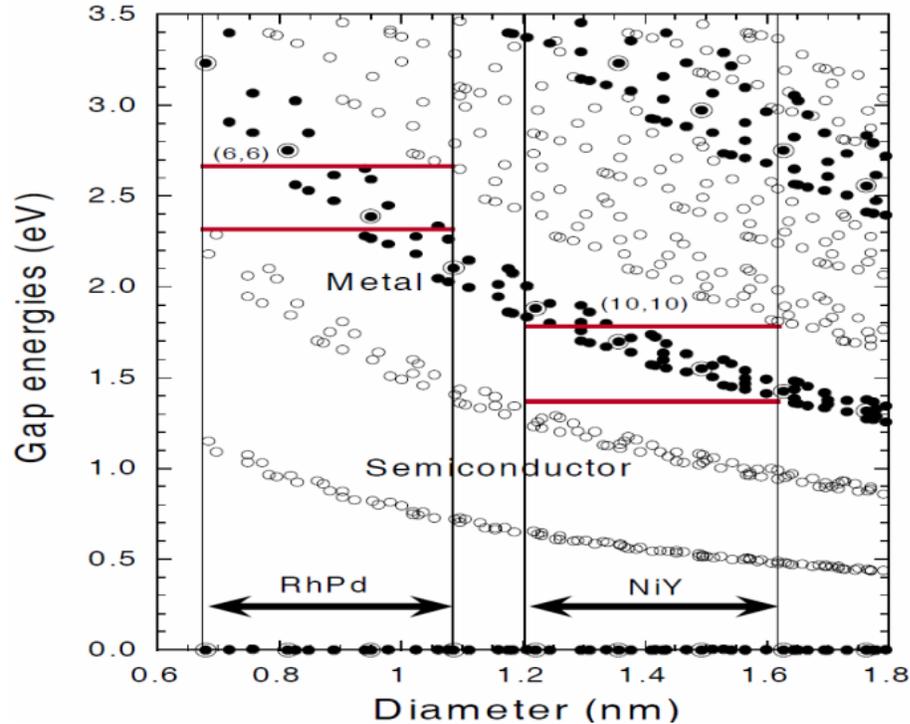


Figure 5. Diagramme de Kataura [9]. Les flèches indiquent la distribution de diamètre des SWNT dans le cas des catalyseurs NiY et RhPd. Les lignes en rouge montrent indiquent les zones dans lesquelles seules les transitions des tubes métalliques peuvent être observées.

III. Photoluminescence

La photoluminescence (PL), est un processus au cours duquel la substance étudiée absorbe des photons avant qu'il y ait re-émission de lumière. Lors de l'absorption de l'onde, la molécule passe vers un état électronique de plus haute énergie nommé état excité. Lorsque la molécule est excitée, la transition inverse est possible et peut se faire par l'émission spontanée de lumière : on parle alors de luminescence. Généralement, l'énergie de la lumière émise, caractéristique de la structure moléculaire, est plus faible que celle du rayonnement utilisé pour l'excitation. Les phénomènes photoémisifs mis en jeu lors de la photoluminescence ont été présentés sur le diagramme de Jablonski sur la figure 6. On distingue deux phénomènes de luminescence, la fluorescence et la phosphorescence, selon la durée caractéristique d'émission suite à l'excitation.

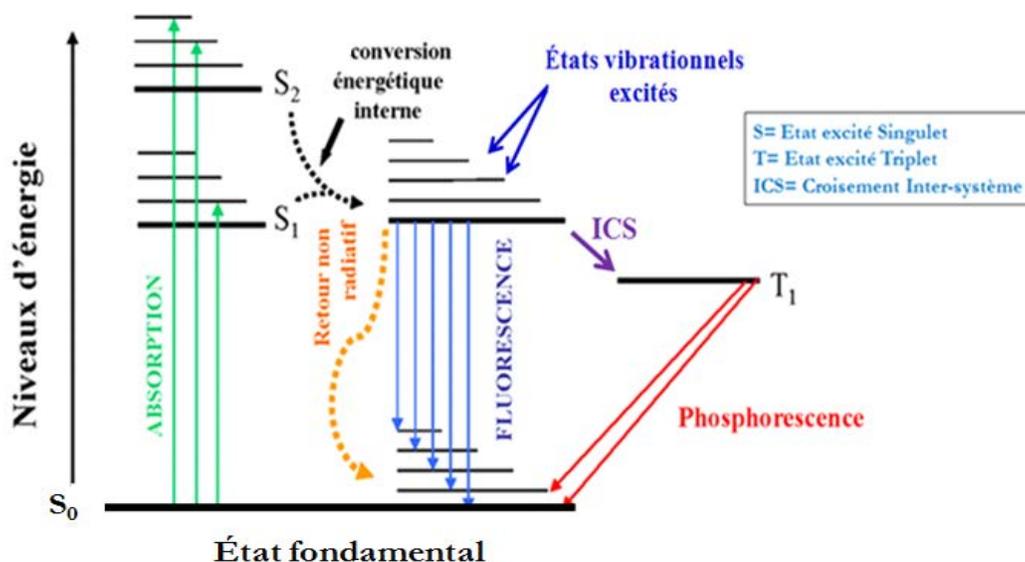


Figure 6. Diagramme de Jablonski dans le cas d'un état fondamental singulet.

La fluorescence correspond à une émission très rapide du rayonnement par la molécule dans son état excité. En effet, lorsque la molécule se trouve dans un état excité suite à l'absorption d'un photon, elle retourne au plus bas niveau d'énergie de l'état excité en cédant une partie de son énergie suite à des collisions avec ses voisines. Pour la phosphorescence, l'excitation de l'état fondamental à l'état excité de la molécule s'effectue avec un retournement de spin avec passage à un état triplet. Le retour à l'état fondamental s'effectue plus lentement car la transition est cette fois interdite avec émission de photons et un nouveau retournement de spin. En revanche, une transition non-radiative signifie qu'il n'y a pas émission de photons (figure 6). Cela peut se faire par conversion interne (IC), qui prend lieu quand un état vibrationnel peut se coupler avec un état vibrationnel d'un état de spin de plus basse énergie. La conversion intersystème (*inter system crossing* (ISC)) est une transition non-radiative vers un état de spin différent. La conversion intersystème peut conduire à la phosphorescence. En conclusion, les principaux processus présentés dans le diagramme de Jablonski ainsi que leurs caractéristiques sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Processus	Définition	Exemple de transitions	Temps caractéristiques
Absorption	Excitation	$S_0+h\nu_{0n}\rightarrow S_n$	$\sim 10^{-15}$ S
Fluorescence	Déexcitation radiative entre états de même spin	S-S ou T-T $S_n\rightarrow h\nu_{nm}+S_{m<n}$ $T_n\rightarrow h\nu_{nm}+T_{m<n}$	$\sim 10^{-10}$ - 10^{-7} S
Phosphorescence	Déexcitation radiative entre états de spin différents	S-T ou T-S $T_n\rightarrow h\nu_{nm}+S_{m<n}$ $S_n\rightarrow h\nu_{nm}+T_{m<n}$	$\sim 10^{-5}$ -1 S
Relaxation vibrationnelle (VR)	Transitions collisionnelles non-radiatives (effet des molécules voisines, principalement du solvant) à l'intérieur d'un même état électronique	$S_k(1\leq V)\rightarrow S_k(0=V)$ $S_k(1\leq V)\rightarrow T_k(0=V)$	$\sim 10^{-12}$ - 10^{-10} S
Conversion interne (IC)	Transition non- radiative entre états de même spin	$S_n\rightarrow S_{m<n}$ $T_n\rightarrow T_{m<n}$	$\sim 10^{-11}$ - 10^{-9} S
Croisement intersystème (ISC)	Transition non- radiative entre états de spin différents	$S_n\rightarrow T_n$ $T_n\rightarrow S_{n-1}$	$\sim 10^{-10}$ - 10^{-8} S

Tableau 1. Les principaux phénomènes présentés dans le diagramme de Jablonski ainsi que les types de transitions et le temps caractéristique associé [14].

Bibliographie de l'Annexe 2

- [1] Holzinger, M.; Steinmetz, J.; Samaille, D.; Glerup, M.; Paillet, M.; Bernier, P.; Ley, L.; Graupner, R. [2+1] Cycloaddition for Cross-Linking SWCNTs. *Carbon* **2004**, *42* (5-6), 941–947.
- [2] Xu, M.; Huang, Q.; Chen, Q.; Guo, P.; Sun, Z. Synthesis and Characterization of Octadecylamine Grafted Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Physics Letters* **2003**, *375* (5-6), 598–604.
- [3] Cao, A.; Xu, C.; Liang, J.; Wu, D.; Wei, B. X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **2001**, *344*, 13-17.
- [4] Rols, S.; Almairac, R.; Henrard, L.; Anglaret, E.; Sauvajol, J.-L. Diffraction by Finite-Size Crystalline Bundles of Single Wall Nanotubes. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems* **1999**, *10* (2), 263–270.
- [5] Liu, G.; Zhao, Y.; Deng, K.; Liu, Z.; Chu, W.; Chen, J.; Yang, Y.; Zheng, K.; Huang, H.; Ma, W.; et al. Highly Dense and Perfectly Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Fabricated by Diamond Wire Drawing Dies. *Nano Letters* **2008**, *8* (4), 1071–1075.
- [6] Aqel, A.; El-Nour, K. M. M. A.; Ammar, R. A. A.; Al-Warthan, A. Carbon Nanotubes, Science and Technology Part (I) Structure, Synthesis and Characterisation. *Arabian Journal of Chemistry* **2012**, *5* (1), 1–23.
- [7] Journet, C.; Maser, W. K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; De La Chapelle, M. L.; Lefrant, de la S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J. E. Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique. *Nature* **1997**, *388* (6644), 756–758.
- [8] Izard, N. Nanotubes de carbone : systèmes pour la limitation optique, Thèse de l'Université de Montpellier II
- [9] Kataura, H.; Kumazowa, Y.; Maniwa, y.; Umezue, I.; Suzuki, S.; Ohtsuka, Y.; Achiba, Y. *Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes*, *Synthetic Metals* **1999**, *103*, 2555-2558.
- [10] http://www.cnrs-imn.fr/images/contenus/recherche/pmnnanostructures/Th1_1_F1.png
- [11] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>

- [12] Richter, E.; Subbaswamy, K. R. Theory of Size-Dependent Resonance Raman Scattering from Carbon Nanotubes. *Physical review letters* **1997**, *79* (14), 2738.
- [13] Sauvajol, J.-L.; Anglaret, E.; Rols, S.; Alvarez, L. Phonons in Single Wall Carbon Nanotube Bundles. *Carbon* **2002**, *40* (10), 1697–1714.
- [14] Valeur, B. *Molecular Fluorescence, Principles and Applications*. 1st ed.; Wiley-VCH: **2002**.

-Annexe 3-

*Tableaux des valeurs obtenues par
décomposition des spectres de
photoluminescence du P3HT et des
composites P3HT-SWNT
en film et en nanofibres*

Les décompositions des spectres de photoluminescence réalisées durant cette thèse ont été effectuées en utilisant des profils de Voigt composés de fonctions gaussiennes et lorentziennes. Ce profil permet de prendre en compte deux mécanismes entraînant un élargissement des bandes de luminescence que sont l'élargissement Doppler et l'élargissement naturel découlant du principe d'incertitude.

La bande de luminescence dans un spectre d'émission décomposé par une fonction de Voigt est définie par cinq paramètres tels que : Y_0 = offset, X_C = position, A = aire d la bande, WL = largeur de la contribution Lorentzienne et W_G = largeur de la contribution Gaussienne. La qualité de la décomposition est appréciée par la valeur du facteur R^2 qui doit être très proche de 1.

- **Décomposition des spectres d'émission mesurés sur un film de P3HT avant et après recuit à 250 °C**

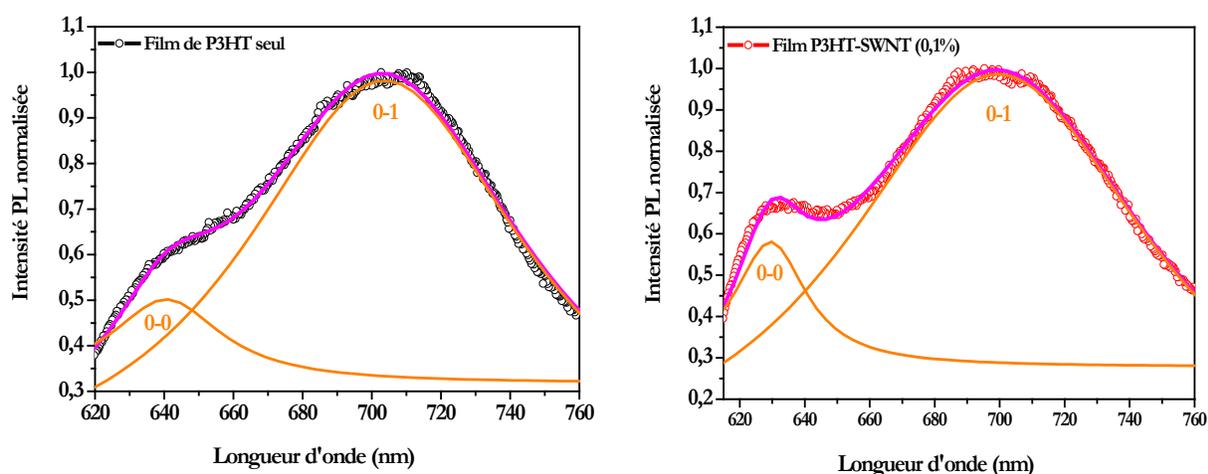
	Excitation (nm)		Bande 0-0	Bande 0-1	R^2
Film P3HT Avant recuit	488	λ (nm)	639	702	0,992
		$\Delta\lambda$ (nm)	24	108	
Film P3HT après recuit-250 °C-30 minutes	488	λ (nm)	640	703	0,991
		$\Delta\lambda$ (nm)	19	90	

Tableau 1. Paramètres (position et largeur à mi-hauteur des bandes 0-0 et 0-1 caractéristiques du P3HT) obtenus par la décomposition des spectres d'émission mesurés sur un film de P3HT avant et après recuit à 250°C pendant 30 minutes à 488 nm avec le dispositif de micro-PL.

- Décomposition des spectres d'émission mesurés sur des films de P3HT et de composites P3HT-SWNT à différentes concentrations massiques de SWNT

	Excitation (nm)		Bande 0-0	Bande 0-1	R ²
Film P3HT Avant recuit	488	λ (nm)	640	704	0,996
		$\Delta\lambda$ (nm)	39	101	
Film composite P3HT-SWNT-(0,1%)	488	λ (nm)	630	700	0,993
		$\Delta\lambda$ (nm)	27	117	
Film composite P3HT-SWNT-(0,5%)	488	λ (nm)	631	694	0,993
		$\Delta\lambda$ (nm)	32	137	
Film composite P3HT-SWNT-(2%)	488	λ (nm)	633	687	0,996
		$\Delta\lambda$ (nm)	36	127	
Film composite P3HT-SWNT-(5%)	488	λ (nm)	630	690	0,994
		$\Delta\lambda$ (nm)	37	134	

Tableau 2. Paramètres (position, largeur à mi-hauteur et hauteur des bandes 0-0 et 0-1 caractéristiques du P3HT) obtenus par la décomposition des spectres d'émission mesurés sur des films de P3HT et des composites P3HT-SWNT à différentes concentrations massiques de SWNT à 488 nm avec le dispositif de micro-PL.



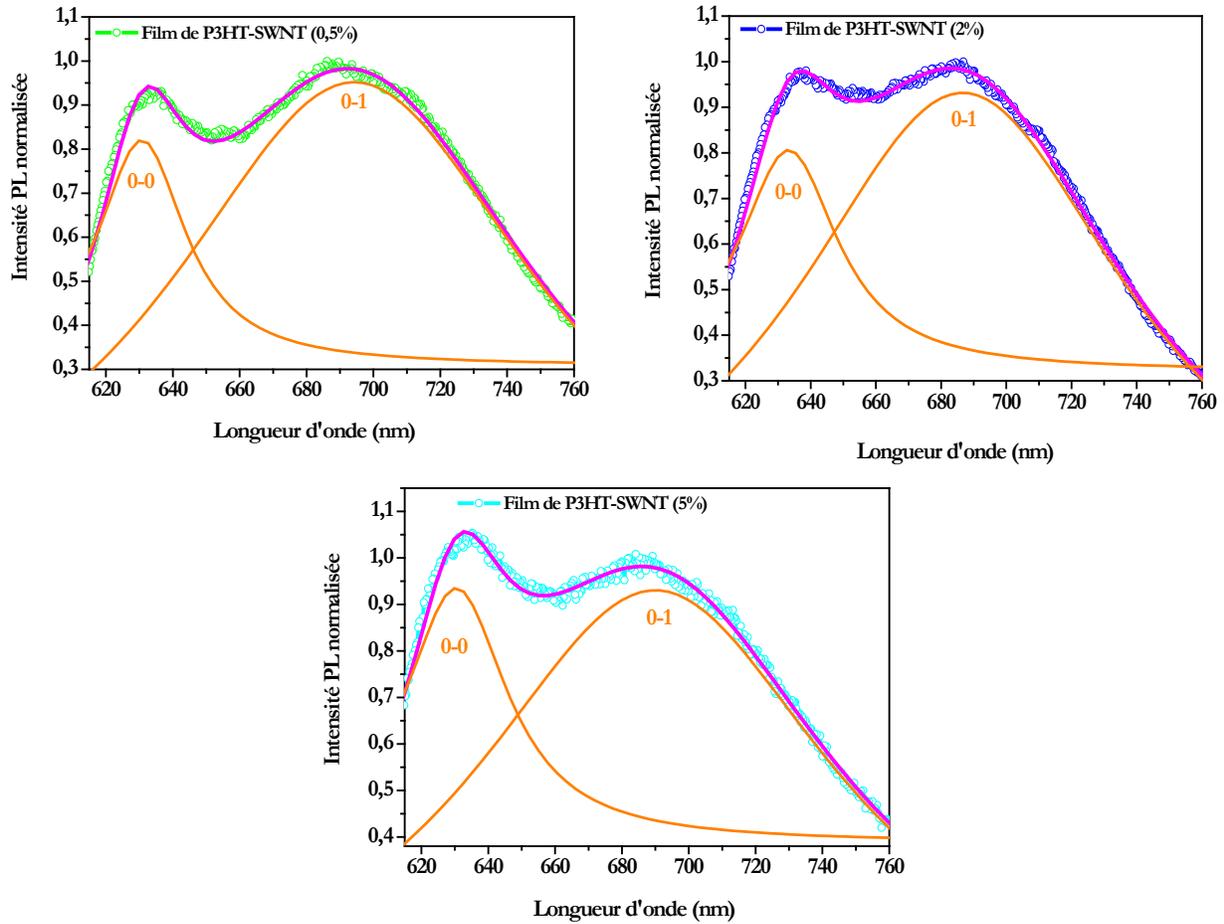


Figure 1. Spectres de photoluminescence normalisés sur la seconde bande d'émission (bande 0-1) des nanocomposites P3HT-SWNT en films minces avant recuit à différentes fractions massiques (0, 0,1, 0,5, 2 et 5%) des SWNT à $\lambda_{exc}=488$ nm et une puissance laser de $5 \cdot 10^{-5}$ mW. Les spectres sont décomposés à l'aide des fonctions de Voigt (en orange, notés 0-0 et 0-1) et les résultantes sont reportées en rose.

- Effet de l'imprégnation de la membrane d'alumine nanoporeuse par le P3HT et le nanocomposite P3HT-SWNT: décomposition des spectres d'émission ; étude en lumière polarisée.

	Excitation (nm)		Alumine anodisée	Bande 0-0	Bande 0-1	R ²
Film P3HT après recuit-250°C-30 minutes	416	λ (nm)	-	644	703	0,992
		$\Delta\lambda$ (nm)	-	18	98	
Membrane d'alumine-face d'imprégnation	416	λ (nm)	-	661	709	0,999
		$\Delta\lambda$ (nm)	-	72	133	
Membrane d'alumine-face opposée	416	λ (nm)	578	633	700	0,999
		$\Delta\lambda$ (nm)	166	48	131	
Membrane d'alumine non imprégnée	416	λ (nm)	571	-	-	0,999
		$\Delta\lambda$ (nm)	66	-	-	

Tableau 3. Paramètres (position et largeur à mi-hauteur des bandes 0-0 et 0-1 caractéristiques du P3HT) obtenus par la décomposition des spectres d'émission mesurés sur un film du P3HT après traitement thermique à 250 °C pendant 30 minutes, une membrane d'alumine imprégnée avec du P3HT sur ses deux faces : face d'imprégnation et face opposée et une membrane d'alumine non imprégnée à 416 nm à température ambiante à l'aide du spectrofluorimètre John-Yvon Fluorog 3.

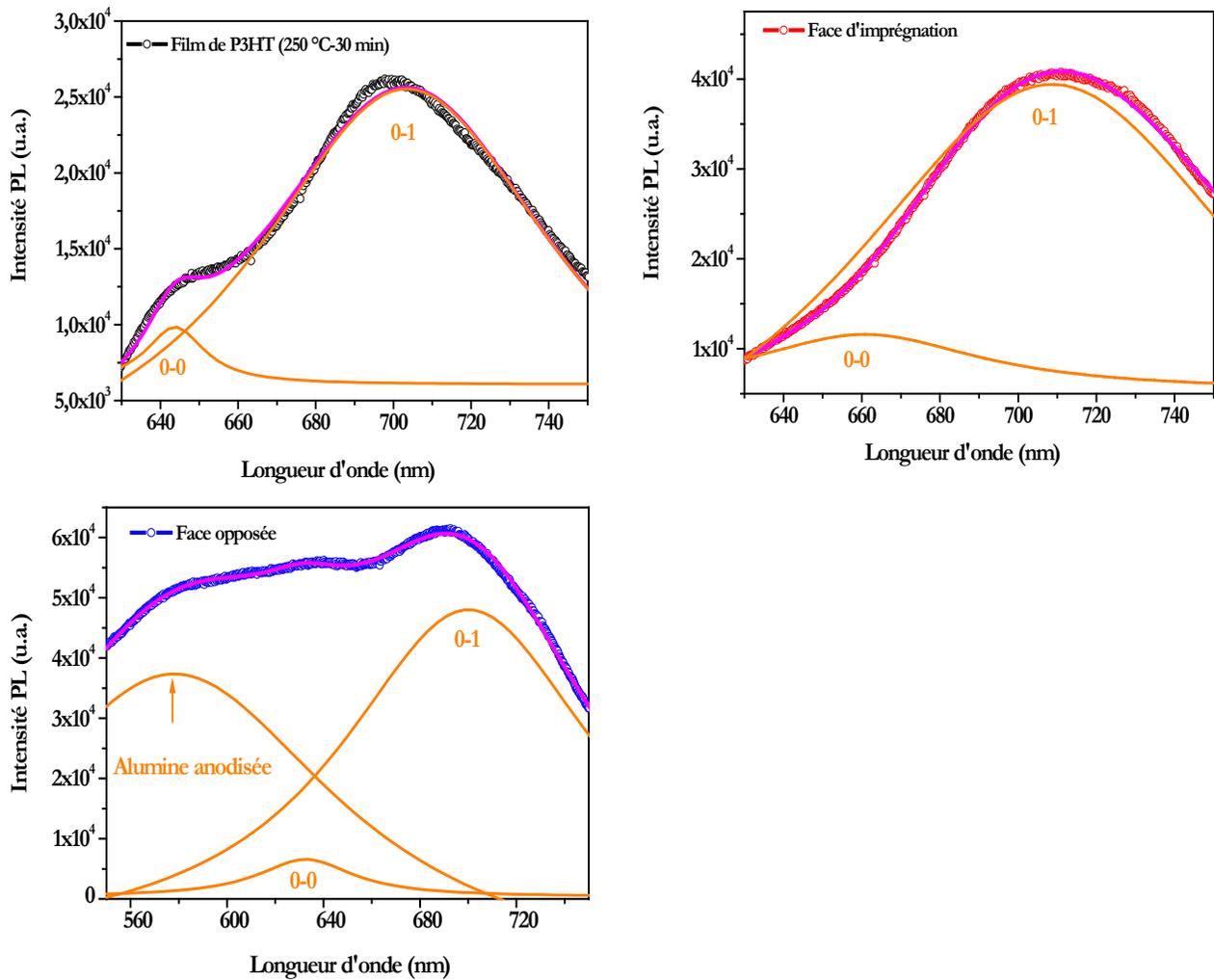


Figure 2. Spectres de photoluminescence extraits des cartographies de PL pour $\lambda_{exc}=416$ nm (largeur de fente 2 nm et temps d'acquisition=1s) mesurés sur un film de P3HT préparé à partir d'une solution de 10 mg/mL et traité thermiquement à 250 °C (noir), sur la face d'imprégnation d'une membrane d'alumine (rouge) et sur la face opposée à la face d'imprégnation (bleu). Les spectres sont décomposés à l'aide des fonctions de Voigt (en orange, notés 0-0 et 0-1) et leurs résultantes sont reportées en rose.

	Configuration entrée-sortie	Excitation (nm)		Bande 0-0	Bande 0-1	R ²
Nanofibre P3HT- SWNT dans les pores	HH	488	λ (nm)	635	704	0,996
			$\Delta\lambda$ (nm)	37	126	
	HV	488	λ (nm)	634	704	0,993
			$\Delta\lambda$ (nm)	36	141	
	VH	488	λ (nm)	635	704	0,996
			$\Delta\lambda$ (nm)	34	127	
	VV	488	λ (nm)	635	704	0,993
			$\Delta\lambda$ (nm)	35	144	

Tableau 4. Paramètres (position et largeur à mi-hauteur des bandes 0-0 et 0-1 caractéristiques du P3HT) obtenus par la décomposition des spectres d'émission mesurés sur des nanofibres du P3HT dans les pores de l'alumine en spectroscopie micro-PL polarisée à 488 nm suivant quatre configurations en entrée-sortie HH, HV, VH et VV.

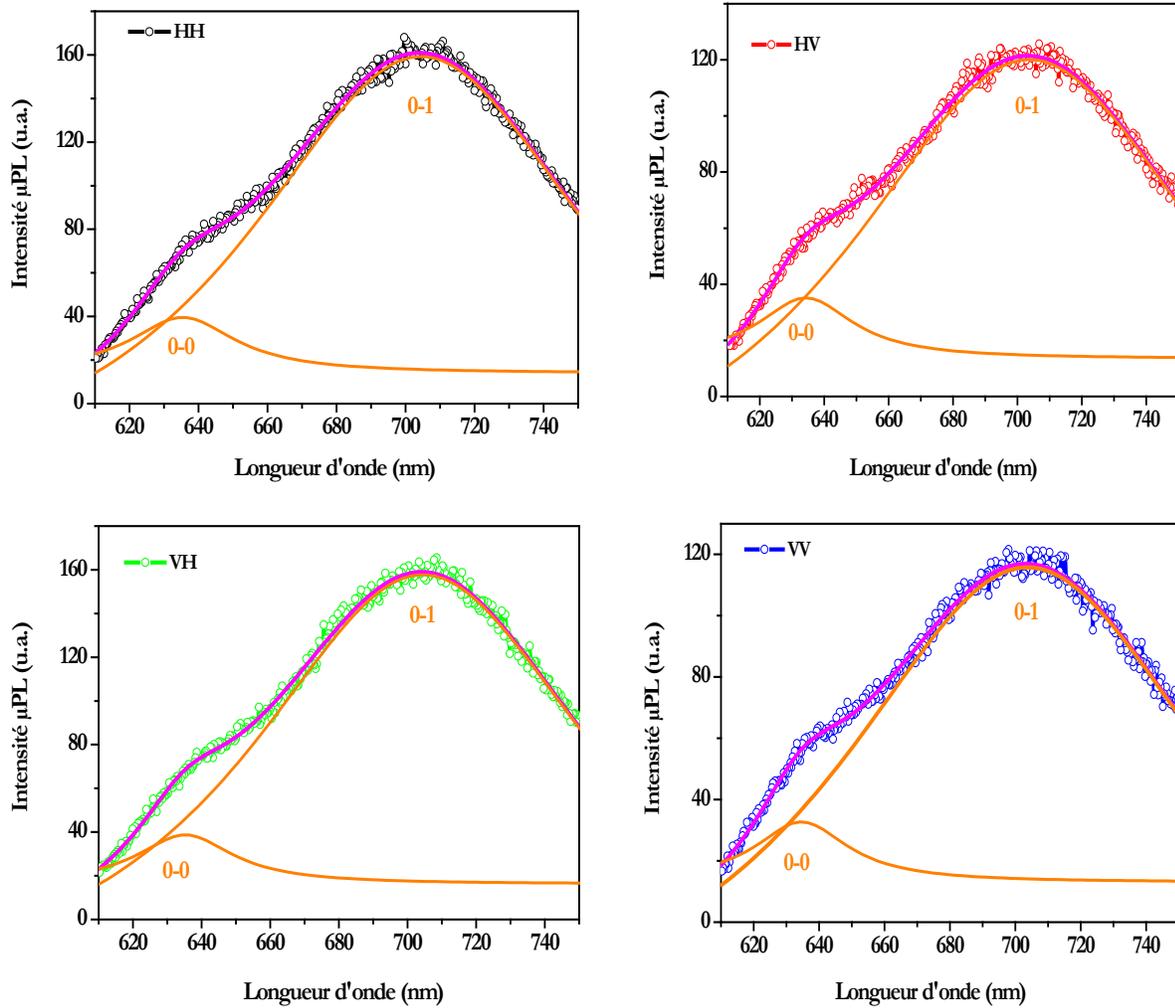


Figure 3. Etude de spectroscopie de micro-PL sur des nanofibres de P3HT dans les pores de la membrane d'alumine selon 4 configurations de polarisation en entrée-sortie (HH, VV, HV et VH). ($\lambda_{exc}=488$ nm, objectif x50 LF fluoré, réseau 300 traits/mm: puissance: 5×10^{-5} mW, temps d'acquisition: 20 s). Les spectres sont décomposés à l'aide des fonctions de Voigt (en orange, notés 0-0 et 0-1) et leurs résultantes sont reportées en rose.

- Annexe 4-

**Effet de polarisation de la lumière
en micro-spectroscopies de diffusion
Raman et de photoluminescence :
détermination des facteurs correctifs
des appareils par l'étude Raman du
benzène liquide**

Les études de spectrométrie en lumière polarisée sont très utiles car elles permettent de mettre en évidence d'éventuels effets d'orientation des molécules. L'emploi de ces techniques pour nos systèmes constitués de P3HT et de nanotubes de carbone est en particulier d'un grand intérêt pour obtenir des renseignements sur l'orientation préférentielle des chaînes de polymère ou des tubes. Au cours de cette thèse, nous avons employé à cette fin des filtres polariseurs et analyseurs pour le dispositif Raman (Raman à transformée de Fourier Bruker Multiram, excitation laser à 1064 nm) et pour le spectromètre de photoluminescence (Renishaw Invia, 488 nm). Ces appareils sont équipés d'un microscope permettant d'analyser des zones de l'ordre du μm^2 . La lumière laser d'excitation est polarisée rectilignement, sa direction peut être basculée à 90° à l'aide d'une lame $\Lambda/2$, l'ajout d'un analyseur sur le chemin de sortie de la lumière sélectionne une direction particulière du champ électrique, enfin, une lame demi-onde permet au champ d'être toujours orienté de la même façon sur le réseau du spectromètre.

Dans les deux études présentées ci-dessous, nous avons cherché à déterminer la présence d'éventuels facteurs correctifs introduit par l'appareillage sur les intensités mesurées en fonction des polarisations du champ en entrée et en sortie. Pour cela, nous avons réalisé une étude Raman polarisé d'un liquide dont les modes sont parfaitement déterminés : le benzène.

I. Etude du benzène liquide par diffusion Raman polarisée à $\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm

La molécule de benzène constituée de 6 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène possède 30 modes de vibrations fondamentaux, dont certains sont des modes dégénérés vu la symétrie élevée de la molécule [1,2]. La molécule possède 20 modes de vibration distincts, dont sept sont actifs en diffusion Raman. Ces vibrations appartenant aux classes de symétrie E_{1g} , E_{2g} , A_{1g} , actives en diffusion Raman sont localisées à 606, 850, 992, 1178, 1595, 3048 et 3062 cm^{-1} . Le mode de respiration du benzène situé à 992 cm^{-1} et le stretching C-H à 3062 cm^{-1} sont les 2 modes A_{1g} de plus haute symétrie.

Dans un liquide, le nombre de molécules dans un volume de quelques μm^3 est si grand que toutes les positions sont atteintes statistiquement de manière équivalente. Le rapport d'intensité Raman d'un même mode mesuré sur les spectres où les champs électriques incident et diffusé sont pris successivement perpendiculaire et parallèle respecte les règles suivantes:

- Si le mode est de la plus haute symétrie (A_{1g}), le rapport $I_{\text{perpendiculaire}}/I_{\text{parallèle}}$ est compris entre 0 et $\frac{3}{4}$ en fonction de la polarisation du mode.
- Pour les autres symétries, le rapport $I_{\text{perpendiculaire}}/I_{\text{parallèle}}$ est toujours égal à $\frac{3}{4}$.

Ce rapport de $\frac{3}{4}$ peut donc servir à mesurer les effets de polarisation introduits par l'appareil, il faut calculer ce facteur correctif pour l'entrée comme pour la sortie pour ensuite pouvoir l'introduire dans nos mesures.

Les modes situés à 606, 850, 1178, et 1595 cm^{-1} correspondent à des vibrations dégénérées. Toutefois, la vibration à 1595 cm^{-1} est dédoublée par résonance de Fermi [3], le mode à 850 cm^{-1} est de symétrie E_{1g} est de très faible intensité et celui à 606 cm^{-1} peut subir une augmentation d'intensité au fait du couplage électron-phonon à une excitation 1064 nm [4]. Ces modes ne conviennent donc pas pour déterminer d'éventuels facteurs correctifs liés aux effets de polarisation. Par conséquent, le mode à 1178 cm^{-1} appartenant à la classe de symétrie E_{2g} est celui d'intérêt pour tester la polarisation sur le benzène liquide. Pour un liquide isotrope comme le benzène, on s'attend à mesurer les rapports d'intensité suivants dans les diverses configurations en entrée et sortie : $I_{VV}/I_{HH} = 1$ et $I_{VH}/I_{VH} = I_{HV}/I_{VV} = 0,75$ avec VV (resp. HH) correspond à la polarisation verticale à l'écran (resp. horizontale à l'écran) en entrée et en sortie.

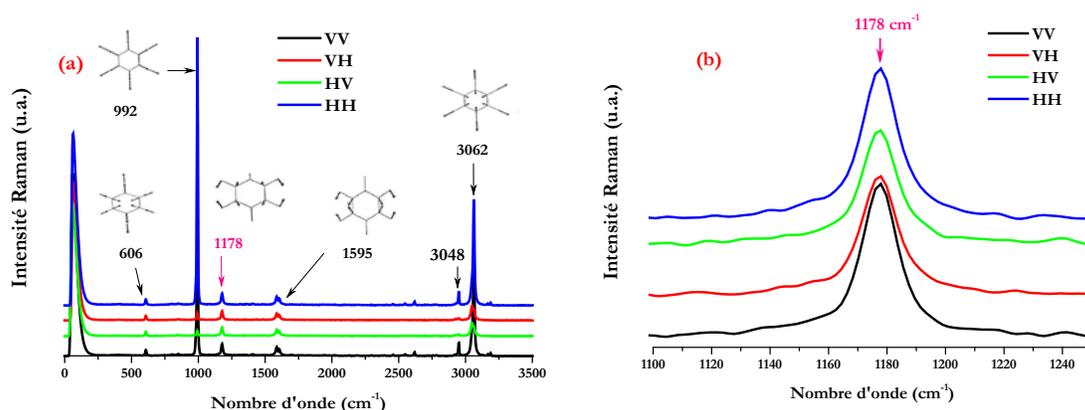


Figure 1. (a) Spectres Raman ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm, objectif (x10)) du benzène liquide obtenus suivant les différentes configurations polariseur-analyseur VV, VH, HV et HH. Les formes de vibrations sont également reportées. (b) Agrandissement sur la bande à 1178 cm^{-1} .

La figure 1 montre les spectres Raman du benzène liquide enregistrés suivant les différentes configurations en entrée (première lettre) et sortie (dernière lettre) VV, VH, HV et HH, avec V pour

une orientation verticale à l'écran et H pour une orientation horizontale à l'écran. La mesure de l'intensité de la bande à 1178 cm^{-1} dans les quatre configurations a donné les rapports d'intensité suivants: $I_{VV}/I_{HH}\approx 1,0$ et $I_{HV}/I_{VH}\approx 0,76$. Il n'y a donc pas de facteur correctif à apporter sur nos mesures effectuées sur ce spectromètre Raman et dans ces conditions.

II. Etude du benzène liquide par diffusion Raman polarisée à $\lambda_{\text{exc}}=488\text{ nm}$

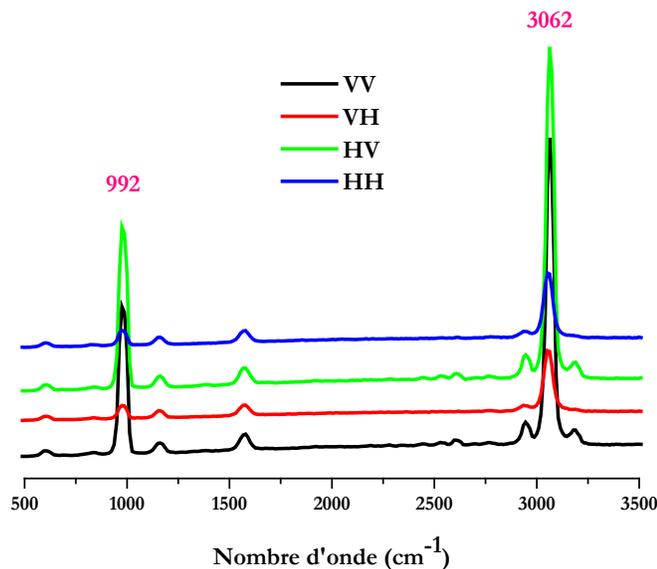


Figure 2. Etude en configuration de spectroscopie Raman polarisée sur du benzène liquide. ($\lambda_{\text{exc}}=488\text{ nm}$, objectif x50 LF fluoré, réseau 300 traits/mm).

La figure 2 présente les spectres de diffusion Raman polarisée mesurés sur le benzène liquide suivant les quatre configurations VV, HH, VH et HV à l'aide du montage en configuration d'étude de la photoluminescence : $\lambda_{\text{exc}}=488\text{ nm}$, objectif x50, réseau 300 traits/mm. Ce montage est celui qui a été utilisé pour mesurer la photoluminescence des nanofibres de P3HT et des nanocomposites. Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés aux bandes localisées à 992 et 3062 cm^{-1} attribuées respectivement à la vibration du cycle benzène et à la vibration de la liaison C-H. Pour la bande localisée à 992 cm^{-1} maximale en HV, une réduction d'intensité est attendue en configuration HH d'un facteur de 10. L'intensité mesurée de cette bande en HV ($I_{HV} = 2254\text{ cps}$) est environ 11 fois plus grande que celle mesurée en polarisation HH ($I_{HH} = 202\text{ cps}$). Concernant la bande à 3062 cm^{-1} , il est attendu que l'intensité en configuration HH soit égale à 25-30% de celle en configuration

HV. La mesure de l'intensité de cette bande dans les quatre configurations a donné les valeurs suivantes: $I_{HV} = 4870$ cps, $I_{HH}=1100$ cps, $I_{VV}=4520$ cps et $I_{VH}=1010$ cps. Le facteur I_{HH}/I_{HV} vaut expérimentalement environ 0,23.

Cette étude permet donc de conclure que ce dispositif, dans la configuration utilisée, n'induit qu'une légère modification des intensités.

Bibliographie de l'Annexe 4

- [1] Painter, P. C.; Koenig, J. L. Liquid Phase Vibrational Spectra of 13 C-Isotopes of Benzene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* **1977**, 33 (11), 1003–1018.
- [2] Krasser, W.; Ervens, H.; Fadini, A.; Renouprez, A. J. Raman Scattering of Benzene and Deuterated Benzene Chemisorbed on Silica-supported Nickel. *Journal of Raman Spectroscopy*, **1980**, 9 (2), 80-84.
- [3] Sushchinski, M. M.; Mulbakhmetov, E. M. Infrared absorption band shapes and the rotational motion of molecules in liquids. Methyl halides and deuteromethyl halides. *Optika i Spektroskopia* **1964**, 16, 234-237.
- [4] Varsanyi, G.; *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives* Academic press, New-York and London **1969**.

Thèse de Doctorat

Dalila KHLAIFIA

Conception, modélisation et nanostructuration de nouveaux dérivés du P3HT et composites pour la photoconversion

Design, modeling and nanostructuration of new derivatives of P3HT and composites for photoconversion

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine en plein essor de l'Electronique Organique et Imprimée dont les domaines d'applications sont nombreux. Concernant la couche photoactive pour les dispositifs photovoltaïques, deux axes de recherche sont très actifs: (i) la conception de nouvelles molécules/polymères possédant des caractéristiques structurales et optoélectroniques améliorées (ii) la nanostructuration et l'hybridation de ces matériaux. Dans ce contexte, une première étude par modélisation a permis d'établir la relation entre structure et propriétés optiques des oligomères du 3-hexylthiophène (3HT) ainsi que celles du polymère P3HT par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en s'appuyant sur une étude expérimentale récente de la littérature. Dans la seconde étude, de nouvelles molécules ont été modélisées à une fin de photoconversion améliorée via une stratégie de réseaux interpénétrés. Le comportement donneur-accepteur a été évalué pour six molécules à base d'entités 3HT couplées à diverses entités moléculaires puis associées au dérivé du fullerène PC61BM. L'objectif poursuivi est double : accroître la gamme spectrale d'absorption et ajuster les niveaux d'énergie avec ceux du PC61BM. Parallèlement, une étude expérimentale de nanofibres composites P3HT-SWNT (nanotubes de carbone mono-parois) a été menée. Les effets de la nanostructuration par méthode template sur la structure et les propriétés optiques ont été déterminés, d'une part pour le P3HT regio-régulier, d'autre part pour le composite P3HT-SWNT. Une organisation remarquable des SWNT induite par l'orientation préférentielle des chaînes de P3HT dans les nanofibres a en particulier été obtenue.

Mots clés: poly(3-hexylthiophène) (P3HT), oligomère, DFT, donneur-accepteur, nanocomposite, nanotubes de carbone, méthode *template*, nanofibre.

Abstract

This PhD work deals with Organic and Printed Electronics in relation with photovoltaics. Concerning the photoactive material of photovoltaic devices, two ways of research and development are much investigated: (i) design of new molecules/polymers with improved structural and optoelectronic characteristics, (ii) nanostructuration and hybridization of such materials. In this context, a first study focused on establishing the relationship between the structure and the optical properties of 3-hexylthiophene (3HT) oligomers and the corresponding polymer P3HT with a modeling approach by the density functional theory (DFT). This study was supported by experimental results reported recently in the literature. In a second study, new molecules have been designed and modeled with a target of improved photoconversion by using an interpenetrating network. The donor-acceptor behaviour was evaluated for six new molecules based on 3HT entities coupled to different molecular species and then associated to PC61BM, a fullerene derivative. The purpose was double: to increase the spectral range of absorption and to optimize the energy levels with those of PC61BM. At the same time, composite nanofibers of P3HT and single-walled carbon nanotubes (SWNT) were investigated experimentally. The effects of the nanostructuration on the structure and the optical properties by a melt-assisted template strategy have been determined on pure regio-regular P3HT and on composite P3HT-SWNT. A remarkable organization of the SWNT has been identified and attributed to a combined effect of the strong orientation of P3HT chains along the nanofibers, altogether with the self-assembly of SWNT with polymer chains.

Key Words: poly(3-hexylthiophène) (P3HT), oligomer, DFT, donor-acceptor, nanocomposite, carbon nanotubes, template method, nanofiber.