



Centre d'Etudes Doctorales : Sciences et Techniques de l'Ingénieur

N° d'ordre :...06/2016...

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr/Mme/Mlle : Ouafae NINIS

Spécialité : Physique des matériaux et nanostructures

Sujet de la thèse : Nouveaux matériaux moléculaires π -conjugués pour des applications photovoltaïques : Conception, Modélisation, et Caractérisation.

Thèse présentée et soutenue le : 13/02/2016 devant le jury composé de

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
ABDI Farid	PES	FST de Fès	Président
HAMDAOUI Bassou	PES	FST de Marrakech	Rapporteur
BEJJIT Lahcen	PES	EST de Meknès	Rapporteur
ESSAHLAOUI Abdelouahed	PH	FP de Taza	Rapporteur
ZGOU Hsaine	PH	FP de Ouarzazate	Examineur
LAMCHARFI Taj-Dine	PES	FST de Fès	Invité
TOUFIK Hamid	PH	FP de Taza	Examineur
ABARKAN Mustapha	PES	FP de Taza	Co-Directeur de thèse
BOUACHRINE Mohammed	PES	EST de Meknès	Co-Directeur de thèse

Laboratoire d'accueil : Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur
Etablissement : Faculté Polydisciplinaire de Taza



Résumé de la thèse

La production onéreuse du silicium solaire a mobilisé les chercheurs pour réduire les coûts de production des cellules photovoltaïques, en d'autres termes retrouver une alternative à coût réduit. La découverte des semi-conducteurs organiques a donné naissance à une nouvelle génération de modules légers et flexibles avec des techniques de production très économiques, ce qui a apporté un changement révolutionnaire pour le photovoltaïque industrielle. Actuellement, plusieurs approches en ingénierie moléculaire visent toutes un meilleur contrôle des propriétés optoélectroniques et de la stabilité structurelle des matériaux conjugués pour devenir fonctionnelles au domaine photovoltaïque. Ce contrôle ne provient que d'une bonne compréhension des paramètres susceptibles de régir les mécanismes de transport de charge au sein du matériau.

Dans cette optique, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre générale de l'étude, à l'échelle moléculaire, de l'impact de la structure sur les propriétés électroniques optiques et photovoltaïques de composés conjugués. Nous avons mené une investigation théorique sur les oligopyrroles et les oligofuranes, pour voir en détail l'effet de la longueur de la chaîne ainsi que le dopage sur les propriétés électroniques et optiques. Les différents résultats théoriques sont établis en se basant sur les approches de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ensuite nous proposons une famille de dérivés pyrroliques. Notre objectif est de développer de nouveaux composés moléculaires π -conjugués, en agissant sur la structure chimique de la molécule monomère du pyrrole, et encore mettre en évidence des matériaux susceptibles d'offrir des propriétés optoélectroniques remarquables en particulier de faibles énergies de gap. Les résultats obtenus montrent d'une manière générale que les propriétés structurelles et la substitution entraînent des changements positifs sur les propriétés optoélectroniques. D'autre part, trois nouveaux azo-colorants à base de Pyrrole ont été étudiés pour découvrir leur performance photovoltaïque à être utilisés comme sensibilisateurs dans les cellules solaires à colorants. Une autre approche consiste à étudier un nouveau copolymère PEDOT-PVK pouvant être utilisé comme sous-couche injectrice dans les dispositifs photovoltaïques à hétérojonctions. Des expériences ont été réalisées afin d'étudier le comportement diélectrique de ce copolymère en fonction de la température et en fonction de la fréquence.

Mots clés : Propriétés photovoltaïques, Energie de Gap, optoélectroniques, diélectriques, semi-conducteurs organiques, oligomères, DFT.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Sciences d'Ingénieur (LSI) à la Faculté Polydisciplinaire de Taza. Je tiens alors à remercier Monsieur Mohammed SRITI, le directeur du Laboratoire LSI de la Faculté Polydisciplinaire de Taza de m'avoir acceptée dans son laboratoire.

D'abord, je remercie mes deux directeurs de thèse Messieurs : Mustapha ABARKAN et Mohammed BOUACHRINE, de m'avoir proposé le sujet de cette thèse. Monsieur Mohammed BOUACHRINE qui m'a fait bénéficier de son expérience et m'a élucidé l'essentiel de ce que je connais des matériaux π conjugués et de la méthode DFT, ainsi que pour son calme et sa gentillesse. Et Monsieur Mustapha ABARKAN, pour m'avoir formé et soutenu pendant ces années de thèse. Il m'a souvent encouragé et conseillé avec beaucoup d'efficacité. Je lui en suis très reconnaissante.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Farid ABDI, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, qu'il soit remercié pour l'intérêt scientifique qu'il a porté à ce travail.

J'adresse mes respectueux remerciements aux Messieurs les professeurs : Abdelouahed ESSAHLAOUI de la Faculté Polydisciplinaire de Taza, Bassou Hamdaoui de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech, et Lahcen BEJJIT de l'Ecole Supérieure et technique de Meknès, qu'ils m'ont fait l'honneur de juger ce travail et d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse.

Je remercie très sincèrement Monsieur Hamid TOUFIK qui m'a fait bénéficier de son expérience et pour son aide à l'élaboration des échantillons, et qui a bien voulu examiner ce travail. Je remercie également Messieurs : Taj-Dine LAMCHARFI professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, et Hsaine ZGOU, professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Ouarzazate, pour l'honneur qu'ils me font d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Merci également à Monsieur Elhouceine ABARKAN, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Fès, de m'avoir accueilli dans le Laboratoire LSSC où j'ai effectué mes expériences sur les propriétés diélectriques du copolymère PEDOT-PVK.

Je remercie toute l'équipe du laboratoire, spécialement les thésards pour leur amitié et leur bonne humeur (Yousra, Imane, Samir, Younes, Slimane). Je souhaite à tous bonne route.

Je ne pourrais pas finir sans inclure dans ces remerciements les personnes les plus chères qui ont supporté mon indisponibilité: Ma mère et mes sœurs Fatima et Safae, et plus particulièrement Assiya, c'est à elle que je dédie ce travail.

SOMMAIRE :

Introduction.....	8
CHAPITRE I: GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES π -CONJUGUÉS ET LEURS APPLICATIONS DANS LE DOMAINE PHOTOVOLTAÏQUE.	10
I. INTRODUCTION AU PHENOMENE PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES ORGANIQUES:.....	11
II. APPROCHES CHIMIQUES DES MOLECULES π - CONJUGUEES:.....	13
1. Configuration électronique :.....	13
2. Dopage chimique :	15
III. APPROCHES PHYSIQUES : Contributions énergétiques des propriétés structurales-génération de charge	19
1. Notions de structure de bandes :.....	19
2. Création de charge et porteurs de charge libres:	20
2.1. la conduction au sein d'un semi-conducteur :.....	20
2.2. Création de charges libres à travers le dopage chimique :	21
IV. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE MATERIAUX CONJUGUÉS :.....	24
1. Transistors organiques a effet du champs:.....	24
2. Diodes électroluminescentes:.....	25
3. Batteries rechargeables:	26
4. Protection contre la corrosion:.....	26
5. Les cellules solaires organiques :	27
5.1. Le soleil comme source d'énergie durable :	27
5.2. Cellules solaires à base des cristaux (inorganiques):	27
5.3. Le phénomène de la photogénération dans les composants organiques :	30
5.4. Types de cellules solaires organiques :	31
5.5. Les nouveautés technologiques dans la réalisation des cellules solaires :	36
REFERENCES :	38
CHAPITRE II : OUTILS ET METHODES	40
1. LA MODELISATION NUMERIQUE COMME MOYEN POUR L'ETUDE THEORIQUE DES SYSTEMES MOLECULAIRES:.....	41
2. LE CADRE THEORIQUE : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE	41
2.1. Approches quantiques et concepts de base :	41
2.2. Fondements du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité :	43

2.3. Les fonctionnelles de la densité :	54
3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DES MATERIAUX :	60
3.1. La spectroscopie moléculaire :	60
3.2. Etude diélectrique:	62
REFERENCES :	66
CHAPITRE III : ETUDE DE COMPOSES DERIVES DU PYRROLE POUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE	67
1. ASPECTS généraux sur les propriétés pyrroliques:	68
1.1. Méthodes de préparation des pyrroles :	68
1.2. Propriétés physico-chimiques du pyrrole et du Polypyrrole:	69
2. Étude sur les oligopyrroles et les oligopyrroles substitués sur les sites 3,4 du cycle pyrrolique :	70
2.1. Méthodes de calculs :	70
2.2. Structures étudiées :	71
2.3. Paramètres géométriques:	72
2.4. Propriétés optoélectroniques:	76
2.5. Propriétés d'absorption:	80
2.6. Effet du dopage sur les composés étudiés:	82
3. Matériaux π -conjugués à base de pyrrole destinés pour des applications en cellules solaires à colorants:	84
3.1. Role du chromophore au sein des cellules solaires à colorants:	84
3.2. Présentation des chromophores étudiés:	86
3.3. Les structures géométriques:	87
3.4. Étude photovoltaïque:	89
4. Conclusion :	99
REFERENCES:	100
<u>CHAPITRE IV</u> : INVESTIGATION SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES OPTOÉLECTRONIQUES ET DIÉLECTRIQUES DU POLYFURANE ET DU COPOLYMÈRE (PEDOT-PVK) COMME SEMI-CONDUCTEURS ORGANIQUES.	103
1. ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DU POLYFURANE ET SES OLIGOMÈRES:	104
1.1. Introduction générale sur le polyfurane :	104
1.2. Etude par la méthode DFT des oligofuranes:	105
1.3. Étude spectroscopique sur le Polyfurane neutre:	112
2. CARACTÉRISATIONS CHIMIQUE ET ÉLECTRIQUE DU PEDOT-PVK :	115
2.1. Introduction:	115
2.2. Résultats spectroscopiques :	117

2.3. Étude diélectrique du copolymère PEDOT-PVK:.....	118
3. CONCLUSION:.....	126
RÉFÉRENCES:	127
CONCLUSION GÉNÉRALE:	129

INTRODUCTION GENERALE:

Dans ces dernières décennies, les semi-conducteurs organiques ont suscité un intérêt croissant auprès des chercheurs. Grâce à leurs caractéristiques spécifiques par rapport aux semi-conducteurs inorganiques (format flexible et transparent, faible poids, et production facile à bas coût) le domaine d'électronique industrielle a connu un grand essor. Le caractère semi-conducteur provient de l'alternance entre liaisons doubles et simples le long de la chaîne carbonée, constituant ce qu'on appelle « matériaux π -conjugués ». Si la conduction au sein d'un matériau nécessite la formation des porteurs de charge et que ceux-ci soient délocalisés, la présence de liaisons doubles facilite la création des porteurs pour une molécule conjuguée. Au cours d'une absorption dans le spectre visible (λ entre 400 et 600nm), l'énergie correspondante à une transition HOMO \rightarrow LUMO est de 8 à 9 eV pour une liaison simple et baisse jusqu'à 2 ou 3 eV. Il est clair que l'énergie de Gap (LUMO-HOMO) représente la quantité de base dans la théorie de bandes d'orbitales moléculaires (O.M). Cette quantité qui caractérise l'électroactivité d'un matériau, elle est au sens large contrôlée par la longueur de conjugaison π en plus de l'ordre du dopage. Depuis trente ans, la découverte du premier composé organique conducteur a été pour le polyacétylène de Shirakawa. Plus tard, ce dernier a donné sa place pour le polyaniline, qui représente une processabilité avantageuse. Au cours de cette dernière décennie, le Polythiophène a constitué le polymère le plus étudié en vertu de ses propriétés pertinentes pour la microélectronique.

Alors, ce travail de thèse a été mené au sein du Laboratoire Sciences d'Ingénieur de la Faculté Polydisciplinaire de Taza, il s'inscrit dans le cadre de la thématique portant sur la conception et la caractérisation de nouveaux oligo-/copolymères π -conjugués à propriétés spécifiques en vue d'applications en cellules solaires. Dans ce travail nous avons opté pour les hétérocycles aromatiques reconnus par une conductivité élevée et une bonne stabilité environnementale.

Le plan de ce manuscrit on peut le décrire comme ci-dessous :

- Chapitre I : Nous commençons par un rappel sur les bases théoriques nécessaires à la compréhension des phénomènes physicochimiques mis en évidence au sein des composés conjugués. Ensuite, nous présentons les différentes applications

industrielles de ces composés, et nous terminons par un état de l'art qui décrit l'évolution des cellules solaires organiques et inorganiques.

- Chapitre II : Ce chapitre est consacré à décrire les outils théoriques, les techniques expérimentales ainsi que le dispositif de mesure, utilisés pour caractériser et analyser les composés étudiés.
- Chapitre III : dans un premier temps, nous utilisons la méthode DFT pour étudier les paramètres structuraux, électroniques et optiques d'une liste d'oligopyrroles et pour une famille de dérivés substitués d'oligopyrroles. Ensuite, nous proposons trois chromophores à base de pyrrole pour les cellules solaires à colorant.
- Chapitre IV : Symétriquement au chapitre précédent, nous présentons les résultats d'une étude sur les oligofuranes par la DFT, en plus d'une analyse spectroscopique effectuée sur le polyfurane et un nouveau copolymère PEDOT-PVK. Une caractérisation diélectrique sur le nouveau copolymère est aussi mise au point, permettant de découvrir l'effet de la température et la fréquence sur les propriétés diélectriques (ϵ' , ϵ'' , σ). Ces résultats feront l'objet d'une discussion détaillée et seront comparés avec ceux de nombreuses études de la littérature.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES π -CONJUGUÉS ET LEURS APPLICATIONS DANS LE DOMAINE PHOTOVOLTAIQUE.

Ce chapitre est consacré à l'état de l'art de l'utilisation des matériaux organiques π -conjugués en optoélectronique, ayant pour objectif de donner une description des matériaux conjugués ainsi que les différents effets pouvant mener à la conduction et à la photogénération.

I. INTRODUCTION AU PHENOMENE PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES COMPOSÉS MOLÉCULAIRES ORGANIQUES:

L'innovation a permis aux matériaux organiques, considérés en tout début comme isolants, d'élargir leur présence dans plusieurs domaines : automobile, médicinal, spatial...En effet, le développement de nouveaux composés organiques, à propriétés spécifiques, ouvre la voie vers des produits révolutionnaires: revêtement technique [1], composants photovoltaïques [2-4], électroniques [5-7] , cellules solaires flexibles[8], polymères à mémoire de forme [9-11].

Suite à la crise énergétique des années soixante-dix, en plus du changement climatique récent, la technologie photovoltaïque a suscité l'attention des gouvernements et des industriels comme moyen autonome, silencieux et propre pour la production d'énergie. Dans cette optique, de nombreuses possibilités d'exploitation sont étudiées puis expérimentées actuellement dans l'espoir d'une commercialisation future. La fabrication des cellules photovoltaïques est à base des matériaux semi-conducteurs. La lumière excite les électrons dans une zone située à l'interface entre deux couches différentes du semi-conducteur et engendre un courant électrique. L'énergie lumineuse issue du rayonnement solaire est convertie en énergie électrique par le biais de l'effet photoélectrique découvert par Alexandre Edmond Becquerel en 1839. La production des cellules solaires, les plus répandues à l'heure actuelle, est basée sur le silicium. Cependant, son utilisation basée sur la réduction de la silice, pour obtenir du silicium très pur, demande des transformations lourdes [12] (l'équarrissage et la fusion du matériau) avec des conditions très strictes (vide poussé, contrôle précis de la température, processus long).

Dans ces dernières décennies, les nouvelles technologies tentent de produire des cellules solaires organiques qui offrent la possibilité de leur mise en forme à travers un procédé en solution [13], ce qui implique non seulement un faible coût énergétique par rapport aux composants inorganiques, mais encore un faible impact environnemental, un critère important dans la production d'énergie renouvelable. En revanche, les cellules organiques restent moins performantes à cause des rendements énergétiques réduits devant les cellules cristallines classiques, d'où vient le besoin à une recherche massive, dans le but d'optimiser les propriétés spécifiques de ces matériaux ainsi que minimiser le coût de fabrication et améliorer les rendements. La figure 1 présente l'évolution de l'optoélectronique organique menée par les différents chercheurs et sociétés du domaine.

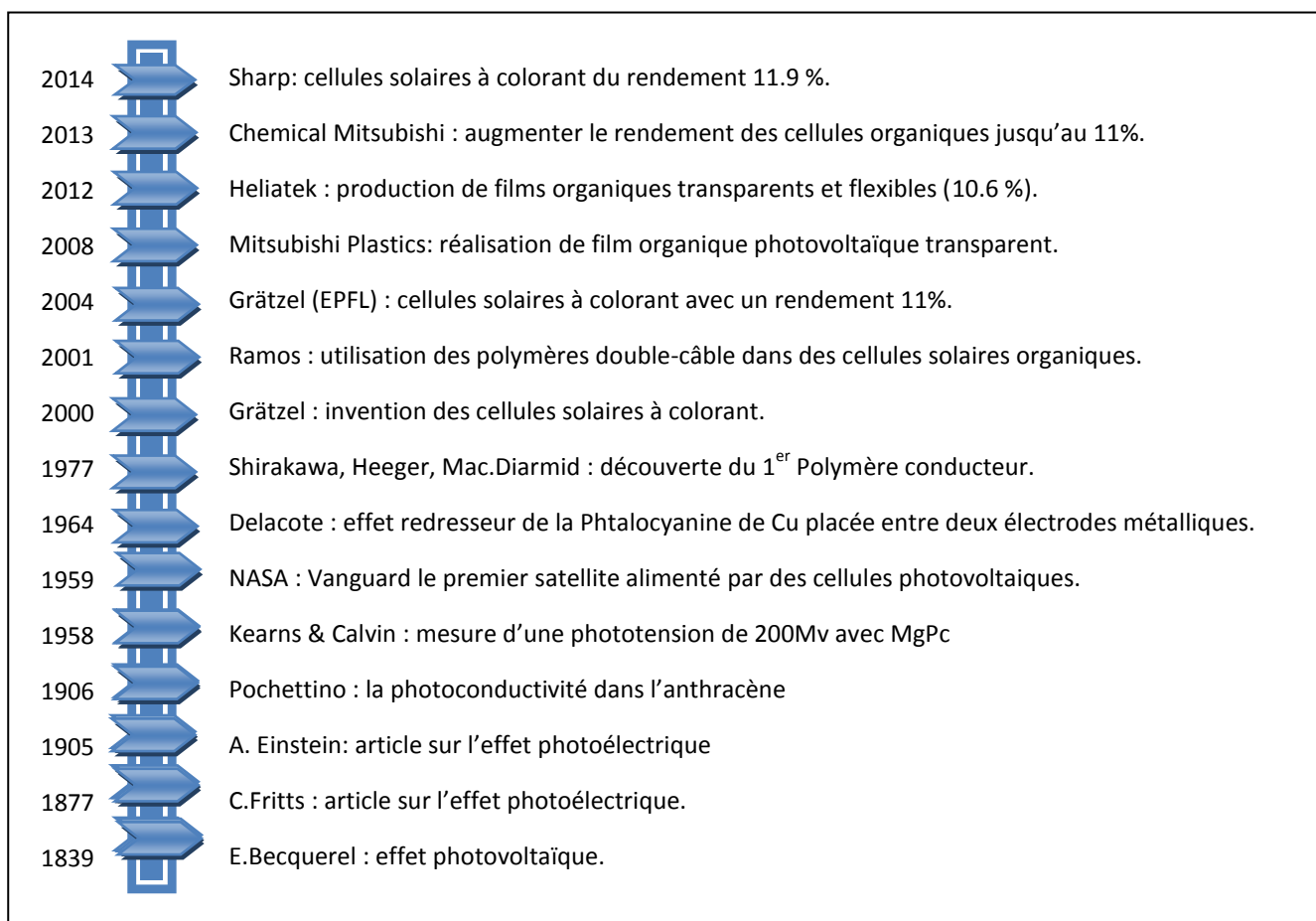


FIGURE 1: EVOLUTION DU PHOTOVOLTAÏQUE ORGANIQUE

II. APPROCHES CHIMIQUES DES MOLECULES π - CONJUGUEES:

1. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE :

Les « conducteurs organiques » sont des matériaux constitués de molécules π -conjuguées qui décrivent des systèmes caractérisés par l'alternance de liaisons simples et doubles au long de la chaîne carbonée. En premier temps, les matériaux π -conjugués ont été très peu étudiés à cause de leur insolubilité et infusibilité dans leur forme non substituée, ce qui empêchaient leur étude et leur application en solution. Ainsi, les composés synthétisés initialement comportaient un grand nombre de défauts qui peuvent influencer la reproductibilité de leurs propriétés physico-chimiques aussi que diminuer leur stabilité.

À la suite des travaux pionniers sur le polyacétylène, réalisés en 1977 par les américains A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et le japonais H. Shirakawa [14] à l'université de Pennsylvanie, plusieurs recherches portèrent sur le développement de polymères organiques π -conjugués. Shirakawa et al. ont prouvé qu'il est possible d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du polymère « polyacétylène-trans » jusqu'à 10^2 S.cm^{-1} en le dopant. Ces travaux ont été récompensés par un prix NOBEL de chimie de 2000 attribué aux trois chercheurs.

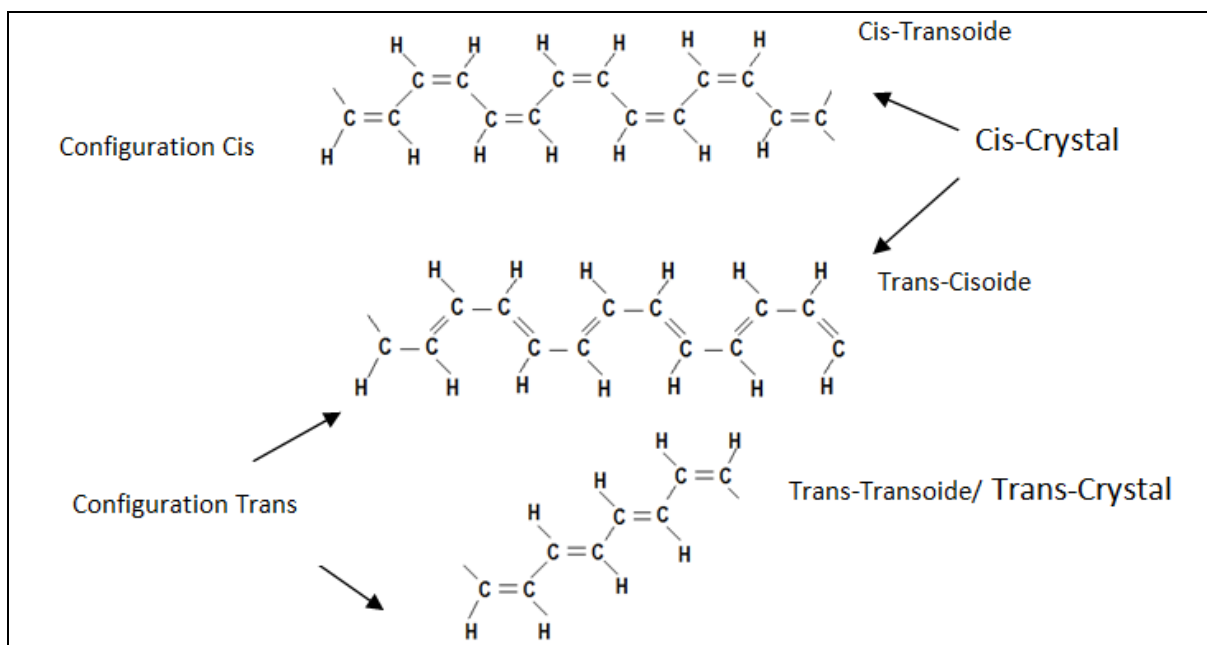


FIGURE 2: REPRESENTATION TOPOLOGIQUE DES CONFORMATIONS TRANS/CIS DU POLYACETYLENE DETERMINES PAR DIFFRACTION DE RAYONS X [15]

Le polyacétylène (figure.2) comme le reste des molécules π -conjuguées se distingue par la présence de liaisons chimiques de type π entre atomes de carbone de la chaîne, qui peuvent générer un nuage d'électrons π . Ces électrons π sont susceptibles de se déplacer le long de la chaîne conjuguée, à l'inverse des électrons σ qui assurent la stabilité du squelette de la chaîne.

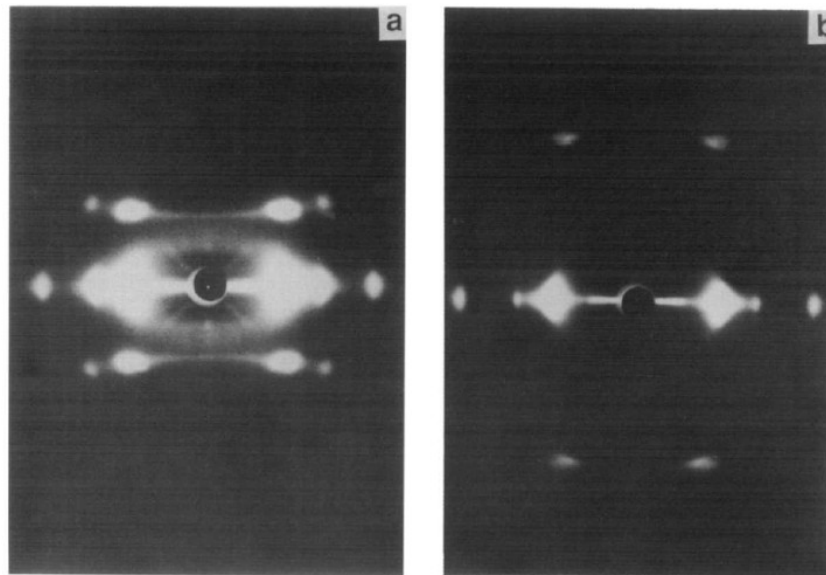


FIGURE 3: PROJECTIONS OBTENUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X POUR LA CELLULE UNITAIRE DU (a) CIS ET (b) TRANS-POLYACETYLENE [16]

Puisque le trans-polyacétylène (fig.3(b)) est la forme la plus stable du polyacétylène, sa structure trans a attiré considérablement d'attentions en comparaison avec la forme cis (fig.3(a)). Dans une chaîne trans (trans-transoïde), il y a une seule géométrie, ce qui donne lieu à plusieurs façons pour le positionnement des liaisons doubles sur les chaînes voisines contenues dans la cellule unitaire du trans-crystal.

A son état fondamental, le carbone possède une structure électronique $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$ avec deux électrons non appariés dans deux orbitales atomiques 2p précédentes et la troisième orbitale atomique 2p étant non occupée. Afin de former des liaisons covalentes avec d'autres atomes, les orbitales atomiques se recombinent pour réaliser de nouvelles orbitales hybrides. Les fonctions d'onde de ces électrons peuvent générer trois types d'hybridation [17] : sp , sp^2 , sp^3 .

- Si l'orbitale 2s s'hybride avec chacune des trois orbitales 2p, il en résulte quatre orbitales équivalentes hybridées sp^3 avec une symétrie tétraédrique.
- Au cas de l'hybridation sp , la fonction d'onde 2s se combine avec l'une des fonctions d'onde 2p, on obtient deux orbitales hybrides sp . les orbitales atomiques restant ne

seront pas modifiées contenant chacune un électron. C'est cette hybridation qui rend compte de la formation de la triple liaison entre deux atomes de carbone adjacents.

- Si le recouvrement se limite à l'orbitale 2s et à deux orbitales 2p_x et 2p_y (figure.4), les trois deviennent des orbitales hybrides sp² coplanaires formant un angle 120° entre elles.

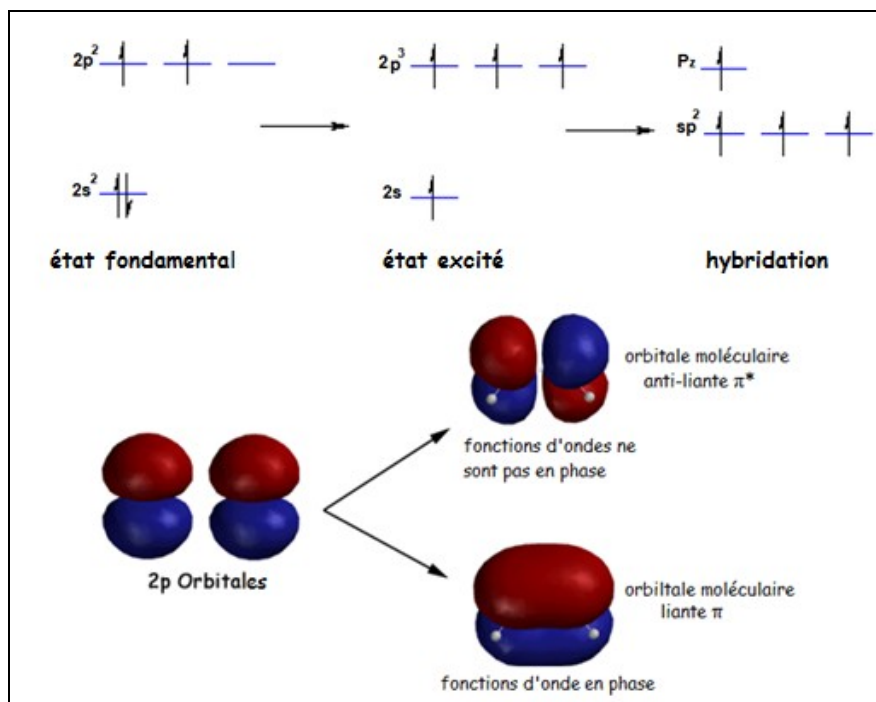


FIGURE 4: HYBRIDATION SP² DES ORBITALES ATOMIQUES 2P DE L'ATOME DE CARBONE.

A l'état d'hybridation sp², on conduit à la double liaison entre atomes de carbone constituée de liaison σ et de liaison π . En effet, chaque orbitale atomique sp² pointe vers l'atome voisin et par recouvrement avec une orbitale atomique de ce dernier on formera une liaison covalente : le doublet d'électrons est commun aux deux atomes. Il s'agit d'électrons σ peu mobiles constituant le squelette plan saturé de la molécule. Les orbitales atomiques P_z (une sur chaque carbone) restent inchangées, chacune est perpendiculaire au plan précédent et occupée par un seul électron, elles se recouvrent latéralement pour donner une orbitale moléculaire liante π et une orbitale moléculaire anti-liante π^* créant ainsi une liaison π (figure.4). Le doublet d'électrons π est placé dans l'orbitale moléculaire π (celle de la plus basse énergie) et il ne peut être assigné à un atome particulier, d'où provient le phénomène de conjugaison.

2. DOPAGE CHIMIQUE :

Dans leur forme neutre, les composés possédant une structure conjuguée disposent d'un système d'électrons π délocalisés qui leur confère le caractère des semi-conducteurs.

Pour être conducteurs, ils doivent être dopés. Le dopage des semi-conducteurs organiques diffère de celui des semi-conducteurs minéraux [18]. Ce dernier cas consiste à modifier la densité de charge par l'insertion d'impuretés. Les atomes d'impuretés occupent des positions de substitution dans le réseau cristallin. Suite au dopage, des niveaux d'énergies E_d apparaissent dans la bande interdite, soit près de la bande de conduction pour un donneur (dopage type n), soit près de la bande de valence pour un accepteur (dopage type p). Une conduction est alors possible grâce aux électrons introduits dans la bande de conduction (ou trous créés dans la bande de valence). Le terme de dopage est transposé pour les semi-conducteurs conjugués lors du passage du matériau de son état neutre à son état conducteur. Il s'agit d'un dopage chimique, c'est un processus réversible, il s'effectue soit :

- Par l'extraction d'électrons de la chaîne du polymère à l'aide des agents oxydants (des halogènes), ou l'injection d'électrons par réduction (utilisation des métaux alcalins).



- Par l'insertion des dopants ioniques à travers un électrolyte contenant des contre-ions de façon à assurer la neutralité. D'où la formation d'un sel composé du polymère chargé et des contre-ions.
- Par un dopage acido-basique peut être procéder au cas du Polyaniline.

Dans les molécules conjuguées, il existe d'autres méthodes d'introduction de charges outre le dopage chimique, l'injection d'une charge (trou ou électron) à l'interface métal/semi-conducteur et la photogénération de courant. Ce dernier cas sera plus détaillé dans le paragraphe 5.3.

Généralement, un matériau est conducteur si sa conductivité électrique σ dépasse 10^2 S.m^{-1} , isolant si σ inférieur à $10^{-10} \text{ S.m}^{-1}$ et semi-conducteur si elle est incluse dans l'intervalle limité par ces deux valeurs. Suite au dopage, la conductivité du polymère augmente de plusieurs ordres de grandeur et peut atteindre des fois le régime métallique (figure 5).

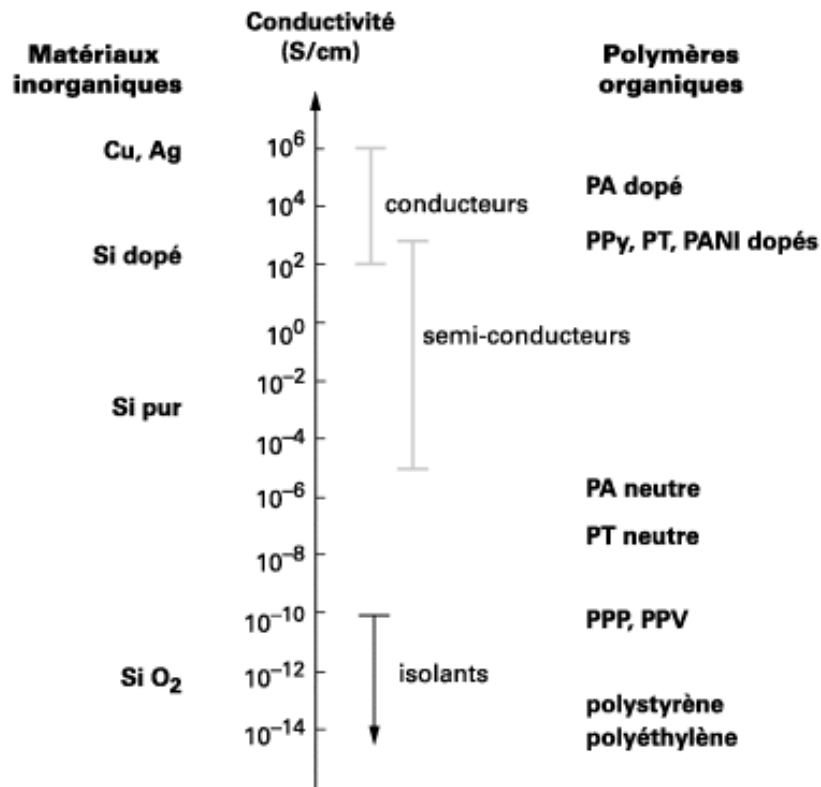
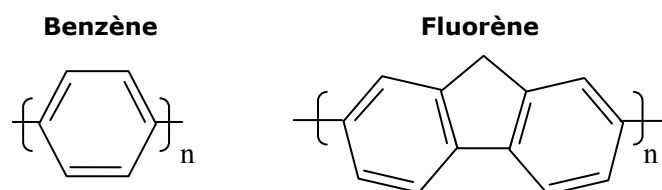


FIGURE 5 : ORDRE DE GRANDEUR DE LA CONDUCTIVITE DE PRINCIPAUX POLYMERES NEUTRES ET DOPES [16].

Les valeurs de la conductivité électronique dépendent non seulement du taux de dopage mais aussi de la méthode utilisée au dopage. En plus, le dopage chimique modifie la conductivité d'une façon permanente et ne peut être supprimé qu'après le dédopage.

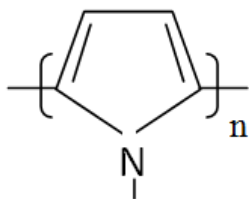
À la suite du polyacétylène, la recherche tente de retrouver de nouveaux molécules π -conjugués ayant des propriétés fonctionnelles, on peut alors citer les travaux récents effectués par M. Bouachrine et al dans le but de concevoir de nouveaux matériaux organiques prometteurs en électronique et en optique [19-21]. Ainsi, parmi les polymères π -conjugués faisant l'objet d'un grand nombre d'études en littérature, on peut distinguer trois groupes:

▪ **Aromatiques :**

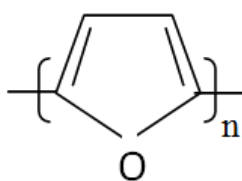


-
- **Aromatique hétérocyclique :**

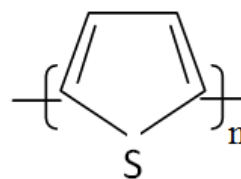
Pyrrole



Furane

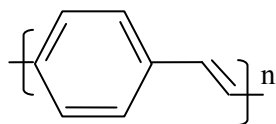


Thiophène

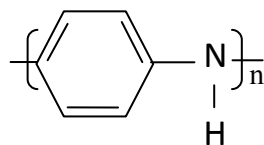


-
- **Mixte :**

p-phénylène vinylène



Aniline



Sulfure de phénylène

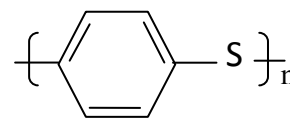


FIGURE 6: LES TYPES DE POLYMERES π -CONJUGUES.

III. APPROCHES PHYSIQUES : CONTRIBUTIONS ENERGETIQUES DES PROPRIETES STRUCTURALES-GENERATION DE CHARGE

1. NOTIONS DE STRUCTURE DE BANDES :

Comme les semi-conducteurs intrinsèques, les matériaux π -conjugués représentent une structure en bandes qui possède une bande de valence remplie et une bande de conduction vide séparées par une bande interdite appelée « bande gap » (comme le montre la figure 7).

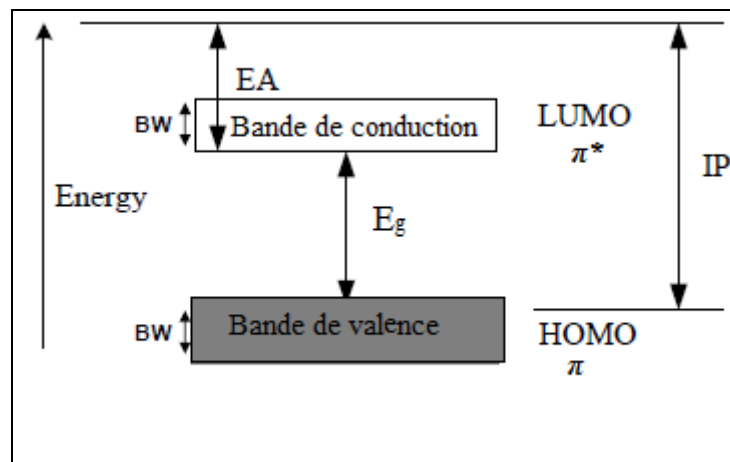
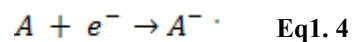


FIGURE 7: STRUCTURE DE BANDE POUR UN SEMI-CONDUCTEUR ORGANIQUE

D'une façon générale, le potentiel d'ionisation (IP) définit l'énergie requise pour la réaction d'ionisation, autrement dit le minimum d'énergie pour retirer un électron de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) vers le niveau à vide (fig.6). Les valeurs IP indiquent alors la susceptibilité ou la facilité de retirer les électrons par un accepteur d'électrons. Ces valeurs mesurent aussi la faculté d'injection d'un trou (dopage type p) :

$$A \rightarrow A^{+\cdot} + e^{-} \quad \text{Eq1.3}$$

Quant à l'affinité électronique (EA), elle constitue l'énergie pour ajouter un électron à l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie dans la bande de conduction (LUMO), elle représente la faculté d'injection d'un électron (dopage n) :



Or l'énergie gap (E_g) est la plus petite énergie de transition entre les bandes de π et π^* :

$$E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO} \quad \text{Eq1.5}$$

L'expression de l'énergie de gap E_G introduit les différents effets dépendants de la structure de la molécule [22] :

$$E_G = E_{\delta r} + E_{\theta} + E_{Res} + E_{Sub} + E_{Int} \quad \text{Eq1. 6}$$

- $E_{\delta r}$: l'énergie relative à la longueur de la liaison en alternance.
- E_{θ} : la déviation moyenne de la planéarité.
- E_{Res} : énergie de la résonance aromatique du cycle carboné.
- E_{Sub} : effets électriques inductifs ou mésomériques des substituants.
- E_{Int} : couplage intermoléculaire ou inter-chaîne à l'état solide.

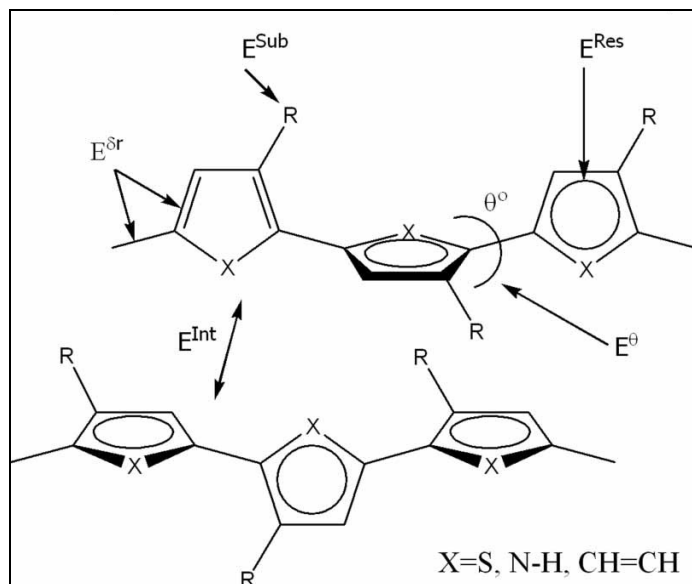


FIGURE 8: DIFFERENTS ASPECTS ENERGETIQUES AU SEIN DES CHAINES MOLECULAIRES HETEROCYCLIQUES.

2. CREATION DE CHARGE ET PORTEURS DE CHARGE LIBRES:

2.1. LA CONDUCTION AU SEIN D'UN SEMI-CONDUCTEUR :

Dans un matériau, la conduction existe si un électron se déplace vers une place vacante et l'occupe. Cependant, elle n'aura pas lieu dans des bandes complètement remplies ou vides. Pour classer un matériau parmi les métaux, les semi-conducteurs ou les isolants, il faut se renseigner sur ses propriétés électroniques :

- Les métaux constituent des conducteurs grâce à leur bande de conduction partiellement remplie.
- Les semi-conducteurs possèdent une bande de valence remplie avec une bande de conduction vide. L'énergie nécessaire pour permettre le passage depuis la bande de valence vers la bande de conduction vaut E_g .

La conductivité d'un matériau dépend généralement de la mobilité μ des porteurs de charge, elle est donnée par la relation :

$$\sigma = \sum q_i \mu_i n \quad \text{Eq1. 7}$$

q_i : la charge des espèces i ,

μ : la mobilité

n : la concentration de charges.

Dans les métaux, le nombre de collisions des porteurs de charge augmente avec la température, le nombre de porteurs reste constant, et la conductivité diminue. Pour un semi-conducteur intrinsèque (comme le silicium), le nombre de porteurs de charge n est thermiquement activé, et par la suite la mobilité d'électrons μ et la conductivité croît avec la température T . La conductivité σ est exprimée par l'équation d'Arrhenius [23] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{KT}\right) \quad \text{Eq1. 8}$$

K : Constante de Boltzmann, E_a : Energie d'activation.

2.2. CREATION DE CHARGES LIBRES A TRAVERS LE DOPAGE CHIMIQUE :

L'alternance entre liaisons simples et doubles (électrons π délocalisés) mobilise les porteurs de charges d'où la possibilité de transport inter-chaîne et intra-chaîne. En effet, La localisation de charges provoquent la distorsion géométrique de la chaîne conjuguée ce qui assure leur stabilité, c'est ce couplage entre la structure électronique et la géométrie qui est l'origine des phénomènes observés.

L'introduction d'une charge crée un défaut constituant un ion radical associé d'une déformation locale de la chaîne. Sous un champ électrique appliqué, ce défaut formé est susceptible de se propager le long de la chaîne pour contribuer à une conduction intra-chaîne ou à une conduction inter-chaîne d'une chaîne à autre. D'une part, le

transport inter-chaîne donne un transport tridimensionnel et la conduction peut être métallique, effet dû au rapprochement des bandes de valence et de conduction. D'autre part, le transport intra-chaîne accroît la mobilité des porteurs de charge ce qui induit une localisation des états électroniques, autrement dit la formation de pseudo-particules appelées : « solitons », « polarons » et « bipolarons ».

Le cas du trans-polyacétylène est spécifique puisqu'il est seul, parmi les polymères conjugués, qui représente un système dégénéré, c'est-à-dire que la structure des liaisons après permutation (conformation cis) conserve la même énergie (fig.9.a).

On parle de la formation d'un soliton (ion radical). La présence d'un soliton consiste à l'apparition d'un état électronique à spin nul au milieu de la bande interdite (fig.9.b). La recombinaison de deux radicaux sur la même chaîne forme deux solitons qui séparent deux zones d'énergies égales mais la phase de leurs liaisons π est différente. Les solitons ne s'associent pas même si le taux du dopage est augmenté (fig.9.c).

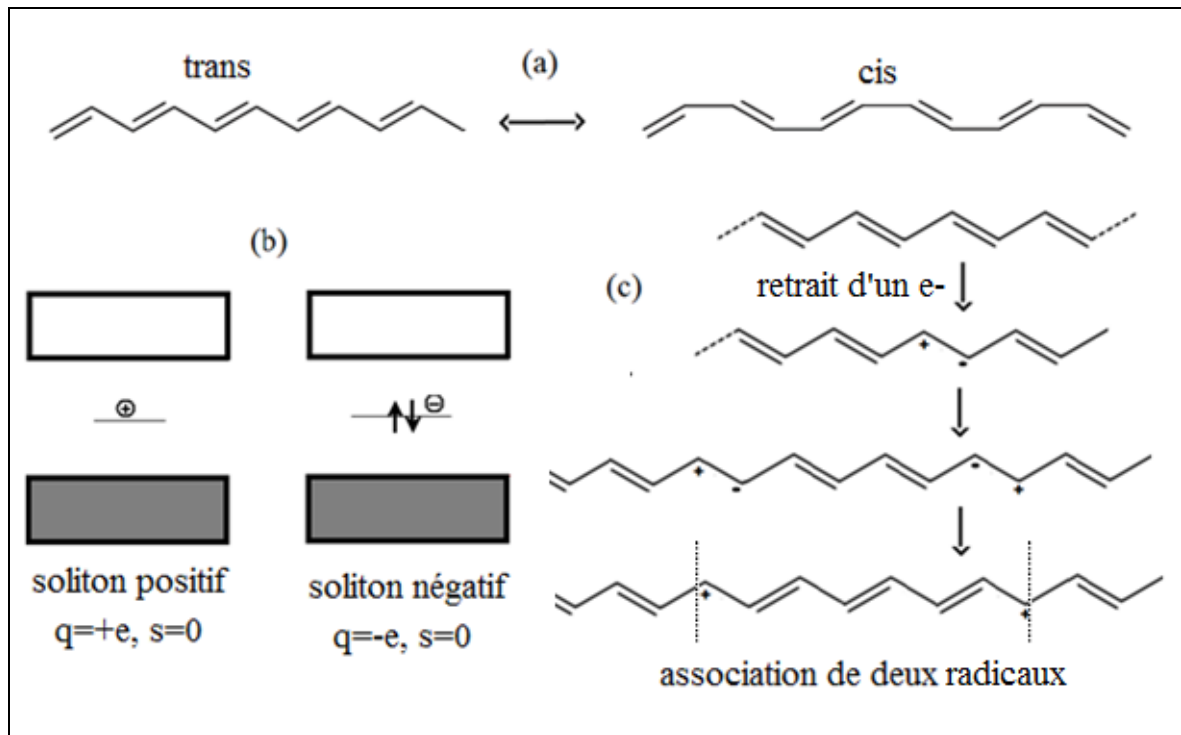


FIGURE 9: REPRESENTATION DES ETATS EXCITES POUR LE POLYACETYLENE.

Dans les polymères hétérocycliques, la formation de soliton n'aura pas lieu car la structure obtenue par permutation des liaisons (forme quinoidique) est d'énergie supérieure à celle de la structure du départ (forme aromatique). Les deux formes ne sont

pas équivalentes et on trouve l'alternance initiale de part et d'autre du défaut (fig10.a). Au niveau énergétique, cette déformation constitue un gain en énergie électronique ΔE , et un état électronique apparaît dans la bande interdite, le défaut possède une charge et un spin, c'est un polaron. Si deux polarons se situent sur la même chaîne, ils peuvent s'apparier pour créer un « bipolaron » (fig.10.b).

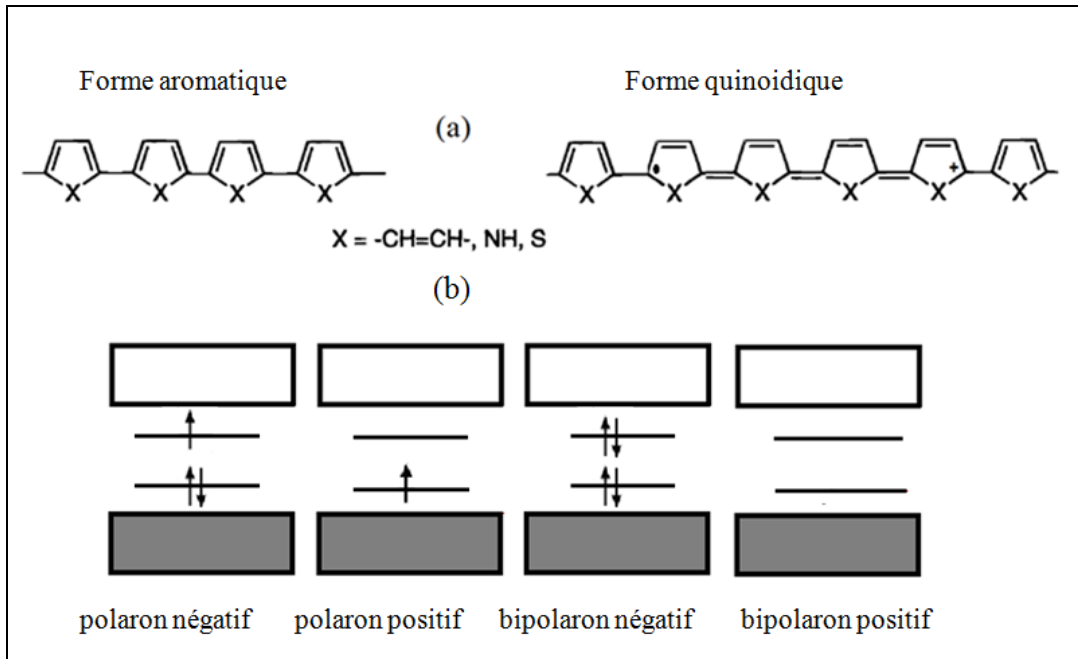


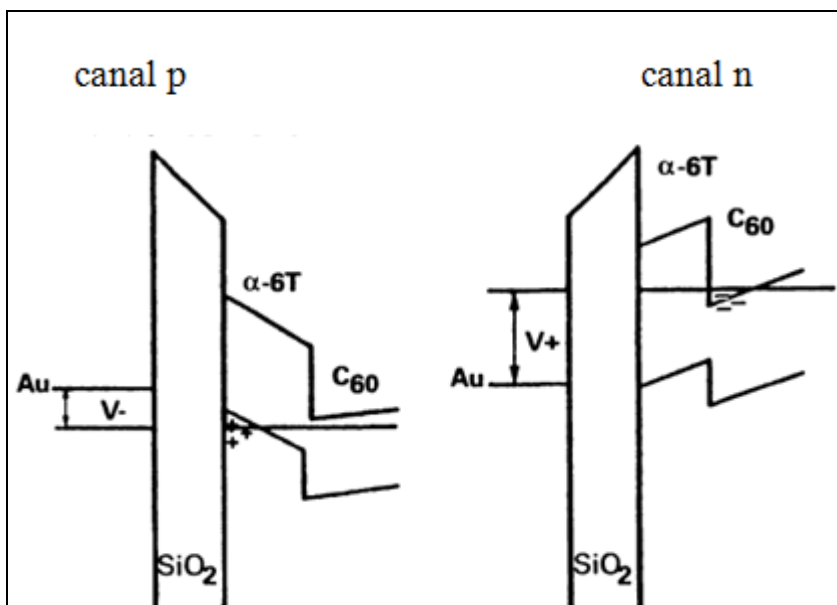
FIGURE 10: CONFIGURATIONS AROMATIQUE ET QUINOÏDIQUE ET FORMATION DES ETATS POLARONIQUES.

2.2.1. CREATION DE CHARGES LIBRES PAR PHOTOGENERATION :

La photogénération consiste à créer une espèce excitée, après l'absorption d'un photon, qui induit une paire « électron-trou » qui se sépare pour donner des porteurs libres pouvant être transportés. Ce phénomène sera détaillé par la suite.

2.2.2. INJECTION DE CHARGE A L'INTERFACE METAL/SEMI-CONDUCTEUR :

L'application d'une tension introduit des électrons (respectivement des trous) au sein de la jonction métal/semi-conducteur, alors le semi-conducteur est réduit (oxydé) [24]. Ce mécanisme est celui qui intervient pendant le fonctionnement des transistors à effet de champ FET (fig.11) ainsi que des composants électroluminescents.



Canal p : accumulation de trous formée à l'interface α -hexathiénylène (α -6T)/ SiO_2 .

Canal n : accumulation d'électrons formée en C_{60} proche de l'interface avec (α -6T).

FIGURE 11: DIAGRAMMES DE BANDE D'ENERGIE POUR TRANSISTOR A HETEROJONCTION

IV. APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE MATERIAUX CONJUGUÉS :

Les avancées réalisées en électronique plastique basée sur des matériaux conjugués, ont tiré l'attention de la communauté scientifique d'où la naissance d'une nouvelle génération de matériaux organiques conducteurs reliés aux applications dans les domaines de la microélectronique (FET), de l'affichage (OLED), de l'éclairage basse tension (émission de lumière blanche) ou encore de la production d'énergie (cellules solaires).

1. TRANSISTORS ORGANIQUES A EFFET DU CHAMPS:

Grâce à l'importance des transistors en réalisation de circuits intégrés aussi qu'en microélectronique, la recherche est très poussée dans le sens de trouver de nouveaux matériaux pour leur construction [25,26]. Notamment, Le caractère semi-conducteur des matériaux conjugués a été mis à profit pour la réalisation des transistors organiques à effet de champs (OFETs). Ce type de transistors se caractérise par une grille isolée des deux autres électrodes (le drain et la source); contrairement aux transistors traditionnels, la conduction ne s'accomplit pas à travers le substrat mais dans un film très fin de semi-conducteur organique OTF (le plus souvent de Polythiophène), plus fin que l'isolant. La finesse et la faible conductivité du film semi-conducteur permettent d'avoir un courant de drain très faible pour une tension de grille nulle. Par conséquent, le transistor travaille en

régime d'accumulation, si on applique une tension de grille qui va induire un canal conducteur par attraction de charges à l'interface OTF/Isolant.

Selon les modes de fabrication des OFETs, on peut avoir deux structures :

- Structure à contact dessus (fig12.a) : la déposition du drain et de la source est placée ultérieurement par rapport au film du semi-conducteur organique.
- Structure à contact dessous (fig12.b) : le film organique est déposé sur les deux électrodes.

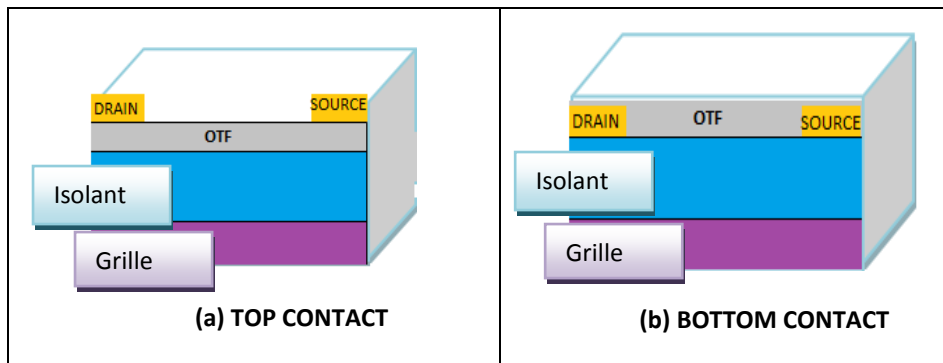


FIGURE 12: PRINCIPAUX TYPES DE STRUCTURES POUR LES TRANSISTORS OFET.

2. DIODES ELECTROLUMINESCENTES:

Actuellement, l'affichage dans les écrans plats connaît une concurrence entre la technologie des afficheurs à cristaux liquide LCD et celle des diodes électroluminescentes organiques OLED. Cette dernière présente des propriétés d'affichage excellentes et une consommation économique en énergie. En plus, elle promet de produire au futur des écrans flexibles (fig.13), ultralégers, souples, incassables et de plusieurs tailles.



FIGURE 13: EXEMPLE D'UN PANNEAU D'ÉCLAIRAGE SOUPLE DE TECHNOLOGIE OLED (AGFA-GEVAERT).

Les matériaux électroluminescents constituent des matériaux capables d'émettre de la lumière lors du passage d'un courant électrique. La structure basique des composants

OLED intègre plusieurs couches organiques luminescentes entre deux électrodes (fig.14) : une anode transparente composée d'oxyde d'indium-étain (ITO), et la cathode formée de matériau donneur d'électrons. L'émission des photons se résulte du fait que les électrons et les trous migrent pour se recombiner au sein du matériau organique luminescent.

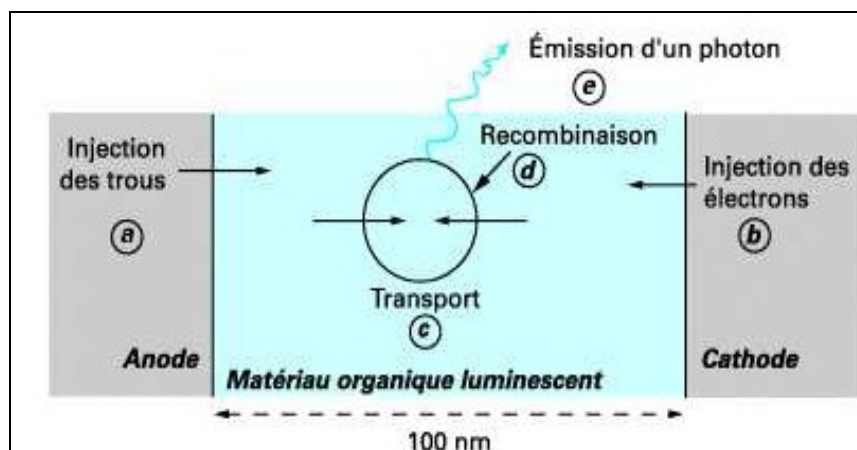


FIGURE 14: PROCESSUS DE L'EMISSION AU SEIN D'UN MATERIAU ELECTROLUMINESCENT [18].

3. BATTERIES RECHARGEABLES:

Après la synthèse, la plupart des polymères conducteurs se présentent soit sous forme de poudres, soit sous forme de films minces. Ils constituent des conducteurs à l'état oxydé, et des isolants à l'état réduit. Ces phénomènes d'oxydo-réduction réversibles constituent une propriété spécifique qui peut notamment être exploitée pour le stockage d'énergie et par la suite dans la fabrication des batteries électrochimiques rechargeables. Le polymère est utilisé comme cathode, qui au cours de la décharge subit un dédopage et libère des anions dans l'électrolyte. En charge, la réaction inverse se produit. En 1989, la société japonaise Bridgestone a proposé la première batterie organique réalisée à base de la polyaniline dopée [27]. De telle technologie offre des batteries avec un poids faible et en même temps d'une capacité importante, pouvant être utilisée en premier rang dans l'ingénierie automobile.

4. PROTECTION CONTRE LA CORROSION:

Les matériaux conjugués organiques constituent des matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés du plastique classique et celles du métal. De nouveaux métaux synthétiques anti-corrosion ont vu le jour [28,29] capables de

résister dans des environnements agressifs. La protection anti-corrosion permet une longue durée de vie et un usage économique surtout pour des équipements techniques utilisés dans les procédés industriels. Le métal doit être protégé du milieu extérieur contre les pénétrations d'hydrogène ou d'oxygène pouvant amener à son oxydation et par la suite à sa dégradation. Un revêtement inhibiteur est effectué à travers une couche organique additive tout en gardant la propriété conductrice du matériau. Les revêtements polymériques présentent une efficacité inhibitrice excellente de la corrosion de l'acier en milieu acide. La figure 15 montre l'utilisation du Polypyrrole comme couche anti-corrosion.

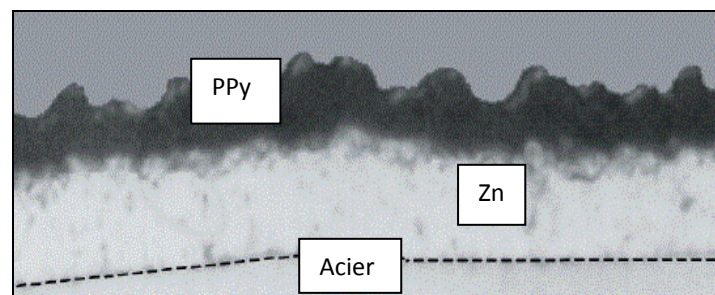


FIGURE 15: COUPE D'UN MICROFILM DU POLYPYRROLE DEPOSE SUR (ZN/ACIER) [30].

5. LES CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES :

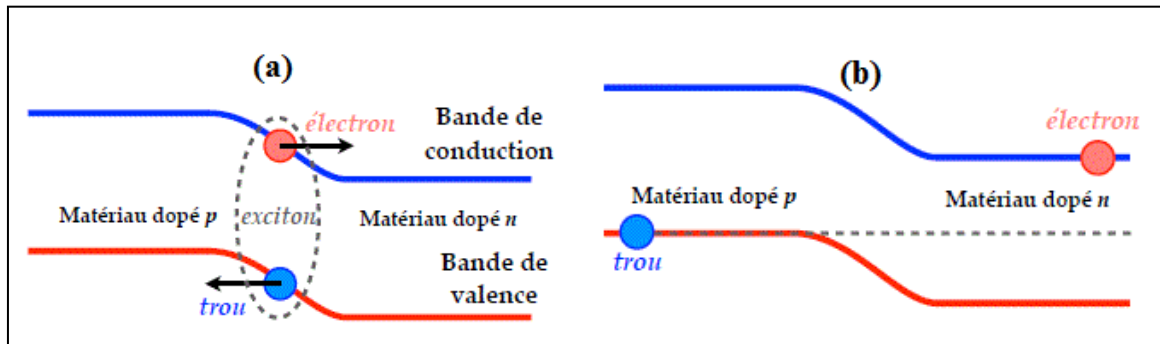
5.1. LE SOLEIL COMME SOURCE D'ENERGIE DURABLE :

De nos jours, l'exploitation des ressources d'énergies renouvelables est devenue une priorité majeure due à l'augmentation exponentielle de nos consommations en énergie. Parallèlement, le photovoltaïque solaire a connu un grand essor pour faire profit de l'énergie issue du soleil. La surface terrestre reçoit environ $1,75 \cdot 10^{14}$ kJ de l'énergie lumineuse par seconde. Le flux énergétique transmis par le soleil en dehors de l'atmosphère est de l'ordre de 1366 W.m^2 , mais à la surface de la terre sa valeur change selon les coordonnées géographiques et les variations climatiques. Elle ne dépasse pas 1000 W.m^2 , à cause des phénomènes de réflexion et d'absorption produits par les particules existants dans l'atmosphère.

5.2. CELLULES SOLAIRES A BASE DES CRISTAUX (INORGANIQUES):

La cellule solaire n'est autre qu'une photodiode (jonction pn) qui fonctionne sans polarisation extérieure et débite un photocourant. En général, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des paires électron-trou liées

(excitons) qui se séparent pour générer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction (figure 16).



(a) Création De L'exciton Electron-Trou (b) séparation d'exciton a l'intérieur de la jonction

FIGURE 16: LA GENERATION DE COURANT AU SEIN D'UNE JONCTION PN.

Supposant que la photoconversion s'effectue via une hétérojonction sous des conditions idéales et que tous les photons d'énergie supérieur au gap créent des paires (électron-trou) électrons, le rendement s'écrit alors [31]:

$$\eta_0 = \frac{FF\phi_0 KT \ln(e\phi_0 / J_{cc} + 1)}{\int_0^\infty E \phi_0(E) dE} \quad \text{Eq1. 9}$$

$\phi_0(E)$: le flux de photons d'énergie E.

$\phi_0 = \int \phi_0(E)$ le flux de photons d'énergie $E > E_g$.

FF : Facteur de forme ($FF = P_{\max} / (V_{co} \cdot I_{cc})$).

J_{cc} : courant de court-circuit.

Si on considère que les autres paramètres sont indépendants du gap, la variation du rendement peut être représentée par la figure 16. Le maximum de η_0 est de l'ordre de 22% obtenu pour un gap d'environ 1,5 eV, une diminution du rendement est remarquée si on s'éloigne de part et d'autre de cette valeur.

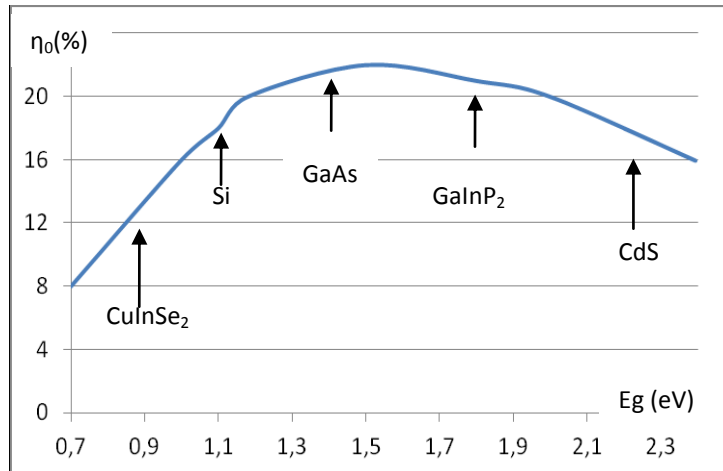


FIGURE 17: LA VARIATION DE η_0 AVEC LE GAP SOUS LES CONDITIONS STANDARDS AMO POUR PLUSIEURS MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS.

La majorité des panneaux solaires utilisent des semi-conducteurs cristallins et présentent un rendement de conversion d'énergie efficace qui peut atteindre 40% avec concentrateurs du rayonnement solaire [32]. Les matériaux les plus utilisés sont : le silicium et les composés du groupe III-V. Dans la partie 5.5, nous finirons le chapitre avec une comparaison entre les différentes technologies avec le rendement maximal obtenu.

5.2.1. LES CELLULES A BASE DE SILICIUM :

Les cellules au silicium monocristallin présentent de bons rendements conversion (25% [33]), mais elles ne sont pas les plus performantes tant que leur rapport qualité/prix est minimisé par le coût de fabrication élevé. Pendant la fabrication, des optimisations sont procédées pour augmenter les performances du matériau, permettant une meilleure collecte soit pour les photons ou les porteurs photogénérés. D'une part, l'épaisseur de la surface frontale des contacts est minimisée, des surfaces anti-réfléchissantes sont développées, en plus le passage des photons est multiplié grâce à l'intégration d'une face arrière réfléchissante. D'autre part, la diffusion des porteurs peut être optimisée à travers une absorption maximale dans la région « type p ». Cette région est positionnée derrière la jonction afin d'éviter des recombinaisons en surface. Une région « p+ » est introduite produisant une barrière de potentiel qui empêche la perte des photoélectrons (porteurs minoritaires) et permet leur transfert vers la jonction. La figure 18 schématise la structure typique de la cellule répartie en deux : une région dopée (n) joue le rôle de « l'émetteur », elle représente une couche très mince qui laisse passer le rayonnement, et une région dopée (p) constituant « l'absorbeur » d'épaisseur d'ordre 100 μm .

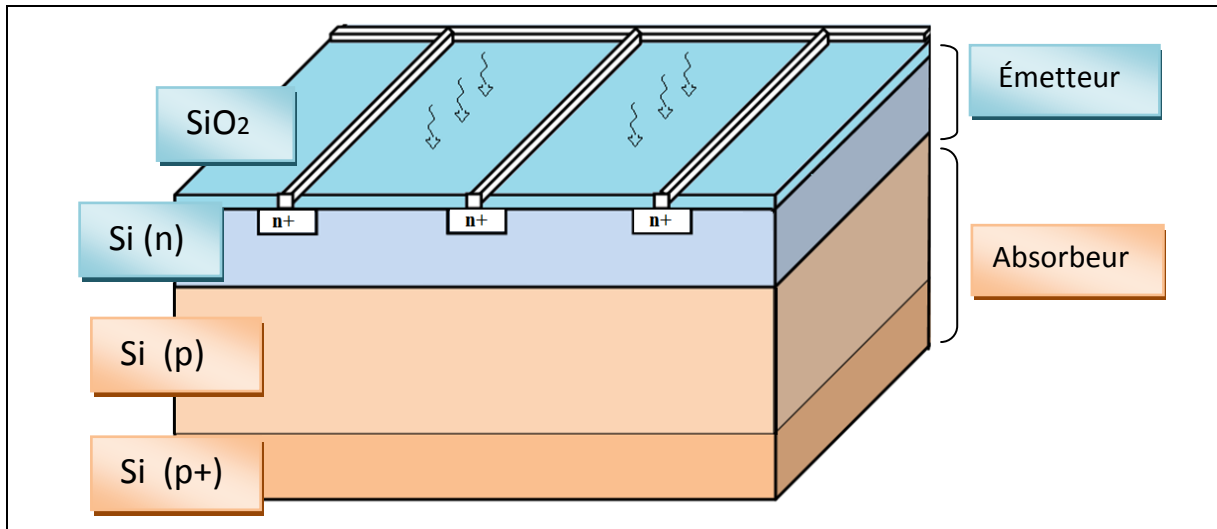


FIGURE 18: STRUCTURE TYPIQUE DE CELLULE A BASE DU SILICIUM.

5.2.2. LES CELLULES MULTIJONCTIONS A BASE DE MATERIAUX III-V:

Cette structure introduit plusieurs couches de gaps différents, l'empilement de ses couches se fait suivant un ordre décroissant de gaps : Chaque jonction absorbe les photons incidents de haute énergie et les transmettent avec une énergie plus petite aux couches sous-jacentes. Les jonctions sont réalisées avec contact ohmique de part et d'autre, et elles doivent être liées via des diodes tunnel. Dans ce cas, les pertes prépondérantes sont réduites : soit les pertes dues à la non absorption des photons d'une énergie inférieure au gap, soit les pertes provoquées par la thermalisation des photoporteurs chauds ($h\nu > E_g$).

5.3. LE PHENOMENE DE LA PHOTOGENERATION DANS LES COMPOSANTS ORGANIQUES :

Au sein de la couche active du matériau organique, l'absorption d'un rayonnement lumineux ayant une énergie suffisante permet parfois à un électron π de se déplacer d'un niveau de la bande de valence vers un autre inoccupé de la bande de conduction. Au contraire, des semi-conducteurs inorganiques, le processus d'absorption fait apparaître une « paire électron-trou » comme une quasi-particule excitée et électriquement neutre. Cette paire liée qu'on appelle « exciton », possède une énergie de liaison de valeur supérieure à l'énergie thermique. Alors, la dissociation des excitons exige d'autre mécanisme que l'agitation thermique pour générer des porteurs de charges libres. Majoritairement, cette fonction est remplie à travers la juxtaposition de deux matériaux organiques : donneur d'électrons (D) et accepteur d'électrons(A),

qui peuvent être soit liés de façon covalente provoquant un transfert intramoléculaire, ou géographiquement proches pour un transfert intermoléculaire.

La figure 19 illustre les étapes principales au cours de la photoconversion dans un composant organique. Le processus commence par l'absorption d'un photon par le matériau donneur (1). Une fois l'exciton est formé, il pénètre jusqu'à l'interface D-A (2). Cette diffusion excitonique impose une épaisseur pour le film organique inférieure à la longueur de diffusion des excitons, qui doit être dans la mesure de capturer les excitons avant leur recombinaison. Si l'exciton atteint le matériau accepteur, la paire électron-trou serait à l'interface de deux matériaux différents et subit de fortes interactions coulombiennes permettant leur séparation en porteurs libres (3). L'électron est ensuite transféré vers le matériau (A) ayant une affinité électronique considérable, simultanément le trou est accepté par le matériau (D) de faible potentiel d'ionisation. Après qu'ils se dissocient, les électrons et les trous seront soutirés respectivement vers la cathode et l'anode de la cellule (4).



FIGURE 19: MECANISMES DE LA PHOTOGENERATION AU SEIN D'UNE HETEROSTRUCTURE [34].

5.4. TYPES DE CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES :

Les composants organiques envisagent de nouvelles perspectives par rapport aux composants inorganiques conventionnels grâce à leurs avantages technologiques. En outre, ceci permet à l'optoélectronique de profiter des avancées réalisées en chimie organique du côté procédés pour la mise en forme des matériaux. Ainsi, plusieurs réalisations sont devenues possibles : des cellules solaires de grandes surfaces, des

installations compatible avec des substrats flexibles, et des composants légers. En fait, les procédés intervenus sont à bas prix, puisqu'ils ne nécessitent pas un traitement thermique à haute température équivalent d'un coût énergétique important.

La structure basique d'une cellule photovoltaïque organique contient un substrat transparent, une couche active organique et deux électrodes métalliques. Le substrat le plus utilisé est le verre. Alors qu'un substrat flexible constitue le polyéthylène téréphtalate. Une couche mince de l'ITO (un mélange de 90% d'oxyde d'indium et 10% d'oxyde d'étain) est souvent déposée sur le substrat comme électrode. L'ITO est caractérisé par sa transparence sur le spectre visible et sa faible résistivité électrique (moins de $2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [35].

Les cellules photovoltaïques organiques rencontrées peuvent être de diverses architectures dont les plus reconnues seront présentées par la suite:

5.4.1. CELLULES SCHOTTKY :

Une cellule Schottky possède une structure de type Métal-Isolant-Métal (semi-conducteur organique entre deux électrodes). Dans une telle structure (figure.20), seule la différence du potentiel interne, résultant de la différence entre les travaux de sortie de l'anode (Al) et de la cathode (ITO), qui s'applique à dissocier l'exciton photogénéré. De plus, plusieurs excitons deviennent inopérants à cause du phénomène de recombinaison électrons-trous, provoquant une réponse photovoltaïque médiocre.

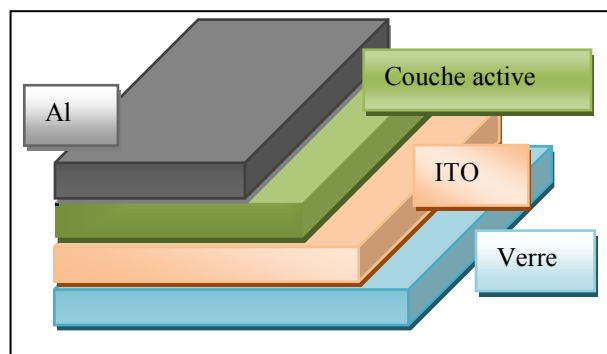


FIGURE 20: STRUCTURE D'UNE CELLULE DE TYPE SCHOTTKY.

Cependant, des travaux développés par Schön et ses collaborateurs [36] ont montré que le dopage de la couche organique avec de l'iode ou du brome a permis l'amélioration des performances d'une cellule réalisée avec du pentacène (Pc). Comme ce processus facilite la séparation des excitons et conduit à un accroissement de la

conductivité et au décalage de la bande d'absorption vers les plus basses énergies, un composant dopé soit plus efficace.

5.4.2. CELLULES BICOUCHES :

En 1986, Tang réalise le premier prototype de cellule photovoltaïque bicouche tout organique introduisant deux composés organiques (figure 21) : le phtalocyanine de cuivre CuPc comme donneur d'électrons et un dérivé de perylène tétracarboxylique PV comme Accepteur d'électrons. Le composant produit une conversion de puissance de 1% sous illumination AM2 (75mW/cm²) [37].

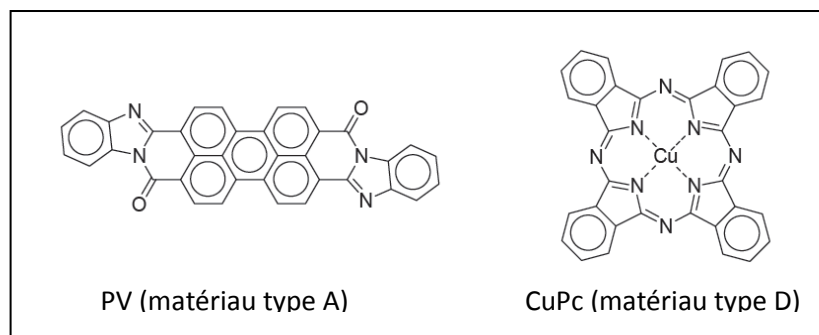


FIGURE 21: STRUCTURE MOLECULAIRE DU MATERIAUX PV ET CUPC.

La jonction D-A présente un système d'électrons π -conjugués qui contribue à la création et au transport de charges. Puisque la dissociation des paires d'électron-trou lié ne se réalise qu'à l'interface D-A, l'exciton formé doit migrer jusqu'à cette interface pour pouvoir se dissocier et générer des charges libres. Alors, la photoconversion se limite à un volume mince autour de l'interface D-A. Afin d'améliorer l'efficacité du système, on prévoit des couches d'épaisseur dans l'ordre de la longueur de diffusion des excitons soit de quelques dizaines de nm.

5.4.3. CELLULES A RESEAUX INTERPENETRES:

Outre les cellules bicouches contenant deux couches A-D distinctes, les cellules à réseaux interpénétrés sont élaborées d'une façon à augmenter le contact entre la phase de l'accepteur et la phase du donneur à travers un mélange intime entre ces deux. Dans cette approche, l'idéal est de ramener la distance A-D en dessous de la longueur de diffusion des excitons ce qui facilite l'effet de la dissociation des paires électron-trou photogénérées (fig. 22).

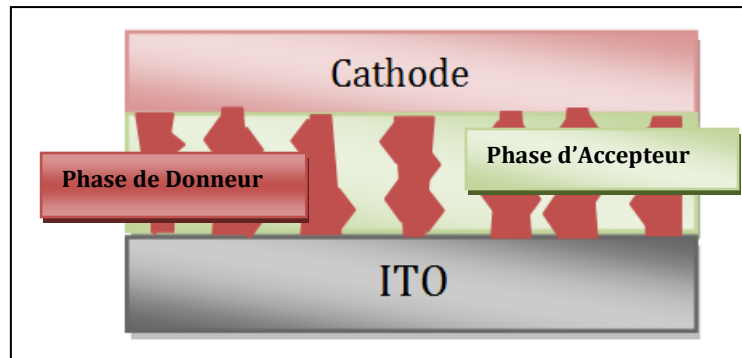


FIGURE 22: SCHEMATISATION D'UNE STRUCTURE INTERPENETREE

Comme étant une molécule acceptrice, le fullerène C₆₀ a montré un bon rendement (3,6% sous illumination 150 mW.cm⁻²) [38] en raison de sa granulosité. Ses dérivés sont très répandus dans la conception de cellules solaires organiques [39-42]. Il constitue une molécule π -conjuguée susceptible de capter jusqu'à 6 électrons. En plus de sa forte affinité électronique, il est caractérisé par une longueur de diffusion importante (77 Å) et d'un coefficient de réfraction relativement supérieur à 2, d'où un processus de transfert photoinduit ultrarapide entre le fullerène et le matériau donneur.

5.4.4. CELLULES HYBRIDES À COLORANT (DE GRÄTZEL):

5.4.4.1. Structure de cellule solaire à colorant (DSSC) :

Dans les années 90, Grätzel a inspiré de la photosynthèse un mécanisme pour la photoconversion par voie électrochimique) [43,44]. Dans les plantes, un électron est transféré pendant la photosynthèse de l'eau à une molécule de haute énergie (NADP), qui produit ensuite un sucre à partir du dioxyde de carbone CO₂, ceci met en place une réaction d'oxydo-réduction. Pour chaque molécule de dioxygène développée, il faut apporter une énergie de 4,8 eV donnée par l'absorption de 2 photons dans le visible ou proche IR [45]. Comme le montre la Figure 23, une cellule solaire à colorant (Dye Sensitized Solar Cell) est constituée en principe :

- D'une électrode transparente dite « photoanode » comme substrat où est déposée une couche dense de dioxyde de titane TiO₂ suivie par un film poreux du même semi-conducteur.
- Un électrolyte liquide encapsulé entre les deux électrodes intervenant un couple redox généralement le couple (I₃⁻/I⁻),
- Et un colorant (dye) représentant une molécule organique photosensibilisatrice adsorbée sur les nanoparticules de l'oxyde métallique (TiO₂).

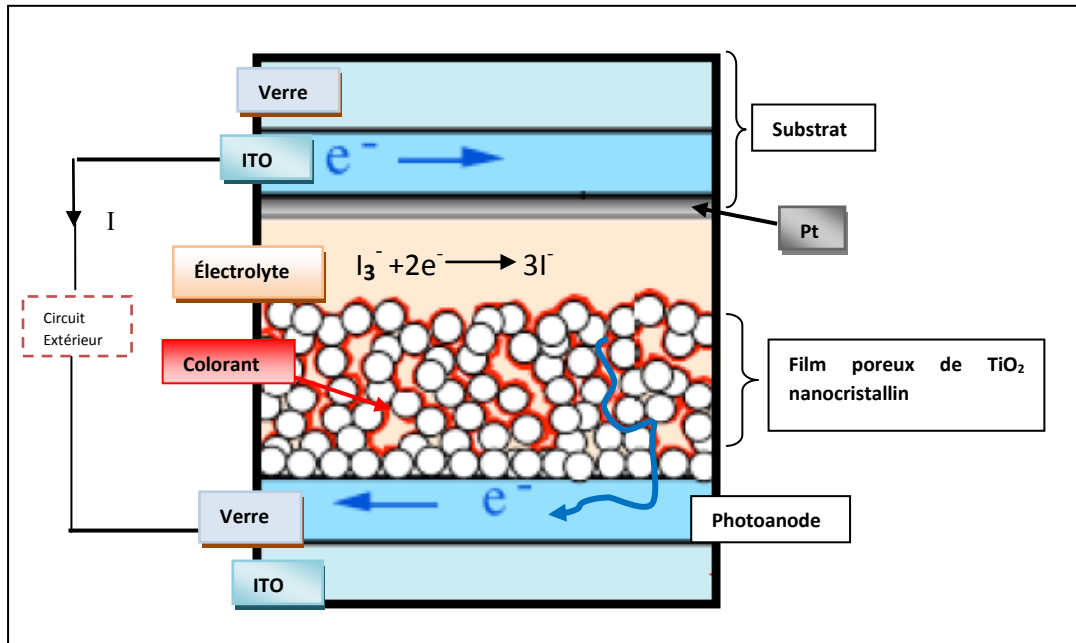


FIGURE 23: STRUCTURE TYPIQUE D'UNE CELLULE SOLAIRE A COLORANT (DSSC).

5.4.4.2. Principe de fonctionnement:

Le semiconducteur nanoporeux de TiO_2 réagit non seulement comme support pour le colorant sensibilisateur, mais encore il fonctionne comme accepteur d'électron et conducteur électronique. La photoexcitation se produit via le colorant photoabsorbant, où un électron passe de son orbitale frontière HOMO vers LUMO. L'injection subséquente des électrons depuis le colorant vers la bande de conduction de TiO_2 , assure le passage de courant de charge à travers le film nanocristallin vers l'électrode liée au circuit extérieur. La photoanode soutire les électrons du colorant photo-excité qui sera par la suite oxydé (S^+). L'électrolyte comme système redox sert à réduire le colorant oxydé et lui faire revenir à son état fondamental (S), le médiateur réducteur est ainsi régénéré à coté de la cathode par les électrons circulants dans le circuit externe. Au cours de ce mécanisme de la photogénération, aucune espèce n'est consommée ou formée, et le flux d'électrons qui circule entre la cathode et la photoanode peut délivrer un photocourant au circuit extérieur.

Dans le cas du développement de cellule DSSC, le bon fonctionnement dépend forcément du choix des différents constituants : du semiconducteur nanocristallin, du couple redox de l'électrolyte employé, du colorant qui devra garantir un certain nombre de critères (liés principalement à la stabilité chimique, aux niveaux énergétiques et la bande d'absorption) et de l'électrode transparente qui doit présenter une transparence maximale avec une conductivité électrique élevée. Pour des DSSCs souples d'autres

photoanodes de type polyéthylène téréphtalate-ITO (PET-ITO) ou polyéthylène naphthalate-ITO (PEN-ITO) sont adaptés à l'utilisation de support plastique [46,47].

5.5. LES NOUVEAUTES TECHNOLOGIQUES DANS LA REALISATION DES CELLULES SOLAIRES :

Sur le marché photovoltaïque, les composants commercialisés sont de type inorganique, par contre les cellules organiques restent en phase d'expérimentation au laboratoire. D'ailleurs, on trouve en industrie deux approches fondamentales dans la réalisation des cellules solaires inorganiques. L'objectif de la première approche consiste à offrir des cellules stables sous rayonnement à moindre coût permettant la mise en œuvre des installations à grande surface sensible (jusqu'à $0,5\text{m}^2$). Ce type de réalisation est à base de couches minces de semi-conducteurs de structure polycristalline, déposées sur un substrat (verre ou feuille métallique), généralement les semi-conducteurs (II-VI) et (I-III-VI₂) sont utilisés, parmi lesquels on peut citer le diséléniure de cuivre et d'indium CuInSe_2 , caractérisé par son bon coefficient d'absorption ($\sim 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$). En plus, l'usage de l'alliage quaternaire $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ permet d'optimiser le gap. La 2^{ème} approche s'intéresse à avoir des rendements performants à base de matériaux monocristallins.

Les rendements des matériaux III-V sont mieux que ceux du silicium puisqu'ils possèdent un gap optimum. Ce type de dispositifs est composé principalement du galium, il est destiné au domaine satellitaire grâce à sa résistance aux rayonnements cosmiques et aux températures de fonctionnement en orbite. Les meilleures cellules sont obtenues par des structures à multijonction [48] obtenues à base de (GaInP/GaInAs/Ge) présentant un rendement de 41,6% pour une puissance $48,4\text{ W/cm}^2$.

Le tableau ci-dessous résume l'état courant de l'art manufacturier, et récapitule certaines technologies de cellules solaires et permet de discerner les structures ayant montré des rendements perceptibles de conversion sous les conditions standards reportées (25°C , 1000W/m^2).

TABEAU 1: LISTE DES DIFFERENTES GÉNÉRATIONS DE CELLULES SOLAIRES ET LE RENDEMENT MAXIMAL CONFIRMÉ POUR CHAQUE STRUCTURE.

Type	Structure	Rendement (Firme)	Ref	Inconvénients	Avantages
Organique	polymère tandem	11,1 % (Mitsubishi Chemical)	[49, 50]	-Faibles rendements. - Durée de vie limitée.	-Faible poids. -Flexibilité.
	polymère film mince	11% (Toshiba)	[51, 52]		
	polymère triple	9.6 %	[53]		
	à colorant (DSSC)	11,9% (Sharp)	[54, 48]		
Silicium	Silicium amorphe	10,2% (Japanese National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)	[55, 48]	-Fragilité. -Déchets polluants.	- Production facile.
	Silicium monocristallin	25 % (PERL)	[56]		
	Silicium polycristallin	20 % (Fraunhofer Institut für Solare Energie système)	[57]		
semi-conducteurs III-V et alliages	GaAs (film mince)	28 % (Alta Devices)	[58, 48]	- Composants massifs. -Procédé compliqué et couteux. - Fragilité.	-Meilleur rendement. -Résistants à la chaleur.
	GaInP/GaAs/Ge (multi-jonction)	32 % (Spectrolab)	[52]		
	InGaP/GaAs/InGaAs (multi-jonction)	37,9 (Sharp)	[59, 48]		

REFERENCES :

- [1] F. Jonas, J. T. Morrison, *Synth. Met.*, 85(1997) 1397.
- [2] N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, 7(1995)647.
- [3] C. Videlot, A. El Kassmi, D. Fichou, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 63(2000)69.
- [4] S.S. Sun, C. Zhang, A. Ledbetter, S. Choi, K. Seo, C.E. Bonner, J.M. Drees, N.S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007)43117.
- [5] G. Horowitz, M.E. Hajlaoui, *Adv. Mater.* 12(2000)1046.
- [6] H. Meng, J. Zheng, A.J. Lovinger, B.C. Wang, P.G. Van Patten, Z. Bao, *Chem. Mater.*, 15(2003)1778.
- [7] M. Mushrush, A. Facchetti, M. Lefenfeld, H.E. Katz, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 125(2003)9414.
- [8] S. Hou, X. Cai, Y. Fu, D. Wang, H. Wu, C. Zhang, Z. Chu, D.C. Zou, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011)13776-13779.
- [9] A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(2002)2034–2035.
- [10] M. Behl, A. Lendlein, *Mat. Today* 10(2007) 20–28.
- [11] H. Jeong, D. C. Zou, T. Tsutsui, C. S. Ha, *Thin Solid Films*, 363(2000)279-281.
- [12] F. Goubard, *Matériaux pour les cellules photovoltaïques organiques et nanocristallines à colorant*, *Techniques de l'Ingénieur*, Réf K735, (2011)
- [13] M. Helgesen, R. Sondergaard, F.C. Krebs, *J. Mat. Chem.*, 20(2010) 36-60
- [14] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098.
- [15] H. Haberkorn, H. Naarmann, K. Penzien, J. Schlag and P. Simak, *Synth. Met.* 5, 51 (1982).
- [16] Y. Cao, P. Smith and A. J. Heeger, *Polymer* 32, 1210 (1991).
- [17] André Moliton, *Optoelectronic of Molecules and Polymers (English Version)*. Optical Sciences © Springer(2006) 379-380
- [18] André-jean ATTIAS, *Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques*. *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. E1862 (2002).
- [19] S. Bouzakraoui, S.M. Bouzzine, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 725 (2005), 39.
- [20] S.M. Bouzzine, S. Bouzakraoui, M. Bouachrine, M. Hamidi, (2005) *J. Mol. Struct.* 726, (THEOCHEM) 269.
- [21] M. Bouachrine, S. Bouzakraoui, M. Hamidi, S. Ayachi, K. Alimi, J-P. Lère-Porte, J. Moreau, *Synth. Met.* 145 (2004) 237.
- [22] J. Roncali, *J. Chem. Rev.* 97 (1997) 173.
- [23] S.A. Arrhenius, *Z. Physik. Chem.* 4 (1889), pp. 96–116.
- [24] M. Pope, C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2nd edition (1999), New York, Oxford University Press.
- [25] G. Horowitz, M. E. Hajlaoui, *Synth. Met.*, 122 (2001) 185-189.
- [26] J. H. Schön, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* 89, (2001) 336
- [27] T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met.*, 28 (1989) 629.
- [28] Y.B. Vasudeo, R. Rangaprasad, *Product Application & Research Centre, Smartech Global Solutions Ltd* (2003) p 4-5 .
- [29] Jean-Claude DUBOIS, *Matériaux à Propriétés Electriques et Optiques*, *Techniques de l'Ingénieur*, Réf.E1850 (1998)14
- [30] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiach, M. Delamar, P.C. Lacaze, *Journal of Electroanalytical Chemistry* Volume 581, Issue 1, (2005), pp. 111-121
- [31] H. Mathieu, *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Dunod 2004.
- [32] R.R. King, D. C. Law, Kenneth, M. Edmondson, C.M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, D.D. Krut, J.H. Ermer, R.A. Sherif, N.H. Karam, *Adv. Optoelectronics*, Hindawi Publishing Corporation (2007) 8 .

- [33] M.A.Green, K.Emery, Y.Hishikawa, W.Warta, E.D.Dunlop, *Prog.Photovolt: Res. Appl* 20(2012)12–20.
- [34] R.Kroon, M. Lenes, J. C.Hummelen, P.W.M.Blom, B.Boer, *Polymer Rev* (2008) 531–582
- [35] Thomas HEISER, Patrice LEVEQUE, « Matériaux Nanostructurés pour les Cellules Photovoltaïques », *Techniques de l'Ingénieur, Réf.NM5205* (2009) 3-5.
- [36] J. H.Schön, C.Kloc, E. Bucher, B.Batlogg . *Nature* 403(2000) 408-409.
- [37] C. W .Tang, *Appl. Phys. Lett.* 48 (1986) 183-185.
- [38] P. Peumans , S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett* 79 (2001) 126-128
- [39] M. Bouachrine, SM. Bouzzine , M. Hamidi ,, J-P Lére-Porte , F. Serein-Spirau , J. M. Sotiropoulos , K. Miqueu, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2) (2010) 78-83
- [40] C.W.Lin, D.Y.Wang, Y.T.Wang, C.C.Chen , Y.J.Yang, Y.F.Chen. *Solar Energy Mater. Solar Cells* 95 (2011) 1107–1110.
- [41] P. Morvillo, E. Bobeico , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1195–1198.
- [42] X. Chen, D. Taguchi, K. Lee, T. Manaka, M. Iwamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 02BK01.
- [43] D. Gebeyeh, M. Pfeiffer, K. Leoz, “ Progress and Recent Developments of Organic Photovoltaic Devices for Solar Energy Conversion” , *International Conference on Electrical & Computer Engineering (ICECE 2003)*.
- [44] B. O'Regan, M.Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737-740.
- [45] T.Markvart, *Progress in quantum electronics* 24 (2000) 107-186.
- [46] N. Onozawa-Komatsuzaki, O. Kitao, M. Yanagida, Y. Himeda, H. Sugihara, K. Kasuga, *New J. Chem.* 2006, 30, 689.
- [47] J. F. Yin, D. Bhattacharya, Y. C. Hsu, C. C. Tsai, K. L. Lu, H. C. Lin, J. G. Chen, K. C. Ho, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 7036.
- [48] R.R.King, D. Bhusari, D. Larrabee,X.-Q. Liu, E. Rehder, K. Edmondson, H. Cotal, R. K. Jones, J. H. Ermer, C. M. Fetzer, D. C. Law, N. H. Karam, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2012) 801–811,
- [49] R. F. Service, “Outlook Brightens for Plastic Solar Cells”, *Science*, vol. 332, no. 6027, (2011) 293-293
- [50] H. Ozawa , Y. Okuyama , H. Arakawa. *Chem. Phys. Chem* 15 (2014) 1201–1206.
- [51] M. Hosoya, H. Oooka ,H. Nakao ,S. Mori, T. Gotanda, N. Shida , M. Saito, Y. Nakano, K. Todor. “Module development for polymer solar cells”. *Grand Renewable Energy Conference, O-PV-6-2, Tokyo, (July 2014)* 21–37.
- [52] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W.Warta and E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt Res. Appl.* 23(2015) 1–9
- [53] W. Li, A. Furlan, K. H. Hendriks, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc* , 135 (2013)5529-5532.
- [54] R.Komiya ,A. Fukui,N. Murofushi, N. Koide, R.Yamanaka , H. Katayama . "Improvement of the conversion efficiency of a monolithic type dye-sensitized solar cell module”. *Technical Digest, 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Fukuoka, (November 2011)* 2C-5O-08.
- [55] Matsui T, Sai H, Suezaki T, Matsumoto M, Saito K,Yoshida I, Kondo M. « Development of highly stable and efficient amorphous silicon based solar cells ». *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, (2013)* 2213–2217
- [56] J. Zhao , A. Wang , MA. Green, F. Ferrazza . *Appl. Phys. Lett;* 735 (1998)1991–1993.
- [57] M. A. Green, K.Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011) 84–92.
- [58] BM. Kayes , H. Nie ,R. Twist, SG. Spruytte , F. F. Reinhardt, IC. Kizilyalli, GS. Higashi. “27.6% conversion efficiency, a new record for single-junction solar cells, under 1sun illumination”. *the 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2011.*
- [59] K. Sasaki, T. Agui, K. Nakaido, N. Takahashi, R. Onitsuka ,T. Takamoto. *9th International Conference on Concentrating Photovoltaics Systems, Miyazaki, Japan 2013.*

CHAPITRE II : OUTILS ET METHODES

Ce chapitre met en évidence les procédures théoriques et expérimentales exploitées au cours de ces travaux de thèse. Le chapitre repose sur trois volets : la théorie de la fonctionnelle de la densité comme moyen de modélisation numérique, les techniques spectroscopiques comme outil pour la description moléculaire et l'étude diélectrique permettant de bien définir le comportement des matériaux étudiés.

1. LA MODELISATION NUMERIQUE COMME MOYEN POUR L'ETUDE THEORIQUE DES SYSTEMES MOLECULAIRES:

Le progrès scientifique et le développement technologique connus de nos jours revient incontestablement à la compréhension et au contrôle des propriétés pouvant gérer les différents systèmes étudiés soit en physique, en chimie, en informatique ou en d'autres disciplines. La modélisation numérique des phénomènes physiques est devenue très importante aussi bien pour la conception que pour l'innovation. Elle a accompli un prodige à la science. En effet, l'utilisation de la modélisation numérique permet de diminuer énergiquement les essais sur le prototype à travers des estimations préalables des configurations optimales au cours d'une application, et même raccourcir le cycle de développement des produits nouveaux.

Après avoir généré des approches, issues des équations fondamentales décrivant les états des systèmes étudiés dans des conditions bien déterminées, on peut modéliser et implémenter dans des programmes de calcul les phénomènes physiques, mis en jeu dans des problèmes industriels concrets et de proposer par la suite des solutions innovantes.

2. LE CADRE THEORIQUE : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

2.1. APPROCHES QUANTIQUES ET CONCEPTS DE BASE :

En science des matériaux, les méthodes théoriques s'avèrent être des outils de choix pour modéliser les matériaux à l'échelle moléculaire voire accéder de manière directe à un ensemble de données sur la structure, l'électronique ou le magnétisme. La description quantique d'un système moléculaire ne se réalise qu'à travers la résolution de la fameuse équation de Schrödinger :

$$\hat{H} \psi(\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\vec{R}_l\}, \{\vec{r}_i\}, t)$$

(Eq2. 1) (EQUATION DE SCHRODINGER EVOLUANT DANS LE TEMPS)

Avec: les vecteurs \vec{R}_I et \vec{r}_i expriment les positions spatiales du noyau et de l'électron respectivement.

Les propriétés du système quantique, soit atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécule ou solide sont normalement incluses dans la fonction d'onde Ψ , qui dépend des variables d'espace (position) et de spin de chaque particule soit 4 paramètres par particule. Alors, pour un système à N électrons et M atomes, le problème qui se pose constitue un problème à (N+M) particules en interaction. La complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger en mécanique quantique réside en fait dans le traitement « d'un problème à plusieurs corps ». Considérons un processus stationnaire, cette équation devient indépendante du temps, ce qui donne :

$$\hat{H}(t)\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{Eq 2.2})$$

Comme l'énergie E, représentée par l'hamiltonien H est la superposition des différentes énergies mis en place, on a:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (\text{Eq 2.3})$$

Avec :

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_{k=1}^N \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_k^2 & \hat{T}_N &= \sum_{A=1}^M \frac{h^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2 \\ \hat{V}_{NN} &= \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} & \hat{V}_{ee} &= \sum_{k=1}^N \sum_{\ell>k}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{k\ell}} \\ \hat{V}_{eN} &= -\sum_{A=1}^M \sum_{k=1}^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} \end{aligned}$$

où : m, M : masses ; Z : nombre atomique ; ϵ : constante diélectrique.
r : distance ; h : constante de Planck.

Les deux premiers termes T correspondent respectivement à l'opérateur énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois termes suivants V désignent respectivement les potentiels d'interaction entre noyaux, entre électrons et enfin entre électrons et noyaux.

Suite à l'hypothèse adiabatique, introduite par Born-Oppenheimer [1,2] en 1927, les noyaux possèdent un mouvement beaucoup plus lent que les électrons à cause de la grande différence entre masses de ces deux groupes de particules dans la mesure d'une erreur

admise inférieure à 10^{-4} (ordre de grandeur du rapport entre les masses $\frac{m_{electron}}{M_{noyau}}$). Par

conséquent, le problème se simplifie de sorte que chaque noyau soit considéré immobile d'énergie cinétique omise. Le terme de corrélation dans le potentiel attractif électron-noyau est éliminé et l'énergie d'interaction noyau-noyau est encore une constante notée E_{NN} .

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + E_{NN} \quad (\text{Eq 2.4})$$

Alors, l'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k=1} \nabla_k^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k,\ell} \frac{e^2 Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}_\ell|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\ell \neq k} \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_\ell|} + \left(\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\ell \neq k} \frac{e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_\ell|} = C^{te} \right) \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{Eq 2.5})$$

En d'autres termes, cette observation permet de découpler les mouvements des noyaux et des électrons, et la fonction d'onde totale peut être alors exprimée comme produit de deux parties nucléaire et électronique qui ne dépendent que de façon paramétrique.

$$\psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = \psi(\{\vec{r}_i\}) \cdot \Phi(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{Eq 2.6})$$

Par ailleurs, cette approximation demeure valide que pour les systèmes adiabatiques, n'effectuant aucune transition électronique, tant que les termes couplés (non-adiabatiques) sont négligés ce qui implique une fonction d'onde avec une seule surface d'énergie potentielle, ce qui n'est envisagé pour des systèmes diabatiques tels que les systèmes intervenants des processus photochimiques.

Dans un système réel, le potentiel que subisse chaque électron est imposé pratiquement par le mouvement, non seulement des électrons situés à proximité mais également par l'ensemble des autres électrons. Par la suite, la solution d'équation de Schrödinger nécessiterait aussi $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées. Il faut recourir de plus à des approximations supplémentaires. Dans ce qui suit du chapitre nous évoquerons la méthode utilisée durant notre travail : la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functionnal Theory DFT).

2.2. FONDEMENTS DU FORMALISME DE LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE :

La méthode DFT constitue un outil de calcul ab-initio, qui se base sur les équations de la mécanique quantique sans ajustement de paramètres dans leur formulation. L'intérêt principal de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser un système de

grande taille avec un cout de résolution catégoriquement moindre par rapport au d'autres méthodes (méthodes semi-empiriques, Hartree-Fock, Diffusion Monte-Carlo).

Les travaux réalisés par P. Hohenberg et W. Kohn [3], suivis par Kohn et Sham [4] ont proposé les concepts de base pour la théorie de la fonctionnelle de la densité à travers : les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn et les équations établis par Kohn et Sham . En 1998, un rapport solide entre la DFT et les méthodes de base pour les fonctions d'onde a été établi lorsque le prix Nobel de chimie a été attribué en commun, pour Walter Kohn pour ses travaux sur les fondements de la DFT, et John Pople pour son travail pionnier sur le développement de codes en chimie quantique permettant d'obtenir par traitement informatique les structures électroniques des atomes et des molécules. Il faut noter, que c'était la première fois où un prix Nobel en chimie ou en physique soit attribué pour le développement des méthodes numériques [5-7].

2.2.1. APPROCHE DE HARTREE-FOCK :

En fait, antérieurement à la DFT, les premières tentatives pour modéliser un système réel complexe fut l'approximation Hartree-Fock qui considère l'énergie comme fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle , \quad \frac{\delta E [\Psi]}{\delta \Psi} = 0. \quad (\text{Eq 2.7})$$

Mathématiquement, on peut décrire l'action d'une fonctionnelle comme la transformation d'une fonction en un scalaire. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f . Une intégrale définie de $f(r)$, par exemple, est une fonctionnelle de f . La différentielle de la fonctionnelle est la quantité $F[f + \delta f] - F[f]$ qui vérifie une dépendance linéaire en δf telle que :

$$\delta F = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr \quad (\text{Eq 2.8})$$

Dans l'approche Hartree-Fock (HF), on décrit la fonction d'onde d'un système à n électrons par un produit de fonctions mono-électroniques $\phi_i(X)$ tenant compte de la règle de l'antisymétrie de l'ensemble. Pour assurer l'antisymétrie et effectuer des permutations obéissant au principe d'exclusion de Pauli (la séparation spatiale entre les électrons de même spin), un déterminant comprenant des fonctions d'onde mono-électroniques est introduit appelé déterminant de Slater (Eq 2.9).

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_{2n}(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(x_{2n}) & \varphi_2(x_{2n}) & \dots & \varphi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{Eq 2.9})$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. Le terme $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; n étant le nombre d'électrons.

2.2.2. APPROCHE DE THOMAS ET FERMI :

Le début de la méthode DFT était avec Fermi et Thomas [8,9]. Leur idée consiste à la reformulation du problème quantique à plusieurs corps en un problème mono-corps où toutes les contributions à l'énergie électronique totale sont exprimées en fonction de la densité électronique. Etant donné un système inhomogène réparti en « petites boîtes » de volumes élémentaires dr , les électrons se comportent comme un gaz homogène à densité électronique constante.

Cette quantité fondamentale est définie comme intégrale multiple pour toutes les coordonnées spatiales de tous les électrons du système mais dépend de la position \vec{r} . Elle détermine la probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans le volume élémentaire dr_1 , mais d'un spin arbitraire tel que les $(N-1)$ électrons restants possèdent parallèlement des positions ainsi que des spins arbitraires situés dans un état représenté par Ψ :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 \vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N \quad (\text{Eq 2.10})$$

Parmi les propriétés de la densité électronique, on peut citer qu'elle est contrairement à la fonction d'onde, constitue une observable et peut être mesurée expérimentalement (Diffraction des Rayons-X). La densité ρ demeure une fonction positive pour les trois variables spatiales et s'annule à l'infini (Eq2.11), son intégration dans tout l'espace équivaut au nombre total d'électrons N (2.12). De plus, la fonction $\rho(r)$ représente un déclin exponentiel pour des points suffisamment distants des noyaux (2.13). La figure 1 montre la molécule d'eau comme exemple typique pouvant illustrer la densité électronique de la molécule en 3 dimensions.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0. \quad (\text{Eq 2.11})$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N \quad (\text{Eq 2.12})$$

$\rho(\vec{r}) \propto \exp(-2\sqrt{2I}|\vec{r}|)$ (Eq 2.13) ; I : l'énergie exacte de la première ionisation.

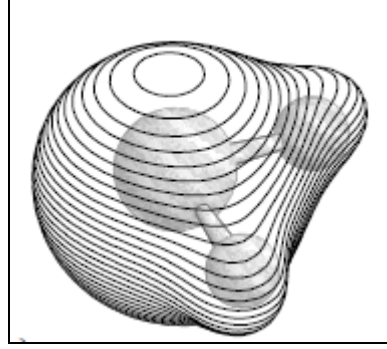


FIGURE 1 : SCHEMA DE L'ENVELOPE DE LA DENSITE ELECTRONIQUE POUR LA MOLECULE D'EAU REPRESENTANT EN TROIS DIMENSIONS [6].

L'idée de Thomas et Fermi fut de proposer un modèle selon lequel le potentiel effectif que subit le système est exprimé de la manière suivante :

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}_k, \vec{r}_l) \quad (\text{Eq 2.14})$$

Le terme $V_{ext}(\vec{r})$ définit le potentiel dû aux noyaux ou à tout autre champ externe, le terme biélectronique $V_{ee}(\vec{r}_k, \vec{r}_l)$ exprime l'action électrostatique des électrons en position r_2 sur ceux en r_1 . Puisqu'il s'agit d'un terme de répulsion interélectronique, on peut le décrire comme suit :

$$V_{ee}(r_1, r_2) = \int \rho(r_2) / |r_1 - r_2| dr_2 \quad (\text{Eq 2.15})$$

Afin de trouver une solution au problème dû à la complexité de calcul, ils ont pensé à remplacer l'intégrale précédente par une intégrale de coulomb (2.16). Cependant, l'expression ne donne pas de solution puisque les effets d'échange-corrélation ne seront pas tenus compte :

$$J_{12}[\rho(\vec{r})] = 2 \iint \rho(\vec{r}_1) |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{Eq 2.16})$$

Hormis la négligence des effets d'échange –corrélation, l'importance de cette méthode réside en possibilité de décrire l'énergie atomique d'une façon complète en fonction de terme de densité $\rho(r)$:

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{Eq 2.17})$$

Z : désigne la charge des noyaux.

2.2.3. LES THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN :

L'idée centrale de la méthode DFT, proposée par Kohn et Hohenberg, précise que les propriétés réelles à l'état fondamental d'un système, sans réactions chimiques, constitué de noyaux en positions fixes et d'électrons en mouvement, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique $\rho = \rho(\vec{r})$. Bien que la théorie de la fonctionnelle de la densité représente une formulation rigoureuse pour les systèmes électroniques, elle permet juste de démontrer que les bons résultats seront obtenus à condition de bien établir les relations nécessaires entre ces deux quantités : la densité électronique ρ et l'énergie E . Dans ce cadre, la formulation de l'équation de Schrödinger se base sur les deux théorèmes de Kohn et Hohenberg :

- Théorème 1 : « L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné ».

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (\text{Eq 2.18})$$

Où : $V_{ext}(r)$: Le potentiel extérieur agissant sur les particules.

$F_{HK}[\rho(r)]$: La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn inconnue.

En principe, selon le théorème l'opérateur Hamiltonien \hat{H} est déterminé d'une façon unique par la densité électronique : puisque le potentiel externe avec le nombre total d'électrons N , obtenus à partir de la densité par intégration sur tout l'espace, spécifient l'hamiltonien. Une connaissance initiale de la densité détermine alors l'opérateur hamiltonien, et à travers ce dernier on peut calculer les propriétés de la molécule ou du matériau. L'état fondamental prévu de toute observable \hat{A} représente exactement une fonctionnelle unique de la densité à l'état fondamental : $A = A[\rho(\vec{r})]$. Au contraire de la méthode Hartree-Fock, la définition de la fonction d'onde n'est pas préliminaire pour la détermination des propriétés physiques et chimiques, il faut juste établir la relation entre la grandeur considérée et la densité :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow |\psi[\rho(\vec{r})]\rangle \rightarrow A[\rho(\vec{r})] = \left\langle \psi[\rho(\vec{r})] \left| \hat{A} \right| \psi[\rho(\vec{r})] \right\rangle \quad (\text{Eq 2.19})$$

Il en résulte que la variation du potentiel extérieur implique une variation de la densité. Un autre aspect important dans ce premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques issues par la suite sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisées pour construire la densité.

- Théorème 2 : « Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité correspond à la densité exacte de l'état fondamental ».

Par conséquent, l'énergie définit comme une fonctionnelle de la densité possède une propriété vibrationnelle utile. Elle est en fait minimisée par la densité exacte de l'état fondamental :

$$E_{V_{ext}}[\rho_0] \leq E_{V_{ext}}[\rho] \quad (\text{Eq 2.20})$$

Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger d'après ces deux théorèmes consiste à l'application du principe variationnel en minimisant la fonctionnelle d'énergie. Ce concept stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale :

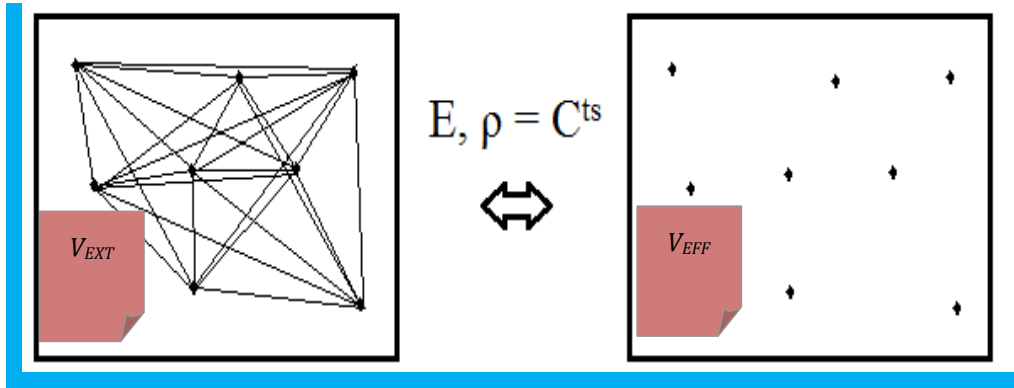
$$\left. \frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{Eq 2.21})$$

Avec la contrainte de conservation du nombre total de particules :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{Eq 2.22})$$

2.2.4. LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM :

Dans le formalisme de Kohn-Sham [4,10], une correspondance exacte est faite entre la densité et l'énergie d'état fondamental d'un système réel de plusieurs particules en (interactions situées dans un potentiel réel), et un système constitué de fermions (particules non-interactifs) qui se déplacent dans un potentiel effectif, dont l'énergie et la densité électronique sont conservées.



- (1): Système réel constitué de plusieurs particules en interaction mutuelle subissant un potentiel externe V_{EXT} .
- (2): Système fictif contenant des particules indépendantes sans interaction en présence d'un potentiel V_{EFF} .

FIGURE 2: SCHEMA REPRESENTANT LA CORRESPONDANCE ENTRE UN SYSTEME REEL ET UN SYSTEME FICTIF AYANT MEME DENSITE DE CHARGE ET MEME ENERGIE.

Le résultat de cette idée fut en fait d'exprimer l'état fondamental de particules en interaction au sein d'un gaz d'électrons inhomogène comme suit [7] :

$$E = \int V(r)\rho(r)dr + \iint \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + F[\rho(r)] \quad (\text{Eq 2.23})$$

De plus, la fonctionnelle $F[\rho(r)]$ soit introduite d'une façon analogue à la méthode Hartree-Fock :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Eq 2.24})$$

$T_s[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique du système des particules non interactifs avec une densité électronique $\rho(r)$.

$$T_s = \frac{1}{2} \langle \psi(\vec{r}) | \Delta | \psi(\vec{r}) \rangle \quad (\text{Eq 2.25})$$

Dans cette optique, les équations de Kohn et Sham rendent les deux théorèmes cités auparavant exploitables. En fait, pour retrouver une expression analytique d'énergie totale pour un système d'électrons en interaction, on introduit des termes sans interaction ajoutés au terme $E_{xc}[\rho(r)]$, appelé l'énergie d'échange-corrélation. Son expression représente la principale difficulté de la méthode. Alors que le potentiel d'échange-corrélation, incluant

tout les effets multi-corps pour le système, peut être obtenu par différentiation de l'énergie d'échange-corrélation par rapport à la densité $\rho(r)$: $V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$ (Eq 2.26)

L'application du principe variationnel à l'énergie de Kohn-Sham (2.26) et l'introduction de la contrainte (2.22) via la méthode du multiplicateur de Lagrange μ donne l'équation (2.27):

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})dr \quad (\text{Eq 2.27})$$

$$\frac{\delta [E[\rho(r)] - \mu(\int \rho(r)dr - N)]}{\delta \rho} = 0$$

$$\Rightarrow V_{ext} + V_c + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{Eq 2.28})$$

$$\frac{\delta [E[\rho(r)]]}{\delta \rho} = \mu$$

V_C : le potentiel d'interaction coulombienne interélectronique pour la densité électronique ρ .

Alors, on a l'expression:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = V_{ext} + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (\text{Eq 2.29})$$

Le multiplicateur de Lagrange μ signifie le potentiel chimique du système, et l'équation (2.29) de type Euler-Lagrange représente l'équation fondamentale du formalisme Kohn-Sham.

Ainsi, on se trouve face à une équation de Schrödinger (2.30) pour un système fictif de fermions :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{Eq 2.30})$$

Dont le potentiel V_{eff} est exprimé par:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (\text{Eq 2.31})$$

Les équations de Kohn-Sham sont associées à la densité ρ donnée par l'expression :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(\vec{r}, s)|^2 \quad (\text{Eq 2.32})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham se développe selon une procédure auto-cohérente : partant d'une densité électronique initiale $\rho_0(r)$, souvent approximée par la combinaison linéaire des densités, et la détermination du potentiel effectif V_{eff} permet de résoudre l'équation (1.28) et obtenir une nouvelle valeur pour la densité électronique. Ce processus doit être répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c.à.d la nouvelle valeur de la densité soit égale ou proche de la valeur précédente. Au cours de ce processus, seule l'expression de E_{xc} n'est pas connue exactement, alors la tâche qui reste est de choisir ingénieusement la fonctionnelle correspondante.

2.2.5. LES TERMES D'ÉCHANGE ET DE CORRELATION:

2.2.5.1. La notion du trou de Fermi et le trou de Coulomb :

Le principe d'exclusion de Pauli met en évidence la règle d'antisymétrie pour les fonctions d'onde, il stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver dans le même endroit. Ce qui correspond plus exactement à une séparation spatiale entre les électrons de même spins ($\uparrow - \uparrow$) ou ($\downarrow - \downarrow$) nommée « le trou de Fermi ». D'où, une charge équivalente à $q = +\frac{1}{2}e$ est exclue de cet espace vide qui entoure l'électron. Le principe d'exclusion de Pauli rend donc bien compte de l'effet d'échange. Du fait que deux électrons de même spin ne peuvent pas se rapprocher indéfiniment. Ce phénomène, indépendant de la charge d'électron, provoque une réduction de l'énergie électrostatique coulombienne d'une petite quantité appelée énergie d'échange E_X .

D'autre part, selon Löwdin (1959) la contribution à l'énergie totale due à la corrélation (E_{corr}) apparaît comme la différence entre l'énergie totale exacte du système électronique E et celle de Hartree-Fock [6] :

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (\text{Eq 2.33})$$

E_{corr} est une quantité négative, car E_{HF} est toujours supérieure à l'énergie exacte. Cette énergie provient de la répulsion coulombienne biélectronique, elle est liée

principalement aux électrons du cœur. Par analogie à l'effet d'un trou d'échange (de Fermi) qui exclut les électrons de spins parallèles (\uparrow ou \downarrow) dans la même partie de l'espace, un trou de corrélation on peut alors l'imaginer dans le cas des électrons de spins opposés (\uparrow , \downarrow) dont leurs mouvements sont corrélés par interactions coulombiennes. Cependant, on parlera d'un même « trou d'échange-corrélation » où les électrons autre ceux de même spin ainsi que de spin opposé sont exclus.

À la rigueur, l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} contient des corrections à l'énergie cinétique mais aussi l'erreur commise dans l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons, on peut la formuler de cette façon :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Eq 2.34})$$

V_H : expression de répulsion coulombienne interélectronique de Hartree (fermions non-interactifs).

2.2.5.2. Le trou d'échange-corrélation:

Le concept du trou d'échange-corrélation tient compte de la réduction de la densité électronique que peut engendrer un électron, situé en \vec{r} , dans le reste d'espace. La distribution de charge du trou provoque un écart entre l'électron en position \vec{r} et les électrons à proximité. La détermination de la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est strictement liée à la notion du trou d'échange-corrélation, pour introduire une expression mathématique du trou d'échange-corrélation, on définit $\bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ la fonction du trou d'échange-corrélation moyenne:

$$\int \bar{\rho}_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{Eq 2.35})$$

L'équation (1.35) traduit le fait qu'au sein du trou, centré sur la position de l'électron 1, apparaît une diminution de la densité électronique créée dans tout l'espace (signe négatif dans l'expression), ainsi que la distribution de charge du trou doit contenir exactement un électron. Pour chacun des trous présentés dans le paragraphe précédent, une règle de sommation est définie afin d'être utilisée pour le traitement d'échange et de la corrélation. En admettant :

- $\bar{\rho}_x^{\sigma_1=\sigma_2}$ Le trou de Fermi contribuant à l'échange, il est connu par sa valeur négative :

$$\int \bar{\rho}_X^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1 \quad (\text{Eq 2.36})$$

- $\bar{\rho}_C^{\sigma_1, \sigma_2}$ Le trou de Coulomb contribuant à la corrélation, son signe varie dans l'espace, il est négatif à proximité des électrons à cause de la répulsion. Le changement de signe est imposé par la nullité de l'intégrale (2.11) :

$$\int \bar{\rho}_C^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = 0 \quad (\text{Eq 2.37})$$

Puisque la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend absolument de la correction des erreurs commises au plan de l'énergie de répulsion coulombienne. En outre, il se révèle utile d'introduire le terme du trou d'échange-corrélation dans l'expression du potentiel de répulsion interélectronique V_{ee} :

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \left\langle \psi \left| \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \psi \right\rangle \quad (\text{Eq 2.38})$$

$$V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_1 - r_2} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\bar{\rho}_{XC}(r_1, r_2)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr_1 dr_2$$

Comme c'est décrit précédemment dans l'approximation de Thomas-Fermi, la multiplication par le terme $\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ est liée en réalité à l'interaction coulombienne entre les deux densités électroniques.

Du point de vue probabilité d'occupation spatiale, un trou d'échange-corrélation indique que la probabilité, de trouver l'électron désigné par l'indice « 2 » de spin σ_2 en r_2 , est influencée par celle de trouver l'électron d'indice « 1 » de spin σ_1 en r_1 au sein d'un gaz d'électrons indépendants, ce qui peut être exprimé de la manière suivante:

$$\rho(r_2^{\sigma_2}, r_1^{\sigma_1}) = \rho(r_{2/1}) \quad (\text{Eq 2.39})$$

$$\rho(r_{2/1}) = \rho(r_1) \cdot \rho(r_2) + \rho(r_1) \cdot \rho(r_{xc}^{trou}) \quad (\text{Eq 2.40})$$

Dans le formalisme Kohn-Sham, la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ demeure inconnue. Pour cette raison, plusieurs fonctionnelles sont envisagées afin de résoudre les équations de Kohn-Sham (Table.1) :

TABLEAU 1 : LES FONCTIONNELLES LES PLUS RECONNUES DANS LA METHODE DFT.

La fonctionnelle	Précision	Subordination	Exemple
Hybrid GGA	Haute	Echange exact, $\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}) $	B3Lyp
meta-GGA	Moyenne	$\nabla^2\rho_{\sigma}(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}) $	BB95
GGA	Moyenne	$\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}) $	BLyp
LDA	Basse	$\rho(\vec{r})$	SVWN

Dans le langage du programme « Gaussian », les mots-clés des fonctionnelle correspondent souvent aux initiales des auteurs, dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation, par exemple SVWN désigne (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair)

2.3. LES FONCTIONNELLES DE LA DENSITE :

2.3.1. APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA):

La première variété des fonctionnelles $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ s'était celle proposée dans le cadre de l'approximation à densité locale (Local Density Approximation). Grâce aux travaux de Félix Bloch [11], les concepts de base ont été formulés, mettant en évidence un système électronique avec une statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange, cette méthode sera étendue plus tard à la prise en considération de la corrélation. Pour un système de particules, dont la densité électronique varie progressivement, Kohn et Sham ont développé l'énergie d'échange-corrélation de cette façon :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(r)\rho(r)d r + \int [|\nabla\rho(r)|]^2 \varepsilon_{xc}(r)d r + \dots \quad (\text{Eq 2.41})$$

Alors, dans cette théorie le cas le plus simple est d'avoir une expression qui dérive d'un modèle de gaz homogène d'électrons à densité uniforme, où on garde le premier terme de l'équation (1.34) et le reste soit omis:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}(r)\rho(r)d r \quad (\text{Eq 2.42})$$

La contribution d'échange-corrélation est dominée par la densité ρ située en position \vec{r} . Elle est obtenue cumulativement à partir de chaque volume élémentaire dr du gaz d'électrons non uniforme dans l'hypothèse où il est considéré localement uniforme, on peut alors l'écrire sous une forme intégrale.

A partir de l'équation (2.25), le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu de l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})])\rho(\vec{r})}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{Eq 2.43})$$

L'équation (1.38) exprime la dépendance de l'énergie E_{xc} en densité d'énergie par unité de volume $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ au sein d'un gaz d'électrons uniforme de la densité $\rho(\vec{r})$, puisque la quantité $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ introduit en même temps les effets d'échange et de corrélation, on peut l'exprimer comme la résultante de deux composantes : $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ composante de corrélation et $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ composante d'échange.

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] \quad (\text{Eq 2.44})$$

Comme cela a été présenté précédemment, la partie d'échange $\varepsilon_x[\rho(\vec{r})]$ est liée au trou de Fermi. Ce terme d'échange a été traité par Slater dans l'approche Hartree-Fock, il a considéré que le trou d'échange possède une symétrie sphérique autour de l'électron de référence, cette approximation lui a permis de formuler l'expression de E_X :

$$E_X[\rho(r)] = C_X \int [\rho(r)]^{4/3} d r \quad (\text{Eq 2.45})$$

Sachant que : $E_X[\rho(r)] = \int \varepsilon_x(r)\rho(r)d r$, Bloch et Dirac (1920) ont calculé originellement la dérivée, soit finalement l'équation :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (\text{Eq 2.46})$$

Quant à la partie de corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, on ne dispose pas d'une expression explicite comme celle d'échange. Or, à présent les expressions analytiques obtenues de ε_c sont basées sur des interpolations sophistiquées. A titre d'exemple la méthode «VWN» est une fonctionnelle de corrélation très utilisée, elle a été développée par Vosko, Wilk et Nusair (1980) en se basant sur les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder.

Tenant compte de la polarisation de spin, on se trouve avec l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) où le système étudié, comportant deux population de

spins opposés $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$, est décrit par deux fonctions dans un espace à 3 dimensions : $\rho_\alpha(\vec{r})$ et $\rho_\beta(\vec{r})$.

$$\text{Avec : } \quad \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$$

Ici, la contribution d'échange corrélation devient :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (\text{Eq 2.47})$$

A partir de l'écriture précédente, on peut exprimer à nouveau le potentiel effectif en composantes $v_{eff}^\alpha(\vec{r})$ et $v_{eff}^\beta(\vec{r})$ pour les deux populations de spin (α, β) de la manière suivante :

$$\begin{aligned} v_{eff}^\alpha(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\alpha, \beta)}{\delta \rho^\alpha(\vec{r})} \\ v_{eff}^\beta(\vec{r}) &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}(\alpha, \beta)}{\delta \rho^\beta(\vec{r})} \end{aligned} \quad (\text{Eq 2.48})$$

En ce qui concerne le terme d'échange, on a :

$$E_X^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int (\rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})) \varepsilon_X(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (\text{Eq 2.49})$$

$$\text{Dans laquelle : } \quad \varepsilon_X^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}))^{1/3}(\vec{r})$$

On peut ajouter que la différence normalisée entre les deux densités ρ_α et ρ_β définit la quantité ζ représentant la polarisation du spin :

$$\zeta = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (\text{Eq 2.50})$$

D'ailleurs, le terme d'échange peut être exprimé seulement en fonction de la polarisation du spin ζ et la densité ρ :

$$\varepsilon_X^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = A \rho^{1/3} [(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}] \quad (\text{Eq 2.51})$$

Où : A est une constante négative.

Même si le trou du modèle considéré par la méthode LDA diffère du trou exact dans certains détails, le trou d'échange-corrélation au sein d'un gaz d'électrons uniforme satisfait la plupart des principales relations établies au cas réel. Le trou d'échange représenté dans cette approximation, caractérisé d'une symétrie sphérique, est constamment associé à

l'électron de référence, au moment où le trou exact montre une structure anguleuse. En outre, le trou d'échange décrit par LDA constitue une bonne approximation pour un système moléculaire de densité homogène par rapport à une densité inhomogène de plusieurs atomes, autrement dit, proche de la liaison chimique entre deux atomes, le trou d'échange du modèle fourni par LDA ressemble le trou exact, qui peut devenir beaucoup plus isotrope et symétrique que dans le cas d'atomes séparés. En pratique, si la LDA fournit des résultats acceptables même pour des systèmes dont la densité ne varie pas lentement, il a montré une surévaluation au niveau des énergies de liaison (erreurs relatives jusqu'à 50%) ce qui donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les isolants.

2.3.2. APPROXIMATION A GRADIENT GENERALISES (GGA):

Quoique l'approximation LDA a prouvé sa fiabilité pour des systèmes à densité électronique variant lentement, d'autres types de fonctionnelles sont mises en place afin de la prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non-local de la densité électronique. Comme premier essai permettant l'amélioration de l'expression du terme E_{XC} , l'approximation à gradients généralisés (Generalized Gradient Approximation) a mis en évidence la dépendance de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation non seulement de la densité électronique ρ mais aussi de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{Eq 2.52})$$

Grâce à l'utilisation de l'approximation GGA, les erreurs commises sont minimisées d'une façon considérable comparativement à la méthode LDA. En effet, le traitement avec des fonctionnelles GGA se base sur le caractère non uniforme du gaz électronique en interaction mutuelle. Eventuellement E_{XC} est représentée par la superposition des deux contributions E_X et E_C . La description fournie par GGA de la partie d'échange donne une expression introduisant le terme d'échange formulé par LDA ajouté à un terme correctif :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{Eq 2.53})$$

s_{σ} constituant l'argument de la fonction F correspond au gradient de la densité réduite de spin σ :

$$s_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(\vec{r})} \quad (\text{Eq 2.54})$$

Or, la fonction F est décrite de deux manières :

- La première est la fonctionnelle développée par Becke (1988) :

$$F^B = \frac{\beta \cdot s_\sigma^2}{1 + 6\beta \cdot s_\sigma \sinh^{-1}(s_\sigma)} \quad (\text{Eq 2.55}) ; \beta \text{ est un paramètre empirique.}$$

- La deuxième est une classe de fonctionnelles utilisant une fonction rationnelle du gradient de la densité réduit établi par Perdew (1986). Les paramètres empiriques employés dans cette fonctionnelle sont issus du «fit» de l'énergie de corrélation de l'atome du Néon :

$$F^{P86} = \left(1 + 1,296 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^2 + 14 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^4 + 0,2 \left(\frac{s_\sigma}{(24\pi^2)^{1/3}} \right)^6 \right)^{1/15} \quad (\text{Eq 2.56})$$

Plus tard, plusieurs efforts ont été fait dans ce sens pour le développement d'autres fonctionnelles :PW91(Perdew and Wang, 1991), LYP (Lee, Yang, and Parr, 1988)

A vrai dire, la solution proposée au niveau GGA ne tient pas compte de la non-localité et des effets non-dynamiques d'un système réel, ses fonctionnelles de corrélation se basent sur des systèmes incluant seulement des effets dynamiques dans un domaine limité. Prenant comme exemple les interactions de Van der Waals, la GGA n'arrive pas à traiter correctement leurs corrélations de grande envergure à cause de son caractère local.

2.3.3. APPROXIMATION META-(GGA):

Une façon d'améliorer la GGA est d'introduire des termes- en plus du gradient et la densité – du laplacien de la densité de spin orbitaire $\nabla^2 \rho_{i\sigma}(\vec{r})$ et de la densité d'énergie cinétique orbitaire $\tau_\sigma(\vec{r})$, dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation, conduisant à une correction non-locale à travers des fonctionnelles de type dit : Meta-GGA.

Les deux quantités $(\nabla^2 \rho_{i\sigma}(\vec{r}), \tau_\sigma(\vec{r}))$ mesurent la localisation électronique, ce qui offre une information semi-locale sur le système, les deux termes s'écrivent :

$$\rho_{i\sigma} = |\varphi_{i\sigma}(\vec{r})|^2 ; \tau_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{occ} \left| \frac{\varphi_{i\sigma}(\vec{r})}{m_e} \right|^2 \quad (\text{Eq 2.57})$$

2.3.4. APPROXIMATION HYBRIDE:

Plus récemment, l'avènement des fonctionnelles hybrides est à l'origine de l'insertion du caractère non-local au cours du traitement d'énergie d'échange-corrélation exacte. Le concept de base de l'approximation hybride consiste à établir une liaison entre le système de référence de particules indépendantes ($\lambda=0$) et le système réel en interaction totale ($\lambda=1$) à travers le paramètre de couplage λ .

$$E_{XC} = \int_{\lambda=0}^{\lambda=1} \langle \psi(\lambda) | V_{XC}(\lambda) | \psi(\lambda) \rangle d\lambda \quad (\text{Eq 2.58})$$

L'approximation hybride représente un emploi combiné de l'énergie exacte définie par Hartree-Fock et l'énergie d'échange-corrélation de la DFT, différemment aux autres approximations (LDA, GGA, Meta-GGA) fournissant des fonctionnelles DFT pures :

$$E_{XC} = E_{XC}^{DFT} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{DFT}) \quad (\text{Eq 2.59})$$

Le facteur a_0 signifie l'amplitude du caractère non-local du trou d'échange-corrélation réel. Il est obtenu par extrapolation d'un fit expérimental.

Plusieurs fonctionnelles ont été développées dans le cadre de l'approximation hybride. Les plus reconnues sont attribuées à Becke, dans lesquelles la paramétrisation se base sur un fit d'énergies d'atomisation, affinités protoniques et de potentiels d'ionisation D'où l'énergie d'échange-corrélation est fournie par l'expression :

$$E_{XC}^{3B} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{Fock} - E_X^{LDA}) + b\Delta E_X^{B88} + c\Delta E_C^{PW91} \quad (\text{Eq 2.60})$$

Dans cette équation trois paramètres ont été introduits. La contribution exacte à l'échange est déterminée à travers le coefficient a , lorsque b et c sont liés aux corrections du gradient d'échange et de corrélation correspondant à l'approximation locale de la densité. L'équation (1.60) montre que Becke a choisit, dans cet approche original, sa fonctionnelle d'échange (1988) avec la fonctionnelle de corrélation de Perdew and Wang (1991). Les trois paramètres indiqués ci-dessus ont été optimisés empiriquement ; conduisant aux valeurs suivantes : $a = 0.20$, $b = 0.72$, and $c = 0.81$.

D'une manière générale, les fonctionnels hybrides tournent bien devant celle de type LDA ou GGA surtout pour la prédiction des géométries moléculaires [12-14], voire la majorité des études comparatives montre une réduction moyenne de 50 % dans l'erreur commise pour les longueurs de liaison observées.

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES POUR LA CARACTERISATION DES MATERIAUX :

3.1. LA SPECTROSCOPIE MOLECULAIRE :

L'ensemble des techniques spectroscopiques consiste en l'analyse de «l'interaction matière-lumière» au sein d'une substance [15] à travers l'enregistrement des fréquences de la radiation émise ou absorbée, de la variation de fréquence de la lumière diffusée ou bien de l'intensité de l'émission lumineuse. En fait, la spectroscopie moléculaire peut souvent dévoiler plusieurs informations sur la substance étudiée à partir de l'étude de plusieurs domaines spectraux (Visible, UV, IR,..). Ces informations peuvent être exploitées pour des raisons comme : l'identification de la structure, découvrir les aspects électroniques et optiques vibrationnelles ou encore le suivi du processus du dopage. Ainsi, dans ce qui suit nous allons développer les méthodes utilisées pendant la partie expérimentale de ce travail.

3.1.1. LA SPECTROSCOPIE RAMAN:

Le principe de la spectroscopie Raman consiste à envoyer un rayonnement monochromatique sur l'échantillon et analyser la lumière diffusée [16]. Une partie majoritaire de la lumière diffusée sera à la même fréquence que la lumière incidente, c'est-à-dire sans changement d'énergie, constituant ce qu'on appelle « la diffusion de Rayleigh ». Or, « l'effet Raman » se présente au cas où une petite fraction de la lumière sera diffusée dans l'échantillon de manière inélastique, à des fréquences différentes des photons incidents. La différence d'énergie entre la lumière incidente et la lumière diffusée nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de vibration de la molécule concernée. Le spectre Raman est constitué de bandes fines, dont les fréquences sont généralement entre 100 et 3000 cm^{-1} . On parle d'un processus Stokes si la matière absorbe de l'énergie des photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes, par contre le processus est de type anti-Stokes une fois la matière cède de l'énergie aux photons incidents, la photo ci-dessous montre le dispositif utilisé.



FIGURE 3: DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN.

3.1.2. LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR):

En principe la spectroscopie infrarouge (IR) traite la lumière transmise à travers un échantillon subissant un faisceau de lumière infrarouge. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on observera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise [17,18]. Le domaine infrarouge situé entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Le spectre infrarouge est établi par la suite en reproduisant la quantité d'énergie absorbée à chaque longueur d'onde. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [19].



FIGURE 4: APPAREIL UTILISE POUR LA SPECTROSCOPIE IR.

3.1.3. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'obtenir une cartographie pour une zone du matériau à étudier en balayant un faisceau

d'électrons sur la zone concernée. L'interaction entre les électrons et le matériau génère des électrons secondaires de basse énergie qui vont être dirigés vers un détecteur pouvant amplifier le signal. L'agrandissement de l'image reçue est égal au rapport entre la longueur de balayage sur l'écran et la largeur de balayage sur l'échantillon [20-22], la figure 5 montre l'équipement utilisé.

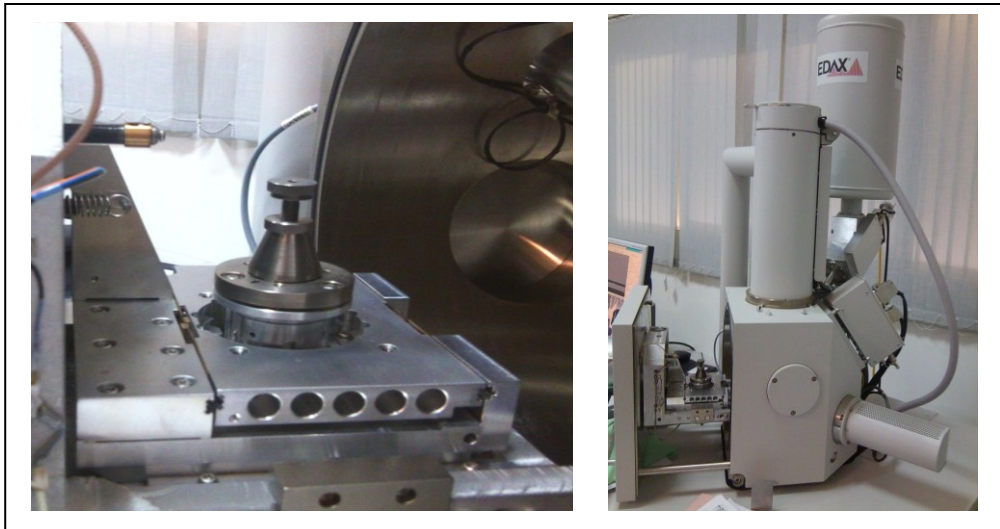


FIGURE 5: EQUIPEMENT POUR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

3.2. ETUDE DIÉLECTRIQUE:

3.2.1. PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES D'UN MILIEU:

Les propriétés électriques et magnétiques d'un matériau traduisent son comportement lorsqu'il est soumis à une tension continue ou lors d'une propagation d'un courant électrique ou d'une onde électromagnétique. Ces propriétés sont représentées globalement par la conductivité électrique σ la permittivité diélectrique ϵ et la perméabilité magnétique μ . Les fameuses équations de maxwell récapitulent les relations entre ces différentes propriétés et les champs électromagnétiques :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}, \quad \vec{D} = \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu \vec{H} \quad (\text{Eq 2.61})$$

Où D : le déplacement électrique, B : l'induction magnétique, E : le champ électrique, H : le champ magnétique, et J : la densité de courant électrique due au déplacement des charges libres.

L'équation (Eq 2.62) permet de calculer la capacité électrique d'un condensateur C plan constitué de deux plaques métalliques parallèles séparées par le vide :

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{l} \quad (\text{Eq 2.62})$$

S : surface entre les deux plaques, l : distance entre plaques.

L'application d'une tension alternative $V = V_0 e^{j\omega t}$ aux bornes du condensateur, crée une quantité de charge $Q = C_0 V$, et le courant dans le circuit est égal à la dérivée de Q par rapport au temps. Dans le cas d'un condensateur réel présentant des pertes, une fraction de courant est dûe au courant de conduction (loi d' Ohm) : $I_R = V.G$, le courant donc est exprimé sous une forme complexe introduisant un terme de déphasage de $\pi/2$ entre la tension et le courant :

$$I^* = I_R + jI_C = G V + j\omega C \quad (\text{Eq 2.63})$$

Soit ϵ et la permittivité complexe du matériau: $\epsilon^* = \epsilon' - j \epsilon''$.

l'équation (2.63) devient donc : $I^* = \omega \epsilon_r'' C_0 V + j \omega \epsilon' C_0 V \quad (\text{Eq 2.64})$

c-à-d : $I^* = \omega \epsilon_r'' \epsilon_0 (S/d) E d + j \omega \epsilon' \epsilon_0 (S/d) E d \quad (\text{Eq 2.65})$

D'autre part, la conductivité complexe σ^* est définie par : $\sigma^* = J/E = I^*/(E.S)$, on aura alors la relation :

$$\sigma^* = \omega \epsilon_r'' \epsilon_0 + j \omega \epsilon_r' \epsilon_0 \quad (\text{Eq 2.66})$$

La partie réelle de la conductivité est appelée la conductivité diélectrique [23], son expression est :

$$\sigma_d = \omega \epsilon_r'' \epsilon_0 \quad (\text{Eq 2.67}).$$

Généralement, si le matériau est considéré conducteur, on le caractérise par la conductivité σ . Or, s'il est plutôt isolant, on le caractérise par la permittivité ϵ dont la partie réelle $\epsilon'(\omega)$ est liée à la capacité de stockage d'énergie du condensateur (condensateur parfait) et la partie imaginaire $\epsilon''(\omega)$ exprime les pertes diélectriques produites par le mouvement des charges (conducteur ohmique).

3.2.2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE POUR LA CARACTERISATION DIELECTRIQUE:

Pour caractériser expérimentalement un matériau diélectrique, il est commode d'effectuer les mesures suivantes:

- Varier la constante diélectrique en fonction de la fréquence pour différentes température de mesure ($\epsilon_r = F(f)$).

- Varier la perte diélectrique en fonction de la température, pour différentes fréquences ($\epsilon_r = F(T)$).

En principe, l'échantillon étudié doit être inséré dans un four à température contrôlée (entre l'ambient et 120°C), et subira un faible niveau d'excitation (1V). Le système étudié est représenté comme un condensateur plan, d'une capacité C et de la constante diélectrique ϵ_r , en parallèle avec un conducteur ohmique (Figure.6)

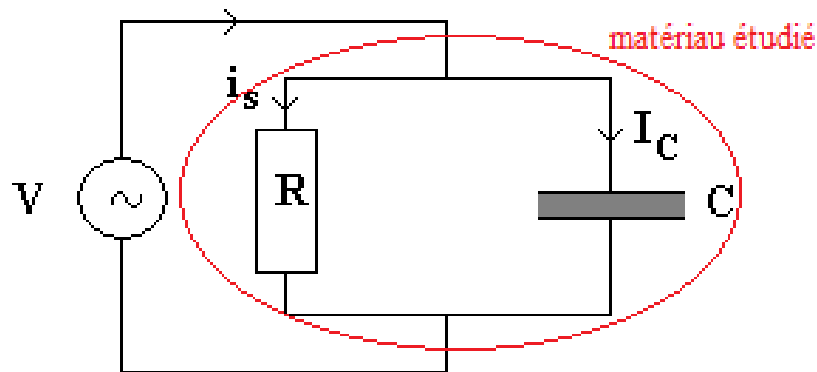
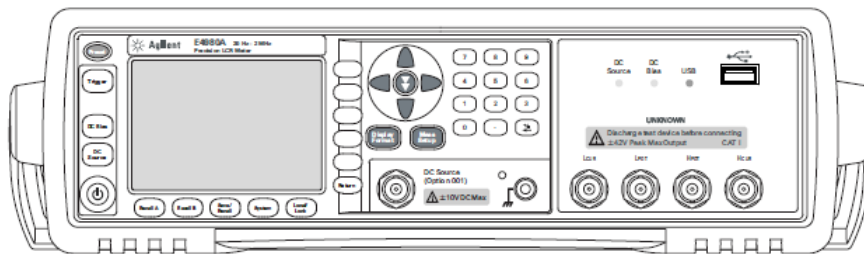
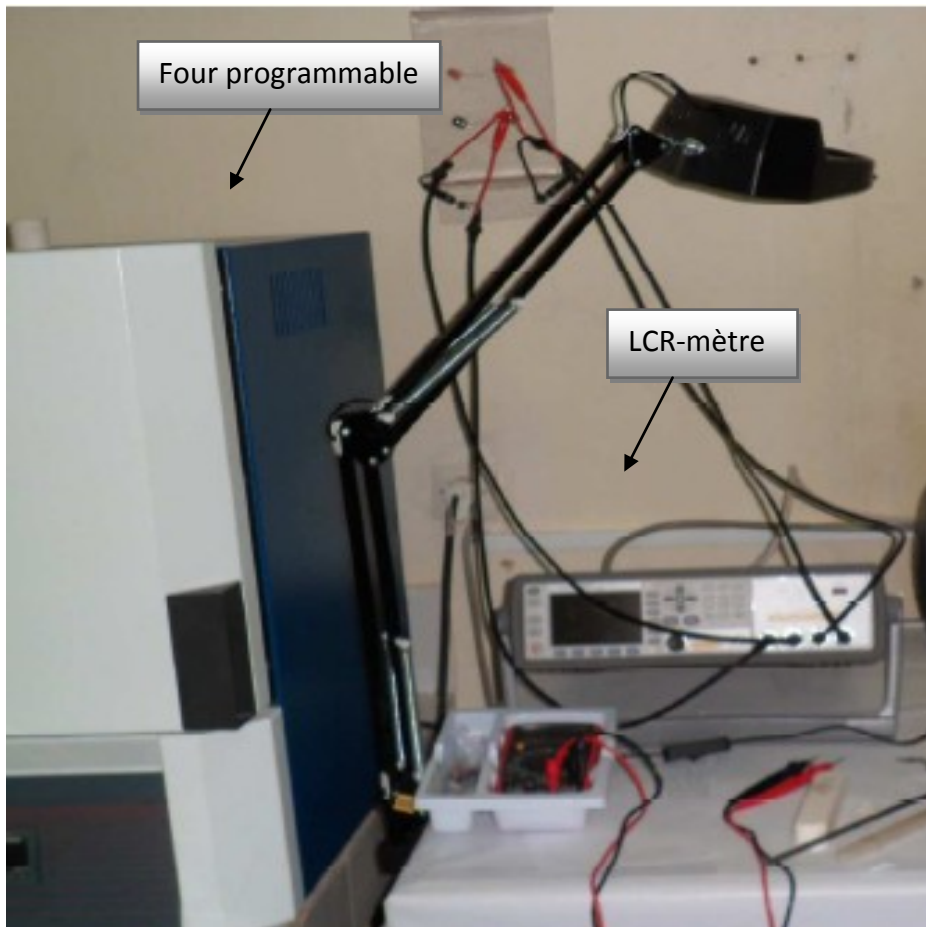


FIGURE 6 : SCHEMA EQUIVALENT DU MATERIAU ETUDIE REPRODUISANT UN CONDUCTEUR OHMIQUE EN PARALLELE AVEC UN CONDENSATEUR PARFAIT.

L'étude est effectuée en utilisant un ensemble de dispositifs constitué principalement (Fig.7) : d'un four programmable et un LCR mètre (Agilent E4980A). Le E4980A permet d'évaluer l'impédance des composants ou matériaux sous une large gamme de fréquences (20Hz jusqu'à 20 MHz). L'ensemble est équipé d'un capteur de température lié à un ordinateur afin d'assurer un pilotage automatique du système via une interface GPIB. Ces mesures sont réalisées sur une pastille sous forme de disque, dont les deux faces sont bien polies à sec et métallisées par une couche mince de laque d'argent (contact ohmique).



E4980A

FIGURE 7 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE COMPOSE DU LCR-METRE AVEC LE FOUR PROGRAMMABLE.

REFERENCES :

- [1] M. Born, R.J. Oppenheimer, *Ann.Phys*, 87 (1927) 457.
- [2] G.A. Hagedorn and A. Joye , «Mathematical Analysis of Born–Oppenheimer Approximations», sec.1 (2006)2-7.
- [3] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [4] W. Kohn , L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133-1138.
- [5] David S.Sholl, Janice A. Steckel. «Density Functional Theory – A Practical Introduction», John Wiley & sons .inc .Hoboken New Jersey (2009).
- [6] W. Koch, M.C. Holthausen, « A Chemist’s Guide to Density Functional Theory » 2nd Edition Wiley-VCH Verlag GmbH (2001) , D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany).
- [7] R.G. Parr, W.Yang, « density-functional theory of atoms and molecules » , Oxford University Press. Inc (1989).
- [8] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [9] E. Fermi, *Z. Phys.* 48 (1928) 73.
- [10] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 137 (1965) A1697.
- [11] N. W. Ashcroft , N.D. Mermin, « Solid State Physics”, Ed. Holt-Saunders , Japan (1981).
- [12] H. Zgou , S.M. Bouzzine , S. Bouzakraoui ,M. Hamidi, M. Bouachrine , *Chin. Chem. Lett* 19 (2008) 123–126.
- [13] S. M. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Appl.Chem. Res*, 11 (2009) 40-46.
- [14] M. Bouachrine , SM. Bouzzine, M. Hamidi ,, J-P Lère-Porte, F. Serein-Spirau , J. M. Sotiropoulos , K. Miqueu, *J. Mater. Environ. Sci.* 1 (2) (2010) 78-83.
- [15] P.F. Bernath , *Spectra of Atoms and Molecules* , 2^{ème} édition (2005) Oxford University Press, Oxford .
- [16] P. Dhamelincourt, P. Bisson, *Microscopica Acta*, Vol. 79,, (1977) 267–276.
- [17] E. Biémont , *Spectroscopie moléculaire : structures moléculaires et analyse spectrale*,2008 ©Editions de Boeck Université, Bruxelles.
- [18] H. D. Liese. *Appl. Spectr.*Vol 24 (1978)1478.
- [19] B. Stuart , « Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application »s ©2004 John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0-470-85427-8.
- [20] Y. Gnanou, M. Fontanille, “Organic And Physical Chemistry Of Polymers » , 2008 by John Wiley & Sons, Inc., from the original French translation *Chimie et Physico-Chimie des Polymères* by Gnanou and Fontanille © Dunod, Paris 2002.
- [21] J.M. Koa, D-Y. Parka, N.V. Myunga, J.S. Chungb, K. Nobe. *J. Synth. Met* 128 (2002) 47-50.
- [22] S. Mutlu, L. Özcan, B. Usta, S. Yücel, J. Ahin , *J. Biosensors and Bioelectronics* 24 (2009) 3492-3497.
- [23] André Moliton , « Optoelectronic of Molecules and Polymers » (English Version). *Optical Sciences* © Springer(2006) 379-380

CHAPITRE III : ETUDE DE COMPOSES DERIVES DU PYRROLE POUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus, d'une part de l'investigation théorique pour les oligopyrroles ($n=1-6$) et des oligopyrroles substitués sur les positions (3,4) . D'autre part, une étude photovoltaïque est réalisée sur trois composés à base de pyrrole proposés comme chromophores dans les cellules solaires de type DSSC.

1. ASPECTS GENERAUX SUR LES PROPRIETES PYRROLIQUES:

1.1. METHODES DE PREPARATION DES PYRROLES :

Le pyrrole est un composé organique qu'on trouve fréquemment dans des complexes naturels et des pigments bioactifs tels que : le hème, la chlorophylle, le pigment biliaire et le noyau de la vitamine B12. Le pyrrole possède une structure hétérocyclique plane. Ces 6 électrons délocalisés sont conformes à la règle de Hückel des $4n + 2$ (n nombre entier) conduisant à un comportement aromatique pour la molécule.

En comparaison avec d'autres molécules organiques monocycliques comme le benzène et le thiophène, le pyrrole est moins aromatique en raison de son énergie de résonance qui est inférieure à celle des deux composés cités (presque 100 kJ par mole) mais elle reste supérieure à celle du furane (Fig.1).

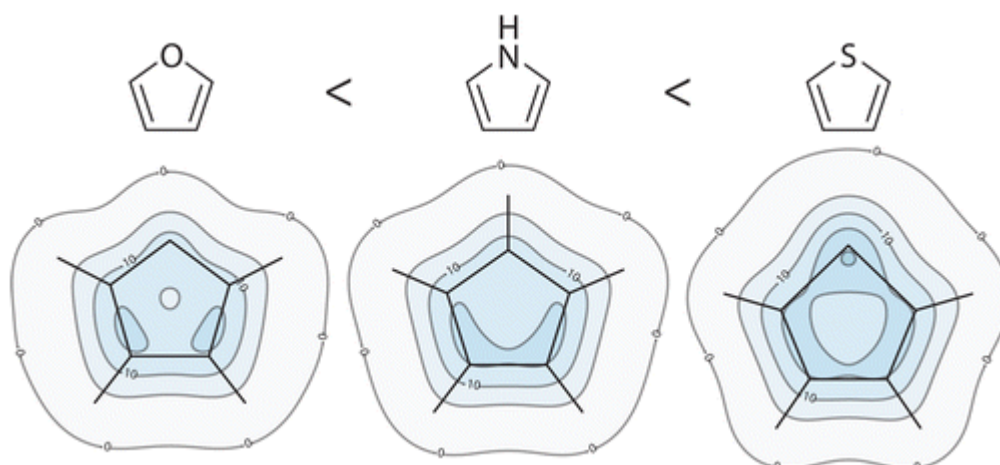
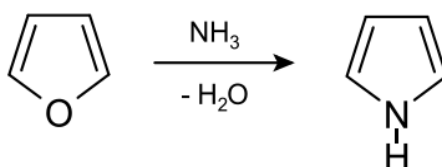


FIGURE 1 : ASPECT AROMATIQUE DE MOLÉCULES HÉTÉROCYCLIQUES [1].

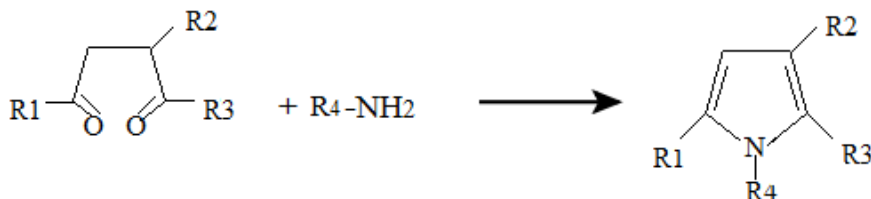
La méthode traditionnelle pour synthétiser le pyrrole se fait à partir de son homologue le furane par action à chaud de l'ammoniac et de l'eau :



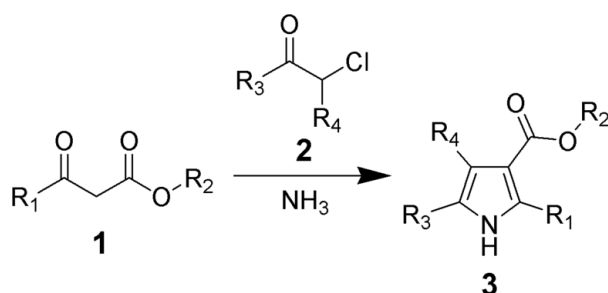
On trouve plusieurs méthodes pour la synthèse des pyrroles, parmi lesquelles on peut citer :

- La méthode de Paal-Knorr : c'est la plus classique, décrite en 1884 par les deux chimistes allemands C. Paal et L. Knorr pour la synthèse des furanes, elle est ensuite adoptée pour la synthèse des pyrroles. le mécanisme se base sur une condensation de

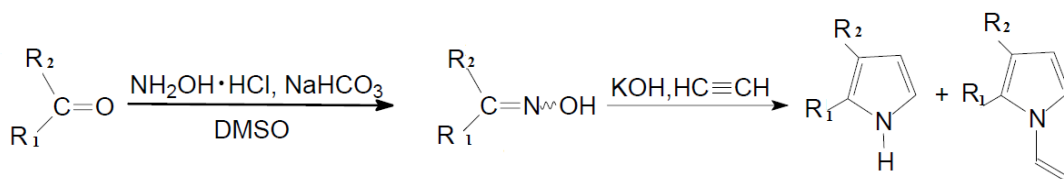
composés 1,4-dicarbonyl en présence d'une amine primaire. Cette réaction peut être accélérée à l'aide d'un acide faible (par exemple l'acide acétique) suivant cette réaction :



- La synthèse de Hantzsch: son nom est attribué au chimiste Arthur Rudolf Hantzsch, cette réaction chimique donne des pyrroles substitués (3). Les réactifs utilisés constituent un β -oxo-ester (1) avec une cétone α -halogéné (2) ajoutés à une amine primaire (ou l'ammoniac).



- Réaction de Trofimov [2] : un traitement avec l'acétylène des cétones, après oximation, leur transforme en pyrroles et en N-vinylpyrroles 2,3-disubstitués. La réaction s'effectue en présence de l'acétylène et d'une base très forte (KOH) à 100°C sous pression atmosphérique :



1.2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU PYRROLE ET DU POLYPYRROLE:

Le pyrrole est une molécule organique cyclique de formule brute C₄H₅N et une masse moléculaire de 67,0892 g/mol. Il est sous forme d'un liquide incolore, son point d'ébullition se situe vers 129,7°C à pression atmosphérique, et à 20°C sa masse volumique est presque 0,9698 g.cm⁻³ [3]. Le pyrrole est reconnu aussi par sa haute stabilité chimique et sa résistance mécanique aux conditions ambiantes.

La première synthèse du polypyrrole a été faite en 1912, les films de polymère sont généralement préparés sur des surfaces d'électrodes à travers l'oxydation de composés aromatiques et hétérocycliques (Fig.2). Grâce au moindre potentiel d'oxydation du pyrrole (0.8V) qui est inférieur à celui de l'eau, le polypyrrole est commode à synthétiser soit dans des solvants aqueux (acides dilués) ou non aqueux (alcools, éthers). La plupart des polymères semi-conducteurs n'admettent pas le mode aqueux, comme c'est le cas du polythiophène dont le monomère n'est pas soluble que dans les solvants organiques [4].

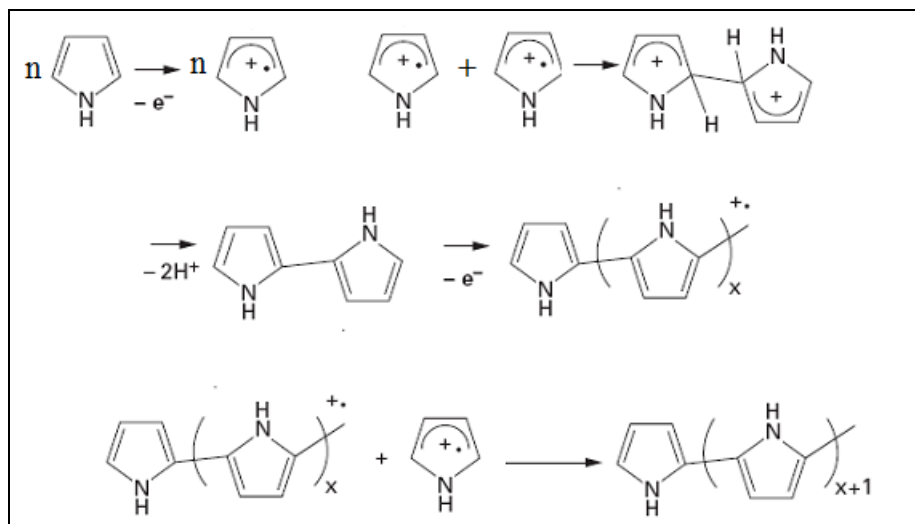


FIGURE 2: MECANISME DE LA CROISSANCE DE LA CHAÎNE DU POLYPYRROLE.

2. ÉTUDE SUR LES OLIGOPYRROLES ET LES OLIGOPYRROLES SUBSTITUES SUR LES SITES 3,4 DU CYCLE PYRROLIQUE :

2.1. MÉTHODES DE CALCULS :

La fonctionnelle B3LYP représente une méthode hybride d'échange et de corrélation à 3 paramètres de Becke, dont le mot-clé correspond aux initiales des auteurs : Lee, Yang et Parr [5-8]. Plusieurs études ont été basées sur B3LYP en tant que fonctionnelle efficace de la théorie DFT pour les matériaux organiques et inorganiques [9-14], d'où nous l'avons choisi pour tout le calcul. L'optimisation des systèmes étudiées sous la base (6-31G(d)) [15] a été exploitée pour prédire: les longueurs de liaisons, les angles, l'énergie totale, les niveaux énergétiques des orbitales moléculaire aussi que d'autres propriétés géométriques et électroniques. Les géométries obtenues de l'optimisation sans contrainte, sont ensuite introduites et représentées sous forme de radicaux-cations (R^+ , R^{++}) auxquelles la fonction d'onde UB3LYP est attribuée. Cette procédure permet d'identifier les états dopés pour les

molécules traitées. En utilisant la méthode ZINDO/s sur les géométries optimisées, les énergies des états excités ($S_0 \rightarrow S_1$) ont pu aussi être calculées.

2.2. STRUCTURES ÉTUDIÉES :

Récemment, les composés π -conjugués à base de pyrrole et ses oligomères ont attiré beaucoup d'attention afin d'améliorer leurs propriétés et développer leur fonctionnalité dans plusieurs domaines électroniques [16,17], optiques [18-20] et photovoltaïques [21]. En général, les oligomères donnent des modèles intéressants pouvant servir à la compréhension des particularités structurales et électroniques, qui interviennent dans le contrôle du transport de charge soit pendant l'absorption, l'émission ou la conduction au sein de la matrice polymère [22,23].

plusieurs recherches ont prouvé que le polypyrrole risque de subir des attaques nucléophiles sur les positions β , ce qui peut réduire la longueur de conjugaison et entraîner par la suite une diminution de la conductivité [24]. En outre, la substitution du cycle pyrrolique permet d'augmenter la solubilité des polymères correspondants, de favoriser la polymérisation, ainsi de donner un impact positif sur les états électroniques du polymère [25]. Dans ce contexte, nous avons effectué une investigation théorique sur les oligopyrroles [26] et leurs dérivés substitués sur les positions 3 et 4 [27]. Dans cette étude nous visons à développer de nouveaux matériaux π -conjugués, en agissant sur la structure chimique de la molécule monomère, et par la suite mettre en évidence des matériaux susceptibles d'offrir des propriétés optoélectroniques remarquables. L'introduction d'un groupement donneur d'électrons sur la position β du pyrrole constitue une bonne stratégie pour prévenir les défauts (Fig.3) et prédire les propriétés optoélectroniques désirables pour le polymère correspondant.

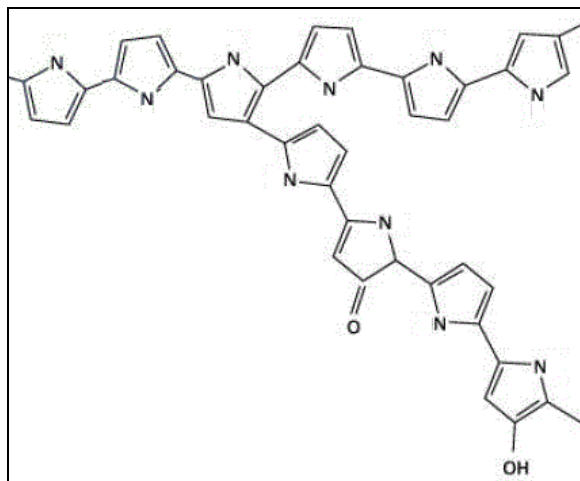


FIGURE 3: EXEMPLE DE DEFAUTS PRESENTS DANS LE CAS DU POLYPYRROLE.

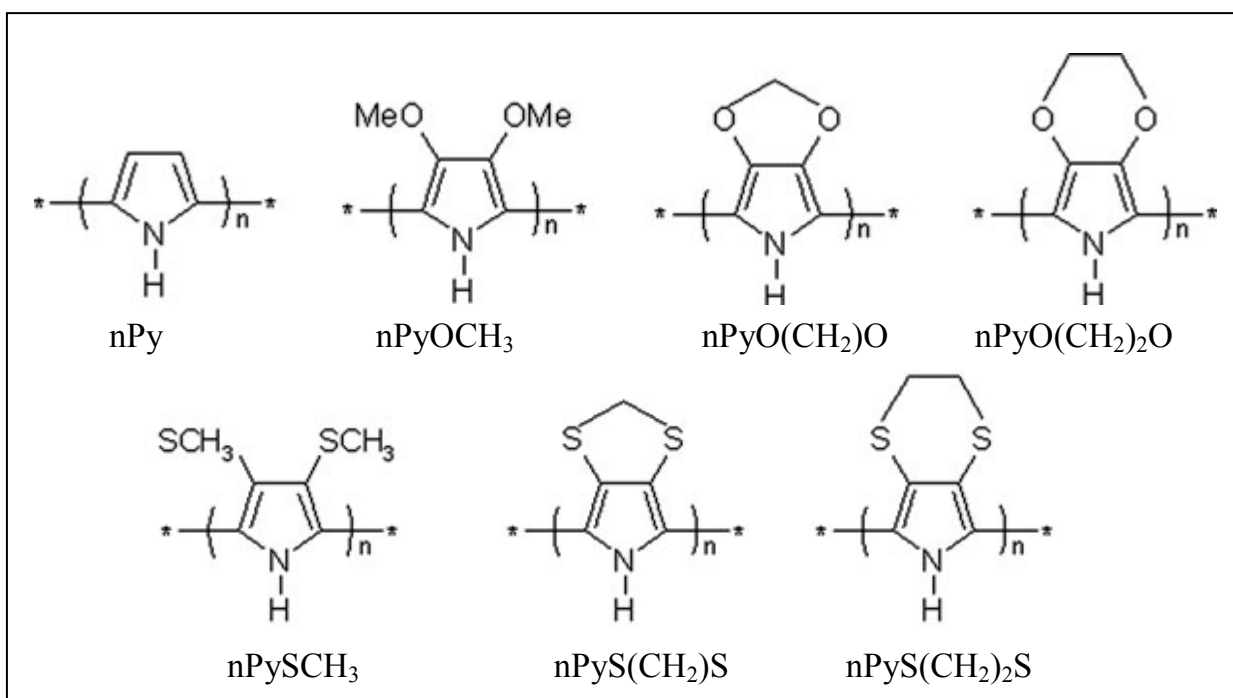


FIGURE 4: STRUCTURES CHIMIQUES DES COMPOSES ETUDIES ($n = 1 \text{ à } 6$).

Nous nous sommes alors intéressés à découvrir la substitution la plus favorable parmi un groupe de fragments donneurs d'électrons. La figure 4 montre les différents oligomères faisant l'objet de cette étude théorique.

2.3. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES:

2.3.1. LES OLIGOPYRROLES:

Nous avons réalisé une optimisation totale pour toutes les structures par la méthode DFT. L'optimisation permet d'envisager les géométries les plus stables surtout qu'une

molécule conjuguée paraît sous plusieurs formes résonnantes. La figure 5 décrit les formes optimisées obtenues par la DFT d'oligopyrroles $-(\text{Py})_n$ pour les nombres de monomères n allant de 1 jusqu'au 6 [26].

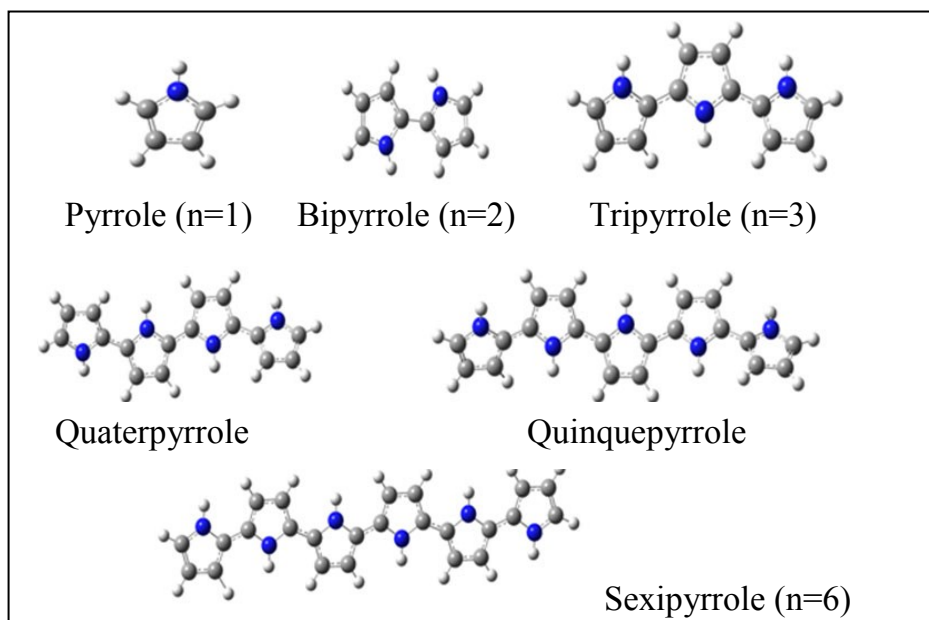


FIGURE 5: VUE LATÉRALE DES COMPOSES CONSTITUANT LA SÉRIE D'OLIGOPYRROLES ÉTUDIÉS $n=(1 - 6)$

Puisque la longueur de liaisons d_i ainsi que les angles dièdres Θ_i renseignent sur la géométrie du squelette carboné (Fig.6), nous avons déterminé ces deux paramètres pour les structures optimisées ci-dessus. Le tableau 1 liste les distances intercycliques des six oligopyrroles étudiés. Les valeurs montrent les distances ne changent pas significativement avec la taille d'oligomère, ce qui peut nous renseigner sur la géométrie de la molécule du polymère parent.

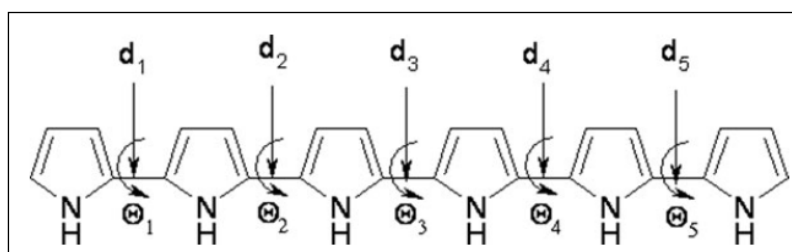


FIGURE 6: STRUCTURES ET PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES DES COMPOSES ÉTUDIÉS.

TABLEAU 1: DISTANCES INTERCYCLIQUES d_i (Å) OF THE OLIGOPYRROLES.

distances (Å)	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
n=2	1.449	-	-	-	-
n=3	1.447	1.447	-	-	-
n=4	1.447	1.445	1.447	-	-
n=5	1.446	1.444	1.444	1.447	-
n=6	1.445	1.442	1.441	1.442	1.445

2.3.2. LES OLIGOPYRROLES 2,3 DISUBSTITUÉS:

Pour discuter l'impact de la substitution sur la géométrie moléculaire des différents oligomères construits sur le pyrrole [6PyOCH₃, 6PySCH₃, 6PyS(CH₂)₂S, 6PyO(CH₂)₂O, 6PyS(CH₂)₂S et 6PyO(CH₂)₂O], les propriétés structurales ont été déterminées et comparées avec le hexapyrrole de base [27]. La figure 7 montre les structures géométriques optimisées des composés : 6Py, 6PyOCH₃, 6PySCH₃, 6PyS(CH₂)₂S, 6PyO(CH₂)₂O, 6PyS(CH₂)₂S et 6PyO(CH₂)₂O.

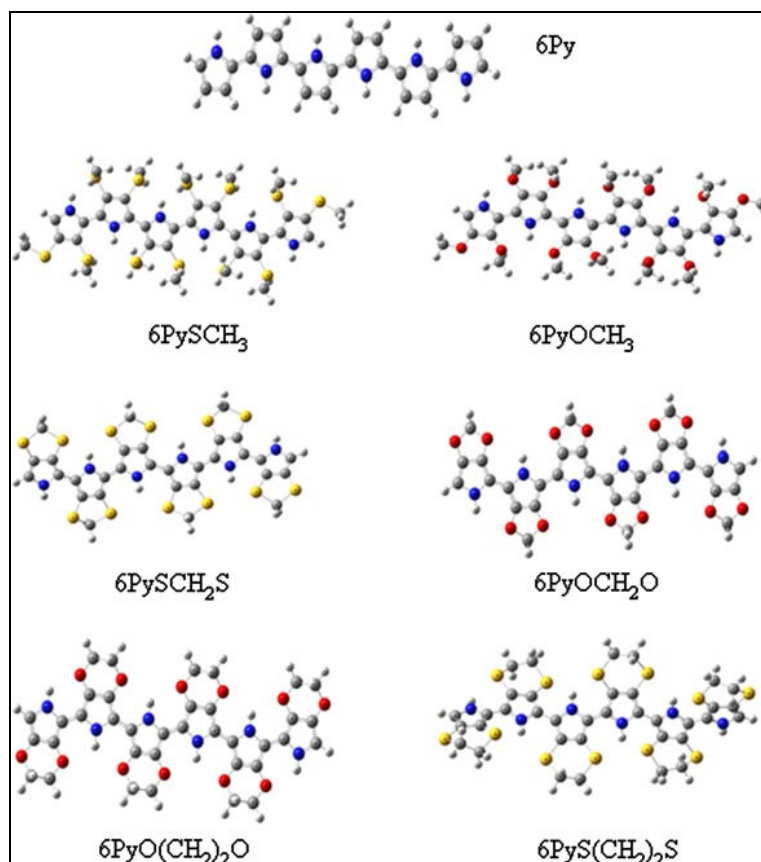


FIGURE 7: STRUCTURES DES OLIGOMERES DISUBSTITUES SUR LES POSITIONS 3 ET 4.

TABLEAU 2: ANGLES DIEDRES DES COMPOSES CALCULES PAR LA METHODE (B3LYP/6-31G(d)).

Molécule	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
6Py	179,9	179,9	179,9	179,9	179,9
6PyOCH3	173,8	175,0	167,9	174,7	174,0
6PySCH3	171,7	170,0	171,0	160,8	177,6
6PyS(CH2)S	162,9	158,7	165,9	162,7	159,1
6PyO(CH2)O	179,3	178,0	178,4	179,7	177,6
6PyS(CH2)2S	156,1	148,1	150,5	148,1	156,6
6PyO(CH2)2O	179,6	179,5	179,9	179,5	179,6

Une bonne description des angles de rotation au sein de la chaîne carbonée est très utile pour une meilleure compréhension de la statistique des conformations. Les résultats de calcul présentés sur le tableau 2, révèlent des angles proches de 180° pour 6Py, 6PyO(CH₂)O et 6PyO(CH₂)₂O. Cela nous a conduit à prévoir des conformations quasi-planaires ce qui favorisera une délocalisation d'électrons dans le bon sens pour la conduction [30]. Le reste des composés (6PyOCH₃, 6PySCH₃, 6PyS(CH₂)S et 6PyS(CH₂)₂S) ont des conformations qui se tordent respectivement par un angle de : $173,2^\circ$, $170,2^\circ$, $161,8^\circ$, $151,9^\circ$. La réduction d'angle de torsion dans le cas de 6PySCH₃, 6PyS(CH₂)S, 6PyS(CH₂)₂S peut être expliquée par la faible interaction qui se trouvent entre l'oxygène et le soufre devant l'interaction oxygène hydrogène au sein des substituants oxygénés [26].

TABLEAU 3: DISTANCES INTER-CYCLIQUES CALCULÉES d_i (Å) DES COMPOSÉS OBTENUS PAR LA MÉTHODE B3LYP/6-31G(D)

Molécule	d_1	d_2	d_3	d_4	d_5
6Py	1,445	1,442	1,441	1,442	1,445
6PyOCH3	1,437	1,435	1,435	1,435	1,437
6PySCH3	1,453	1,454	1,454	1,453	1,452
6PyS(CH2)S	1,441	1,439	1,438	1,439	1,441

6PyO(CH₂)O	1,435	1,432	1,432	1,432	1,432
6PyS(CH₂)₂S	1,448	1,447	1,447	1,447	1,448
6PyO(CH₂)₂O	1,433	1,430	1,430	1,430	1,433

D'ailleurs, l'introduction de substituents sur le cycle pyrrolique dans les positions 3 et 4 développe le système π -conjugué. Après comparaison des distances intercycliques pour les différents oligopyrroles, on constate une augmentation concernant 6PySCH₃ et 6PyS(CH₂)₂S, les valeurs correspondantes aux autres composés spécialement 6PyOCH₃, 6PyO(CH₂)O et 6PyO(CH₂)₂O sont réduites. Ce résultat s'interprète en considérant l'interaction coulombienne d'intensité importante entre les deux atomes l'hydrogène et l'oxygène, par rapport à celle existante entre l'hydrogène et le soufre.

2.4. PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES:

La voltampérométrie ou voltamétrie cyclique constitue une analyse électrochimique qui peut élucider les mécanismes réactionnels. En particulier, elle permet de mesurer les potentiels d'oxydation E_{ox} et de réduction E_{red} et tester si la molécule est active en électropolymérisation. La détermination expérimentale des énergies d'HOMO et LUMO s'effectue à partir des pieds de pics d'oxydation et de réduction obtenus sur le cyclovoltamogramme (Fig.8). Les niveaux énergétiques HOMO et LUMO sont associés respectivement au potentiel d'oxydation et de réduction par des formules empiriques [31,32] :

$$LUMO = -e(E_{red} + \alpha) ; HOMO = -e(E_{ox} + \alpha) \quad \text{Eq3. 10}$$

α : est une constante, sa valeur dépend de l'électrode de référence utilisée au cours de l'analyse électrochimique. Dans le cas de l'électrode du Calomel Saturé (SCE), on considère $\alpha = 4,4$ V.

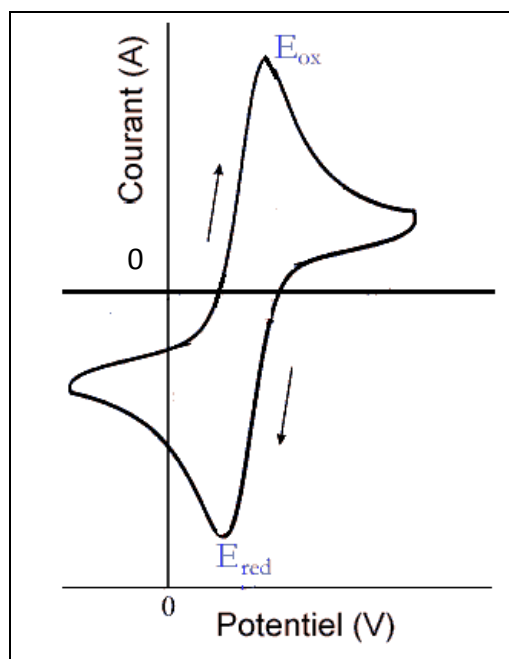


FIGURE 8: REPRESENTATION D'UN VOLTAMMOGRAMME INCLUANT LES DEUX PICS D'OXYDATION ET DE REDUCTION.

D'après une étude par voltamétrie cyclique sur les oligopyrroles effectuée par Andrieux et ses collaborateurs [33], les valeurs du potentiel d'oxydation E_{ox} varient linéairement en fonction de l'inverse du nombre de monomères ($1/n$). L'étude a reporté une valeur proche de $-0,21$ V/SCE pour le potentiel E_{ox} du Polypyrrole obtenu par extrapolation pour un oligomère de longueur infinie.

TABLEAU 4: ÉNERGIE TOTALE (E.T), NIVEAUX ENERGETIQUES (HOMO,LUMO,GAP) ET POTENTIEL D'IONISATION (P.I) DES DIFFERENTS OLIGOMERES ET DU POLYPYRROLE (PPY).

	E.T(u.a)	HOMO(eV)	LUMO(eV)	Eg (eV)	P.I(eV)
n=1	-210	-5,487	1,386	6,874	7,797
n=2	-419	-4,753	0,351	5,105	6,390
n=3	-628	-4,435	-0,038	4,397	5,763
n=4	-837	-4,269	-0,252	4,017	5,408
n=5	-1046	-4,156	-0,401	3,755	5,181
n=6	-1255	-3,970	-0,607	3,363	4,979
PPy	--	--	--	2,943	4,112

Théoriquement, les énergies d'HOMO et LUMO et l'énergie totale peuvent être obtenus par la méthode DFT [34]. L'écart entre les deux niveaux d'HOMO et LUMO est utilisé pour estimer l'énergie de gap. Parallèlement, le potentiel d'ionisation constitue la différence d'énergie entre l'état neutre et chargé de la molécule.

Le tableau 4 résume les valeurs des niveaux énergétiques obtenues pour la liste d'oligopyrroles étudiés. Les valeurs du polymère parent ont été déterminées par régression linéaire [35] depuis les données procurées à partir des six oligomères. Au fur et à mesure que la longueur de la chaîne augmente, ET, PI et E_g diminuent. Cette diminution peut être illustrée par une augmentation de la stabilité d'oligomère et amélioration de la conduction. Le polypyrrole présente un gap proche de 2,9eV. Cette valeur prédite est en accord avec le gap mesuré à l'état neutre qui est entre 2,85 et 3,2 eV, obtenue en déterminant la longueur d'onde du pied de la bande d'absorption UV [36,37]. Les valeurs sont comparables aux celles du polythiophène (2,5-2,7 eV) [38]. On peut donc conclure que ces deux polymères font parties des matériaux semi-conducteurs.

Sur le tableau 5, nous présentons les résultats de calcul pour les énergies HOMO, LUMO, gap, potentiel d'ionisation (P.I) et l'énergie totale (T.E) pour les différents hexapyrroles. Les oligomères substitués possèdent une stabilité énergétique élevée avec un PI minime en comparaison avec l'oligomère 6Py non-substitué.

TABLEAU 5: ENERGIE TOTALE (E.T),NIVEAUX ENERGETIQUES (HOMO,LUMO,GAP) ET POTENTIEL D'IONISATION (P.I) DES DIFFERENTS OLIGOMERES SUBSTITUES.

Molécule	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)	PI (eV)	ET (u.a)
6Py	-3,970	-0,607	3,363	4,989	-1255
6PyOCH3	-3,510	-0,273	3,237	4,264	-2629
6PySCH3	-4,468	-1,000	3,468	5,256	-6505
6PyS(CH2)S	-4,296	-1,073	3,223	5,098	-6261
6PyO(CH2)O	-3,879	-0,689	3,190	4,772	-2386
6PyS(CH2)2S	-4,030	-0,639	3,391	4,780	-6497
6PyO(CH2)2O	-3,261	-0,257	3,004	4,119	-2622

Les données du tableau 5 montrent aussi des valeurs de gap entre 3,004 et 3,468 eV, à savoir que les valeur de gap les plus faibles ont été obtenues pour les composés

6PyO(CH₂)₂O (3,00 eV) et 6PyO(CH₂)O (3,19 eV). Un changement est observé pour les énergies HOMO et LUMO due au caractère donneur de substituants. On remarque généralement que le niveau LUMO se stabilise alors que le niveau HOMO est déstabilisé par la substitution (Fig.9). La comparaison de la substitution alkyloxy avec celle alkylsulfo permet de suggérer que le remplacement de l'oxygène dans les composés alkyloxyrroles (6PyOCH₃, 6PyO(CH₂)O et 6PyO(CH₂)₂O) par le soufre conduit à une stabilisation des niveaux l'HOMO et LUMO, et réduit l'énergie de gap. Ces résultats expliquent les faibles distances (d_i) obtenues dans le cas de 6PyOCH₃, 6PyO(CH₂)O et 6PyO(CH₂)₂O.

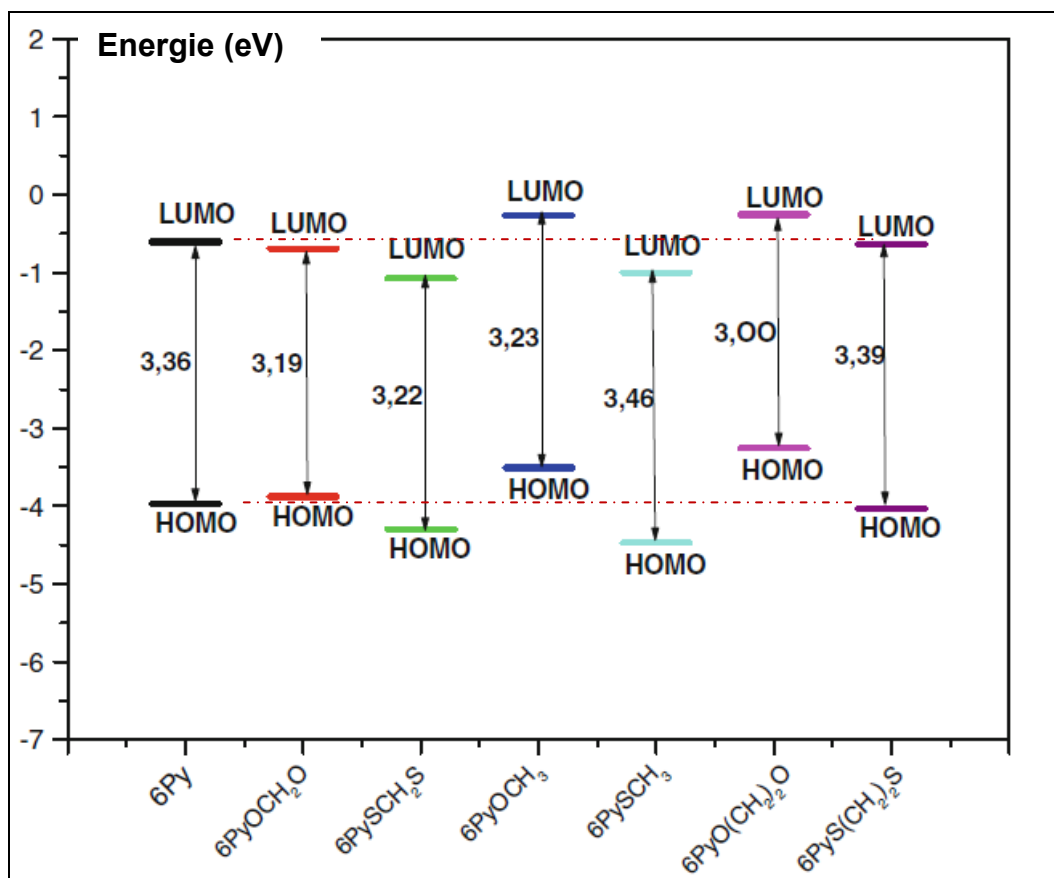


FIGURE 9 : SCHEMATISATION DES NIVEAUX ENERGETIQUES CORRESPONDANTS AUX BORDS DE BANDE DE CONDUCTION ET BANDE DE VALANCE.

Par ailleurs, il est important d'analyser les énergies HOMO et LUMO pour les oligomères étudiés, puisque l'organisation des orbitales électroniques occupées et virtuelles donne une indication qualitative sur les propriétés d'excitations. L'optimisation des composés par la DFT permet de visualiser les orbitales moléculaires. Après avoir examiné les densités électroniques des O.M de la Figure 10, on constate que les HOMOs

emportent en général un caractère π - liant dans les sous-unités et un caractère π anti-liant entre les sous-unités consécutives. Inversement, les LUMOs possèdent un caractère π anti-liant au sein des sous-unités et un caractère π - liant entre les sous-unités consécutives.

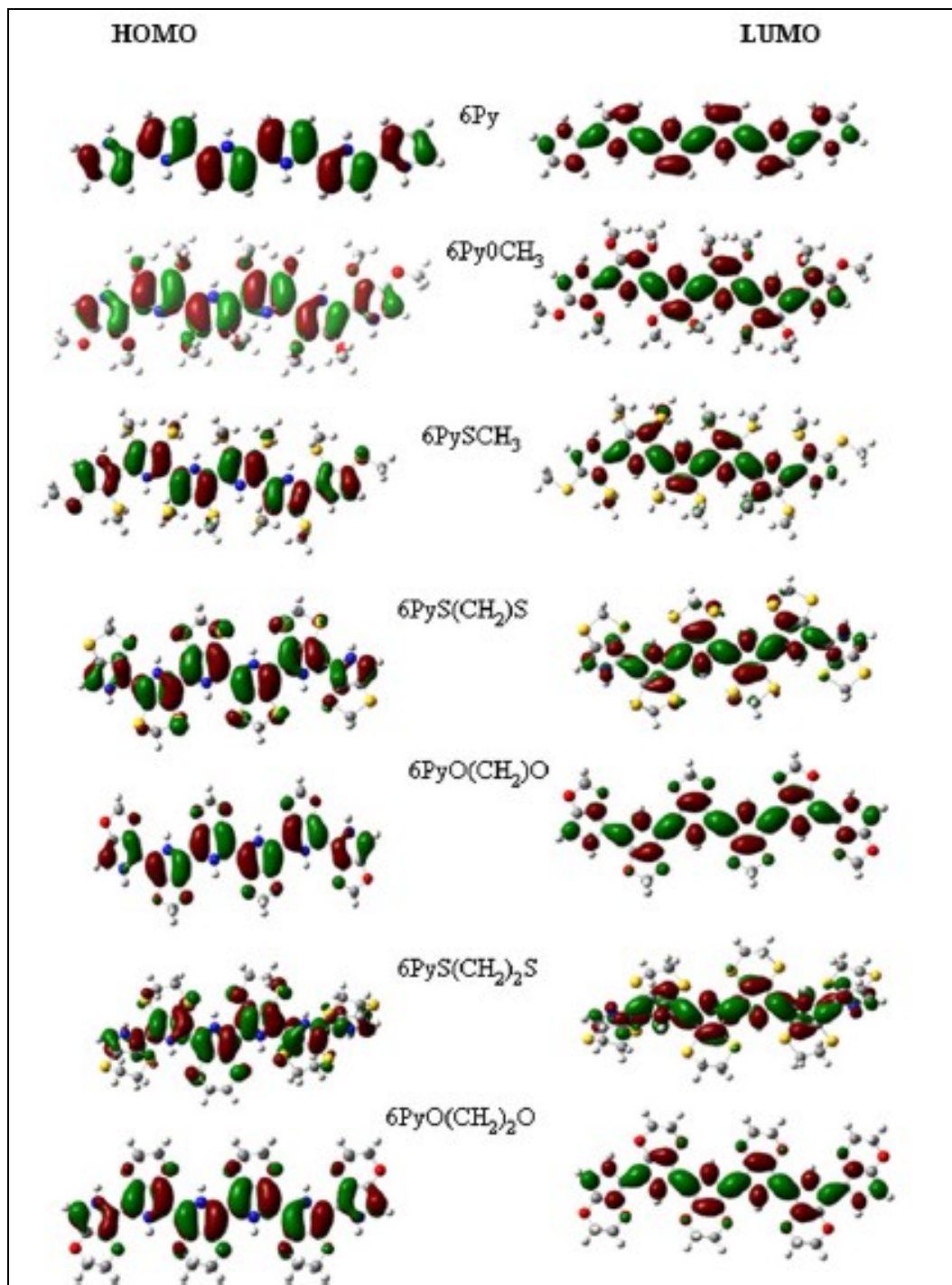


FIGURE 10 : REPRESENTATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DES ORBITALES HOMO ET LUMO DES COMPOSES ETUDIES.

2.5. PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION:

Afin d'étudier l'impact de substitution sur l'absorption des oligopyrroles, les valeurs de longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et la forte oscillation (O.S) sont présentées sur le tableau 6. Ces valeurs ont été calculées à partir des géométries optimisées en utilisant les deux méthodes ZINDO, constituant un outil semi-empirique, et la méthode Time Dependant DFT. L'absorption est représentée par une transition excitée verticalement dans un sens ascendant depuis l'état fondamental de la structure optimisée vers celui excité ($S_0 \rightarrow S_1$) de telle façon que l'électron saute de l'orbitale de faible énergie vers l'orbitale d'énergie supérieure.

TABEAU 6: PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION CALCULEES POUR LES DIFFÉRENTS OLIGOMÈRES .

Molécules	λ_{\max} (nm) // O.S	
	Time Dependant DFT	ZINDO
6Py	409,05 (1,93)	485,17 (1,75)
6PyO-CH₃	423,27 (1,89)	513,97 (1,58)
6PyS-CH₃	402,47 (1,28)	483,80 (1,59)
6PyS(CH₂)S	435,70 (1,45)	488,32 (1,50)
6PyO(CH₂)O	407,96 (2,18)	519,23 (1,74)
6PyS(CH₂)₂S	415,34 (1,31)	467,34 (1,42)
6PyO(CH₂)₂O	453,35 (2,11)	532,88 (1,65)

D'une certaine manière, les résultats du tableau indiquent que les valeurs de λ_{\max} varient dans cet ordre : XCH_3 , $X(CH_2)X$, $X(CH_2)_2X$, où X représente l'hétéroatome (S ou O). Il est clair que la substitution produit un déplacement vers le rouge relatif au oligopyrrole non substitué (6Py), l'effet bathochromique observé en absorption est expliqué par la substitution d'alkylessss donateurs d'électrons sur les positions 3 et 4 du pyrrole, en plus de la forte formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires [39] entre le groupe N-H du cycle pyrrolique et les deux hétéroatomes (O ou S) des cycles voisins. L'absorption maximale obtenue expérimentalement pour le Polypyrrole à l'état neutre est entre 431-446 nm [40,41], elle est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$. On peut constater par la suite que la valeur calculée par la TD-DFT du 6Py (409nm) est la plus crédible par rapport au résultat fourni par la méthode ZINDO. La petite différence détectée entre l'oligomère et

son polymère nous permet de conclure que le hexapyrrole 6Py peut représenter le polymère parent en terme d'absorption.

2.6. EFFET DU DOPAGE SUR LES COMPOSES ETUDIES:

Le processus du dopage au sein des matériaux π -conjugués influence la structure électronique en produisant la formation des états polaronique ou bien bipolaronique. Les énergies liées à ces états sont responsables des propriétés optiques et électroniques remarquables chez les composés conjugués. Ces formes oxydées (polaron et bipolaron) sont stabilisées par introduction d'anions dopants pendant l'oxydation. Le dopant utilisé peut alors influencer directement la structure aussi que les propriétés électroniques du matériau conjugué.

L'aspect quinoidique pour les unités centrales présentant des distances réduites au moment que les extrémités du cycle gardent l'aspect aromatique avec des distances plus longues. Il faut noter que la forme quinoidique (Fig. 11.B) possède une énergie supérieure à la forme aromatique (A). D'ailleurs, les travaux de Brédas et.al [28] ont montré que la largeur de la bande interdite décroît linéairement avec l'accroissement du caractère quinoidique de la chaîne, ce qui est intéressant pour la compréhension de l'évolution des propriétés électroniques.

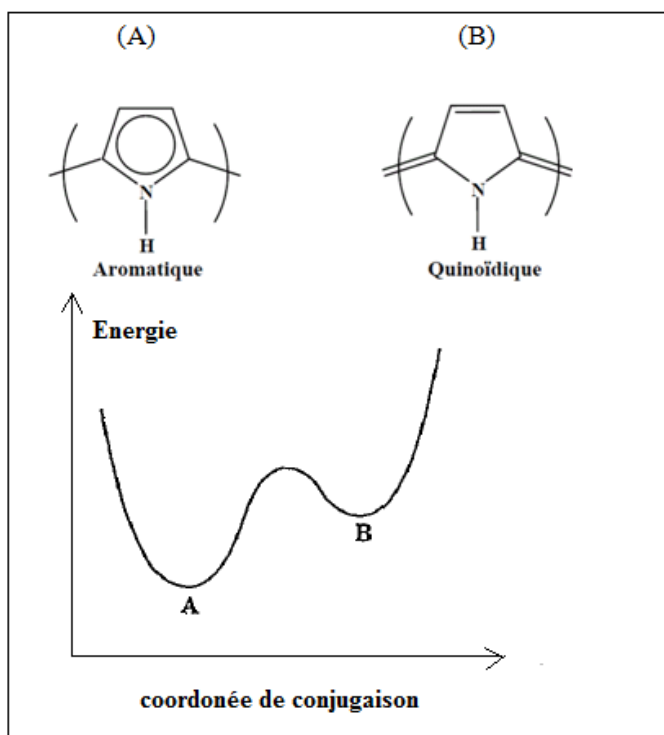


FIGURE 11 : COMPARAISON DES DEUX FORMES AROMATIQUE ET QUINOÏDIQUE [29].

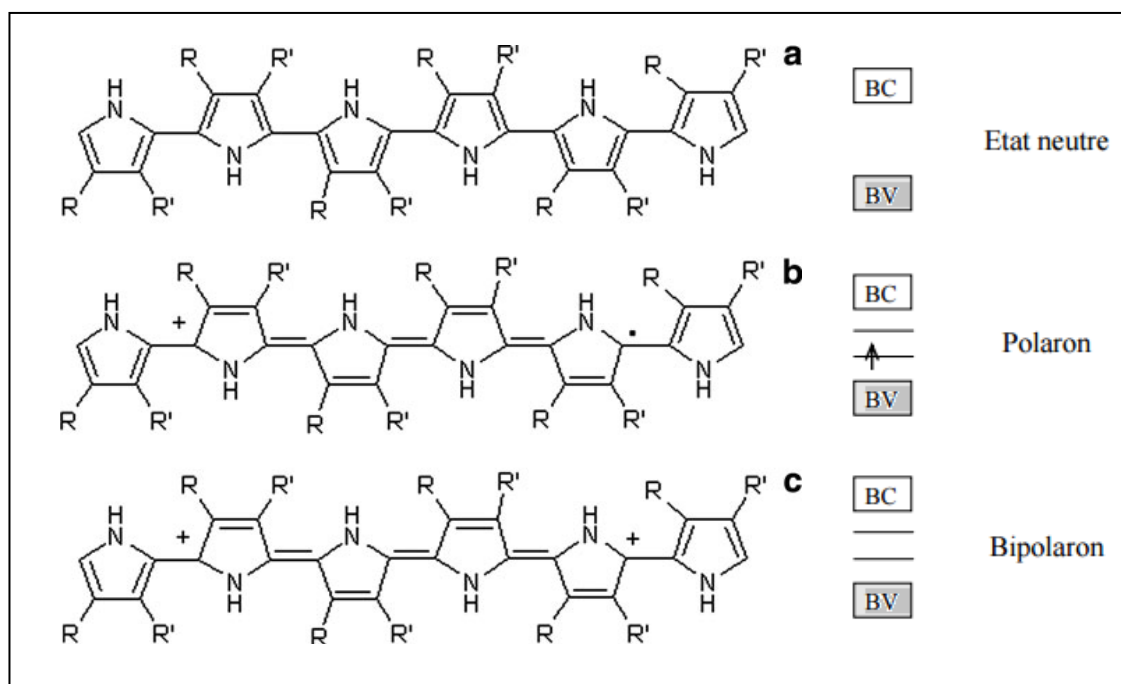


FIGURE 12: COMPARAISON DES STRUCTURES POUR L'OLIGOPYRROLE 6PY A L'ETAT NEUTRE ET DOPES.

En se basant sur les propriétés théoriques calculées par la DFT, une comparaison a été faite entre l'état neutre (Fig. 12-a) et les états dopés (b et c) dans le but de clarifier le phénomène du dopage pour les oligopyrroles. Il est clair que l'état polaronique (6Py^+) représente un aspect quinoidique qui apparaît pour les quatre unités centrales. D'autre part, les géométries optimisées des oligopyrroles dicationiques (6Py^{++}) indiquent que la formation du défaut bipolaronique localisé au centre de la molécule avec une longueur de quatre unités. Ces conclusions sont cohérentes avec les travaux effectués par Casado et al. , exploitant les calculs Ab-initio et HF pour des oligopyrroles substitués [42].

Pour étudier les états chargés au sein des molécules conjugués, nous avons recours au modèle de bande à un électron dont les interactions coulombiennes sont négligées [43]. Les valeurs de gap sont déterminées et reproduites sur le tableau 7 pour les différents oligopyrroles substitués. On constate que l'énergie de gap diminue lors du passage de la forme neutre aux formes dopées pour tous les oligopyrroles étudiés. En fait, l'étude théorique assure plusieurs informations nécessaires au physicien aussi qu'au chimiste de développer les liens entre la structure et les propriétés du matériau. A ce propos plusieurs études théoriques sur les structures électroniques ont été intensivement étudiées [44]. On peut ajouter que pratiquement non seulement l'ordre du dopage peut influencer la conduction d'un composé conjugué, mais d'autres paramètres peuvent intervenir tel que la température de synthèse et le solvant utilisé comme dopant [45].

TABLEAU 7: VALEURS DE GAP EN (eV) POUR LES OLIGOPYRROES A L'ETAT NEUTRE, POLARONIQUE ET BIPOLARONIQUE.

Molécules	Neutre	Polaron	Bipolaron
6Py	3.363	3,070	1,063
6PyOCH3	3,237	2,970	1,260
6PySCH3	3,468	3,170	0,720
6PyS(CH2)S	3,223	2,860	0,980
6PyO(CH2)O	3,190	2,950	1,100
6PyS(CH2)2S	3,391	2,880	1,020
6PyO(CH2)2O	3,004	2,750	1,250

3. MATERIAUX π -CONJUGUES A BASE DE PYRROLE DESTINES POUR DES APPLICATIONS EN CELLULES SOLAIRES A COLORANTS:

3.1. ROLE DU CHROMOPHORE AU SEIN DES CELLULES SOLAIRES A COLORANTS:

Le colorant organique ou le chromophore peut être considéré comme étant l'élément de base dans les cellules solaires à colorant (DSSC). Le rendement total de la cellule photovoltaïque dépendra essentiellement de l'aptitude, à créer un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement lumineux incident, et aboutir alors à une absorption efficace des photons. Un grand nombre d'exemples de composés π -conjugués existe dans la littérature, qui ont été synthétisés et caractérisés comme colorants pour DSSC [46,47]. Généralement, les colorants peuvent être classifiés en deux catégories principales : chromophores organométalliques ou chromophores tout-organiques.

La famille de chromophores organométalliques est représentée en grande partie par des complexes de coordination de Ruthénium (Figure13). Ils sont les colorants traditionnels dans le domaine des DSSC et restent les plus étudiés depuis le début de ce millénaire. Ils permettent d'obtenir des rendements de conversions élevés jusqu'à 11%. L'absorption des photons au sein de ces

complexes produit une excitation d'énergie appropriée, suivie par la migration d'électrons entre l'atome métallique central vers les ligands situés en périphérie. Ce mécanisme est appelé « Transfert de Charge Métal-Ligand » (MLCT). L'atome métallique est donc le cœur du complexe, elle a un impact direct sur les propriétés photophysiques des chromophores, comme des modifications apportées aux ligands peuvent jouer un rôle important.

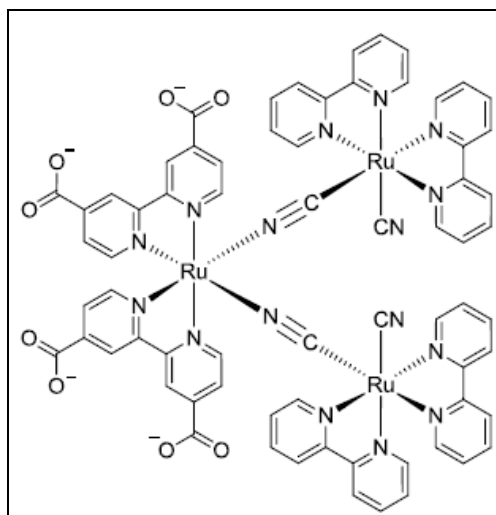


FIGURE 13: STRUCTURE DU 1^{ER} CHROMOPHORE A BASE DE Ru DONT LE RENDEMENT GLOBAL DE CONVERSION EST DE 7,1% [48].

Les chromophores tout-organiques constituent des composés de type donneur-accepteur dits « push-pull » [49,50]. La structure de ces composés se divise principalement en trois parties successives : donneur, espaceur et accepteur. D'ailleurs, à la suite de la photoexcitation du colorant, les électrons des deux fragments donneur et espaceur sont injectés dans le fragment accepteur à proximité du semi-conducteur. Le groupe donneur doit être une molécule riche en électrons. L'indoline, la triarylamine et la coumarine sont utilisés pour cette raison (Figure 14). Une passerelle π -conjuguée introduisant plusieurs unités cycliques ou hétérocycliques est proposée comme espaceur grâce au caractère π étendu excellent pour la séparation des charges. Des acides carboxyliques sont inclus dans la structure du colorant pour jouer le rôle du groupe accepteur, ils permettent aussi d'attacher le chromophore à la surface du semi-conducteur métallique à travers des liaisons covalentes de type ester qui sont établies entre le colorant et TiO₂. D'où une forte circulation d'électrons est alors mise en place entre les deux.

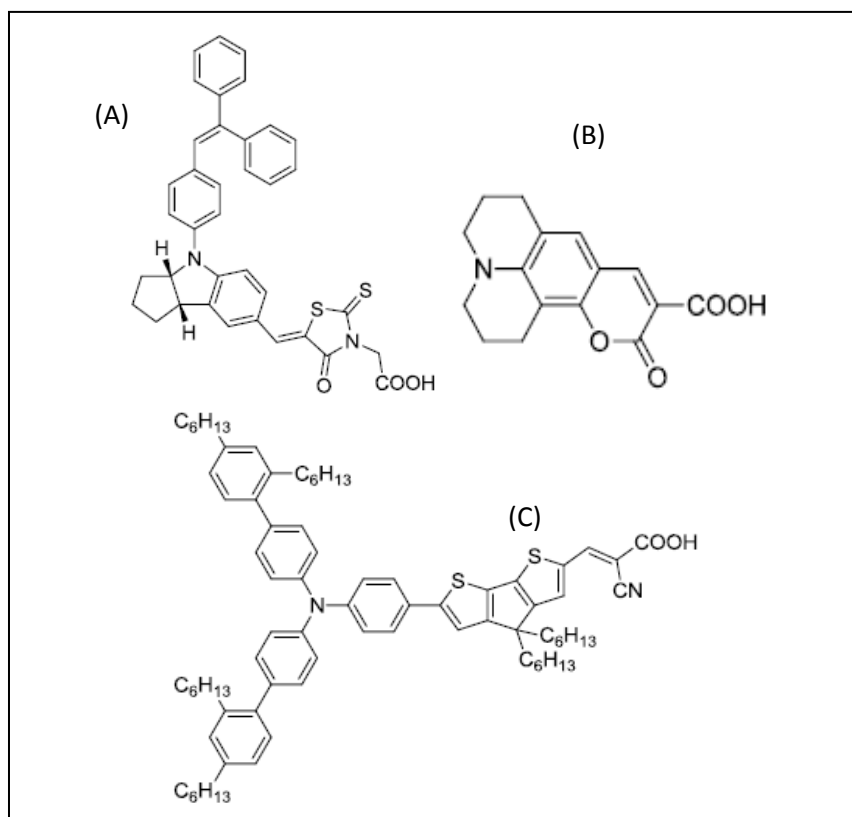


FIGURE 14 : EXEMPLES DE CHROMOPHORES TOUT ORGANIQUES A BASE DE L'INDOLINE (A) , LE COUMARIN (B) ET LE TRIARYLAMINE (B).

3.2. PRÉSENTATION DES CHROMOPHORES ÉTUDIÉS:

Les colorants organiques présentent plusieurs avantages, ils disposent d'un chemin de synthèse court qui simplifie leur modification, et offrent des coefficients d'extinction molaire élevés ($\epsilon > 10\,000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) dans la mesure d'une injection efficace des électrons dans le semi-conducteur [51]. Dans cette optique, nous proposons trois nouveaux colorants à base de 2-styryl-5-phenylazo introduisant un cycle pyrrolique au centre, où on a joué sur le groupement accepteur aboutissant à trois colorants différents (Fig.15) : acide carboxylique (composé APC1), diacide carboxylique (composé APC2) et acide sulfonique (composé APS). Ces trois composés ont été préparés et caractérisés par Mikroyannidis et al. [52].

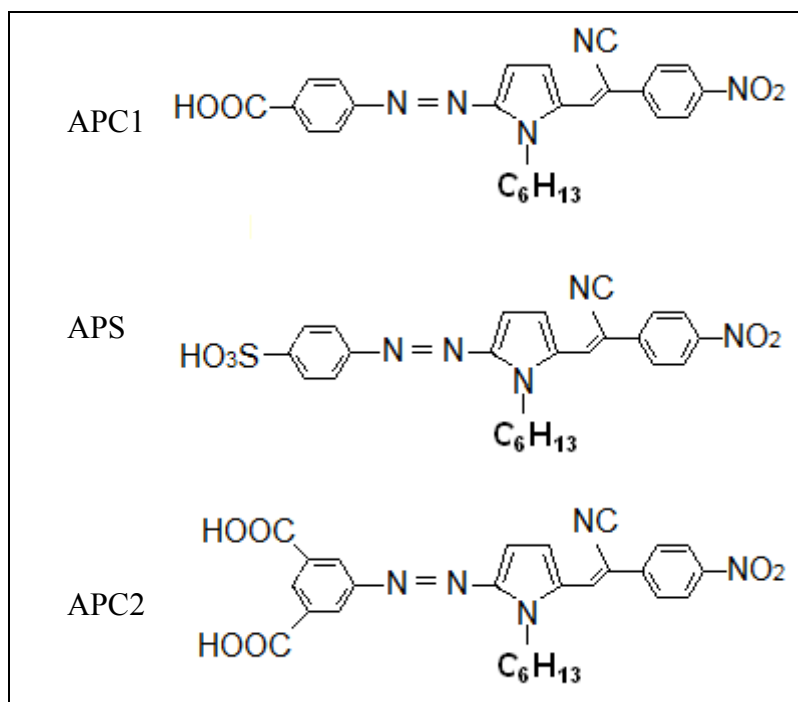


FIGURE 15: STRUCTURES DES TROIS AZO-COLORANTS ETUDIES.

3.3. LES STRUCTURES GÉOMÉTRIQUES:

L'optimisation totale des différentes molécules est faite en utilisant la fonctionnelle B3LYP/6-31G(d). Afin d'étudier l'effet de la substitution sur les propriétés géométriques et électroniques, nous avons comparé les différentes structures optimisées (APC1, APC2 et APS). C'est ainsi que les unités consécutives présentent les distances intercycliques suivantes : $d_1=1,424 \text{ \AA}$, $d_2=1,259 \text{ \AA}$, $d_3=1,387 \text{ \AA}$, $d_7=1,440 \text{ \AA}$, $d_8=1,3689 \text{ \AA}$, $d_9=1,482 \text{ \AA}$. Par conséquent, l'introduction des différents groupes n'a pas influencé significativement les paramètres géométriques [53].

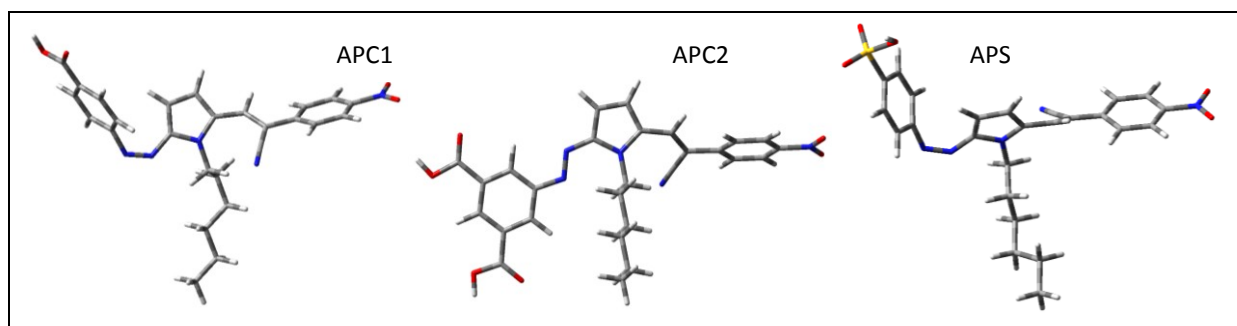
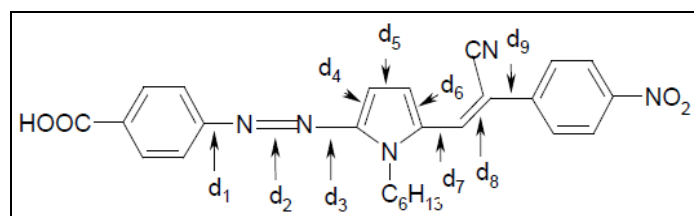


FIGURE 16 : LES STRUCTURES OPTIMISEES DES TROIS COLORANTS.

De plus, les structures optimisées oxydés (AP⁺, AP⁺⁺) figurent les états dopés des composés (polaron et bipolaron), calculés à partir des formes optimisées neutres (Fig. 16). La comparaison des données pour chaque composé dans ses différentes formes, permet de conclure que les liaisons simples se rétrécissent quand les liaisons doubles deviennent plus longues après dopage. La distorsion quinoidique apparait comme résultat de l'oxydation, d'ailleurs les liaisons intercycliques observées sont plus longues que la normale. Les géométries optimisées des composés dicationiques indiquent alors la formation d'un défaut bipolaronique localisé au centre de la molécule. L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 8.

TABLEAU 8: PARAMETERES GEOMETRIQUES CALCULES (UB3LYP/6-31G(D)) DES TROIS COLORANTS APC1, APC2 ET APS OBTENUS AUX ETATS NEUTRE ET DOPES (POLARON ET BIPOLARON).



APC1	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉
Neutre	1,424	1,259	1,387	1,408	1,390	1,406	1,440	1,368	1,482
Polaron	1,374	1,257	1,318	1,434	1,366	1,439	1,446	1,367	1,476
Bipolaron	1,346	1,267	1,296	1,467	1,350	1,455	1,409	1,400	1,446

APS	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉
Neutre	1,424	1,259	1,386	1,407	1,391	1,407	1,444	1,367	1,482
Polaron	1,376	1,258	1,315	1,436	1,365	1,441	1,445	1,368	1,475
Bipolaron	1,349	1,266	1,299	1,466	1,351	1,456	1,408	1,402	1,444

APC2	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉
Neutre	1,415	1,272	1,370	1,402	1,389	1,407	1,440	1,369	1,481
Polaron	1,384	1,272	1,331	1,436	1,364	1,443	1,433	1,386	1,471
Bipolaron	1,359	1,241	1,289	1,457	1,350	1,462	1,408	1,400	1,445

La représentation des angles dièdres de la chaîne carbonée est extrêmement importante, de telle façon que les propriétés des composés dépendent inévitablement des

conformations des chaînes. Le tableau liste angles θ_i théoriques calculés entre le hexylpyrrole et les deux unités adjacentes. L'angle du côté phenyl-azo θ_1 a diminué légèrement passant de APC2, APC1 à APS. Notamment, les angles évalués du côté cyanovinylène 4-nitrophenyl, sont au voisinage de ($\theta_2 \approx 180^\circ$) conduisant à des conformations quasi-planaires. Parmi les trois colorants on peut constater que le composé APC2 possède une conformation idéale due à sa co-planarité ($\theta_1 \approx \theta_2 \approx 180^\circ$) qui constitue une caractéristique structurale importante. Cet aspect favorise en fait d'une manière significative la structure électronique à travers le prolongement de la conjugaison π .

TABLEAU 9: ANGLES DIEDRES θ_i (°) DES COLORANTS ETUDIÉS CALCULÉS PAR B3LYP/6-31G(D).

Angles (°)	APS	APC1	APC2
θ_1	7,81	9,86	178,38
θ_2	179,61	178,54	179,78

3.4. ÉTUDE PHOTOVOLTAÏQUE:

Comme cela a été souligné dans le premier chapitre, l'efficacité de la conversion énergétique de la cellule dépend forcément d'un certain nombre de paramètres liés aux caractéristiques favorables que doit le chromophore garantir pour une utilisation en DSSCs. Sachant que 40 % de l'énergie solaire étant émise dans le domaine Vis-proche IR ($400 \text{ nm} < \lambda < 920 \text{ nm}$), on se réfère pour la conception de colorants innovants à des chromophores stables thermiquement et capables d'absorber la lumière dans cette bande. D'autre part, pour assurer l'injection des électrons dans le semi-conducteur métallique, le niveau d'énergie LUMO de ce dernier doit être inférieur au niveau d'énergie du colorant à l'état excité, et comme critère pour la régénération du chromophore, le potentiel d'oxydation de ce dernier doit être supérieur à celui du médiateur redox en électrolyte. Après avoir souligné les critères intéressants pour les DSSCs, on passe dans la suite à présenter les résultats calculés par la méthode Time Dependent/DFT.

3.4.1. MÉTHODE DE CALCUL:

Concernant la détermination des propriétés photovoltaïques liées aux calculs des énergies des états excités ; réalisés également sur des géométries optimisées, nous avons recours à la méthode Time Dependent/DFT basée sur la notion de champ auto-cohérent (Self-Consistent Field SCF). Cette approche donne l'accès à plusieurs informations sur les transitions électroniques possibles pendant les phénomènes d'absorption et de fluorescence [54]. Les travaux de Matsuzawa et al. ont prouvé que la (TD-DFT) peut servir avantageusement dans la conception des matériaux transparents [55]. De plus, le groupe de recherche d'Ando a reporté plusieurs études avec la même méthode sur le développement de nouveaux composés organiques et polymériques destinés à des applications photoniques et optoélectroniques [56].

3.4.2. PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES:

Les valeurs des énergies calculées (HOMO, LUMO et Gap) aux états neutre et dopés, calculées à partir des structures optimisées par la méthode B3LYP/6-31G(d), sont présentées sur le tableau 10. On remarque que le remplacement de l'acide carboxylique par l'acide sulfonique (SO_3H) ne fait pas augmenter l'HOMO pour le colorant correspondant (APS). Cependant, le groupe diacide ($-\text{COOH}$) pour APC2 produit un niveau HOMO élevé par rapport à APC1. Cette information nous permet de conclure que l'unité acide stabilise la forme quinoidique. Les valeurs de gap obtenues montrent que les différents colorants possèdent un gap faible sans avoir un changement significatif ($E_g \approx 1,5 \text{ eV}$). Il est intéressant de noter que le dopage constitue un processus fiable pour réduire le gap (Fig. 17). Le tableau inclut aussi les valeurs expérimentales du potentiel d'oxydation E_{ox} . Les valeurs sont suffisamment supérieures au potentiel redox du couple médiateur (Γ/I_3^-) qui est autour de $-4,83 \text{ V}$ en électrolyte [57].

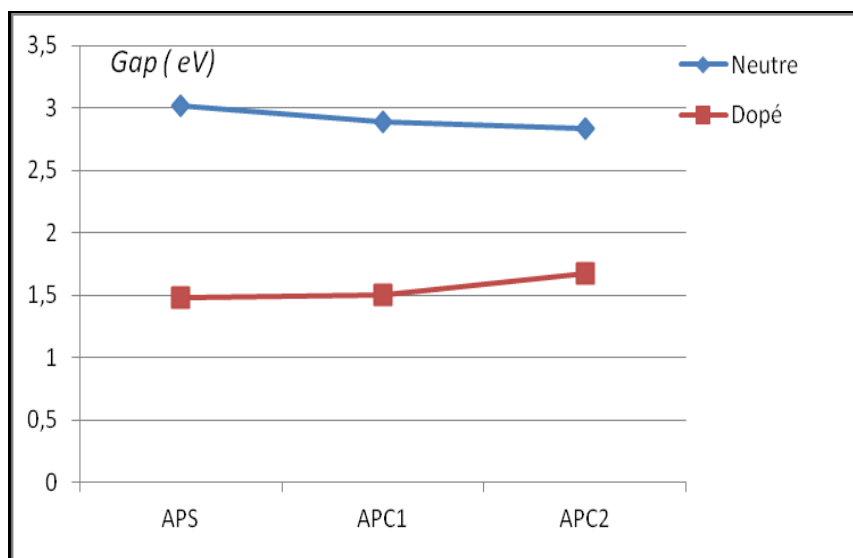


FIGURE 17 : VARIATION DU GAP APRES DOPAGE POUR LES TROIS COLORANTS.

TABLEAU 10: NIVEAUX D'ENERGIES HOMO, LUMO , GAP ET POTENTIEL D'OXYDATION .

Molécule	Neutre			Dopés		Expérimental [50]
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_G (eV)	E_G (eV)	E_{ox} (V)	
APS	-6,265	-3,247	3,02	1,48	0.30	
APC1	-6,034	-3,152	2,89	1.50	0.30	
APC2	-6,032	-3,204	2,83	1.67	0.30	

Constituant l'unité centrale des colorants étudiés, le 1-Hexylpyrrole est relié d'un coté avec le phényle substitué, de l'autre coté avec le cyanovinylène 4-nitrophényl. Ces deux groupements terminaux permettent d'élargir la bande d'absorption du chromophore vers la région proche-IR, voire un aspect désirable dans les applications photovoltaïques [58].

Les paramètres d'absorption d'APS, APC1 et APC2 montrent respectivement un pic dans les points suivants: 412 nm (3,0 eV), 417 nm (2,96 eV), et 468 nm (2,65 eV). Dans l'ensemble, ces pics correspondent à la transition inter-bande $\pi-\pi^*$. D'ailleurs, l'énergie liée à la transition $\pi-\pi^*$ dépend forcément de la délocalisation des électrons π , qui est définie par la longueur effective de conjugaison, où le nombre de défauts structuraux dans la chaîne moléculaire avec l'interaction intermoléculaire en sont responsables.

TABLEAU 11: PARAMETERES D'ABSORPTION CALCULES DES 3 COLORANTS ETUDIES.

Propriétés	Configuration principale	λ_{\max} (nm)	Energie d'activation(eV)	O.S
APS	Homo-1 →Lumo (0.45)	412,15	3.00	0,7833
APC1	Homo -1 →Lumo (0.41)	417,80	2.96	0,6253
APC2	Homo → Lumo (0.70)	468,38	2.65	1,2428

Comme le montre le tableau 11, le pic d'absorption forte croit dans le sens $S_0 \rightarrow S_1$ ce qui correspond à la promotion dominante (0,7) d'électrons du niveau HOMO vers le niveau LUMO, avec une promotion mineure (0,4) d'HOMO-1 à LUMO. De plus, on remarque une variation dans les valeurs de la forte oscillation (O.S), dont le maximum est observé pour le chromophore APC2 (O.S=1,24).

La figure 18 présente les spectres d'absorption calculés. La comparaison des données pour les composés montre que l'absorption est significativement influencée par la substitution du cycle benzénique. Grâce à la géométrie co-planaire de APC2, prouvée à travers l'optimisation par la DFT, la seconde introduction d'acide carboxylique a permis d'étendre la conjugaison des électrons π . Ainsi, un déplacement bathochromique entre APC1 et APC2 de $\Delta\lambda_{\max}=50$ nm est observé lié à l'augmentation de la force du groupement accepteur. On peut ajouter que les résultats d'APS et APC1 sont quasiment identiques. D'une manière générale, plus le caractère donneur/accepteur est fort au sein du chromophore, plus la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité diminue et plus la longueur d'onde d'absorption est élevée.

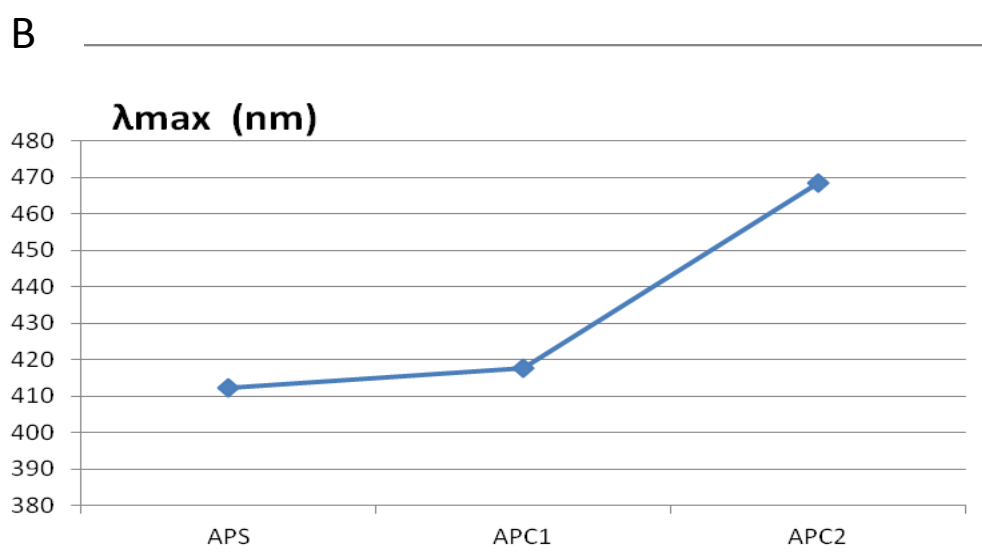
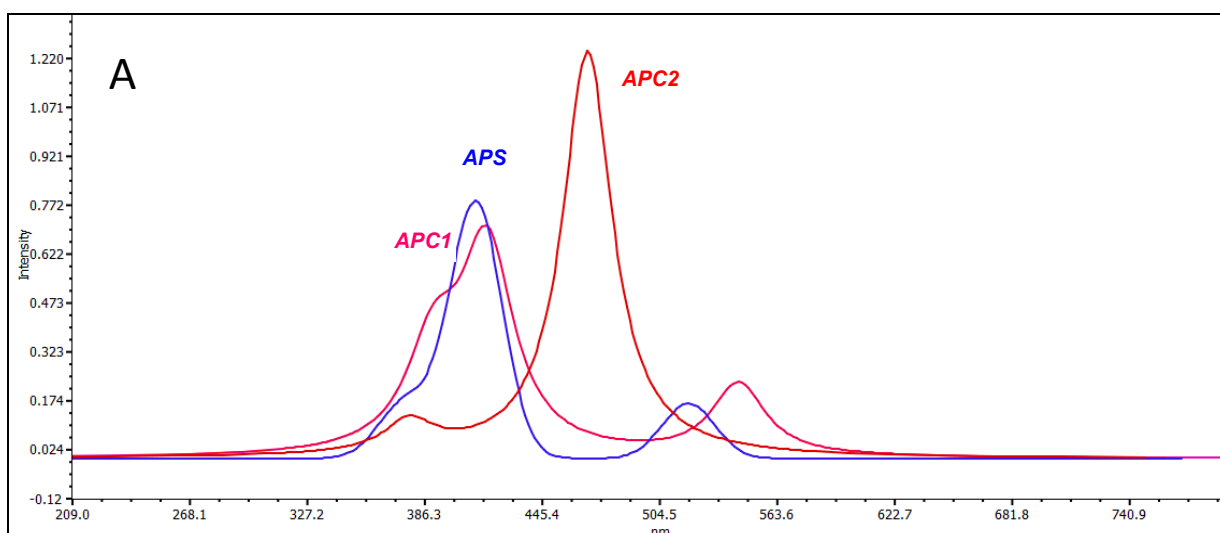


FIGURE 18: A) SPECTRE D'ABSORPTION OBTENUS POUR LES COMPOSES EN UTILISANT (TD-DFT/B3LYP). B) VARIATION D'ABSORPTION MAXIMALE SELON LA SUBSTITUTION.

La figure 19 illustre la distribution électronique pour les niveaux énergétiques estimés d'HOMO et LUMO. L'HOMO représentant le caractère π -liant, possède un recouvrement qui englobe la molécule entière dans le cas d'APC2, et qui exclut le cycle benzénique pour APS et APC1. Pour LUMO la densité électronique reflète un déplacement vers le groupe accepteur du chromophore. Supposons que les géométries orbitales ne changent pas après l'attachement du colorant à TiO₂, on peut prédire un fort couplage électronique pour l'injection du colorant vers la bande de conduction de TiO₂ ce qui fait améliorer le photocourant. L'aspect général des orbitales moléculaires favorise la séparation de charge intramoléculaire conduisant à un effet significatif de « push-pull ».

Chromophore	HOMO	LUMO
APS		
APC1		
APC2		

FIGURE 19 : REPRESENTATION DE LA DENSITE ELECTRONIQUE DES ORBITALES HOMO ET LUMO DES TROIS COLORANTS ETUDIES.

3.4.3. PROPRIÉTÉS PHOTOVOLTAÏQUES DES COLORANTS:

3.4.3.1. L'approche théorique de la performance photovoltaïque:

Expérimentalement le comportement d'une cellule est représenté par la caractéristique I-V ou J-V (Figure 20) sous illumination, d'où on peut reconstituer les paramètres suivants [59]:

- Le potentiel de circuit ouvert V_{OC} : correspond à la tension aux bornes de la cellule en circuit ouvert ($I=0$).

- Le courant de court-circuit I_{SC} : constitue l'intensité de courant correspondante au court circuit de la cellule ($V=0$), sa valeur varie linéairement

en fonction de l'intensité lumineuse reçue par la cellule. Généralement, on utilise la densité de courant J_{SC} ($J= I/S$).

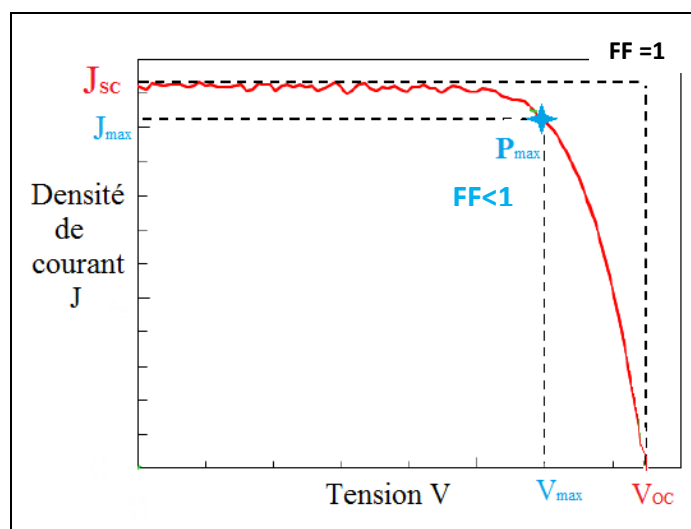


FIGURE 20 : COURBE TYPIQUE J-V D'UNE CELLULE SOLAIRE.

- La puissance de fonctionnement P_{max} : c'est le maximum de puissance que peut délivrer la cellule, elle est définie sur le graphe J - V comme la surface du rectangle limité de l'origine du repère (0,0) et du point de coordonnées (V_{max}, J_{max}) .

- Le facteur de forme (Fill Factor) FF : Le facteur de forme reproduit l'écart entre la caractéristique réelle de la cellule et une caractéristique idéale de forme rectangulaire, on le détermine comme le rapport entre la puissance maximale P_{max} et le produit de V_{OC} et J_{SC} :

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} J_{SC}} \quad \text{Eq3. 11}$$

- Le rendement quantique externe : ou IPCE pour « Incident photon-to-current conversion efficiency ». Le IPCE est défini comme le ratio du nombre des électrons générés dans le composant par rapport au nombre des photons incidents pour une longueur d'onde. On l'écrit comme :

$$IPCE = \frac{N_{e-}}{N_{ph}} \quad \text{Eq3. 12}$$

$$\text{On définit le courant photogénéré : } I_{ph} = \frac{qN e^-}{S} \quad \text{Eq3.13}$$

avec : q la charge électronique et S la surface

Puisque la puissance incidente représente la puissance apportée par le nombre de photons N_{ph} , elle peut être évaluée par l'équation **Eq3.5** en fonction de la longueur d'onde de la radiation monochromatique incidente:

$$P_r = \frac{hc N_{ph}}{\lambda} \quad \text{Eq3.14}$$

Où λ est la longueur d'onde (nm), h la constante de Planck (J.s), c la vitesse de la lumière (m.s⁻¹). Enfin **Eq3.3** devient :

$$IPCE(\%) = \frac{hc I_{ph}}{q \lambda P_r} = \frac{1240 I_{ph}}{\lambda P_r} \quad \text{Eq3.15}$$

Si on introduit $\phi(\lambda)$ le flux incident pour une longueur d'onde donnée, on aura :

$$IPCE(\%) = \frac{1240 J_{sc}}{\lambda \phi(\lambda)} \times 100 \quad \text{Eq3.16}$$

Autrement, le rendement *IPCE* peut être exprimé aussi par le produit de : gain d'injection de charge (Φ_{inj}), de rendement de collection de charge (η_{coll}), de rendement quantique de régénération (Φ_{reg}) et d'efficacité de récolte de lumière (LHE):

$$J_{sc} = \int \lambda LHE(\lambda) \Phi_{inj} \eta_{coll} d\lambda \quad \text{Eq3.17}$$

Le plus grand LHE fait référence à la plus large forte oscillation (O.S) selon la relation: $LHE = 1 - 10^{-OS}$ **Eq3.18**

Le gain d'injection de charge (Φ_{inj}) est associé à la force motrice d'injection d'électrons de l'état photo-excité du colorant vers la surface du semiconducteur, qu'on peut l'exprimer généralement comme suit [36-37]:

$$\Delta G_{inj} = E^{dye^*} - E_{CB} \quad \text{Eq3.19}$$

Il est accepté d'évaluer l'énergie E^{dye^*} le plus souvent par la différence entre le potentiel redox du colorant à son état neutre et l'énergie correspondante à la transition verticale, lorsque E_{CB} représente la bande de conduction de l'oxyde métallique TiO₂.

- Le rendement η : ce paramètre décrit la performance de la cellule, et se calcule par le rapport de la puissance électrique maximale et de la puissance lumineuse reçue. Dans les conditions standards, les cellules subissent un éclairage de puissance lumineuse étalonée à 100 mW.cm^{-2} . Le rendement est alors déterminé par l'équation suivante :

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_r} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_r} \quad \text{Eq3.20}$$

Comme c'est mentionné dans l'équation Eq.11, outre le courant J_{sc} , la tension du circuit ouvert V_{oc} fait augmenter le rendement η [39]. On peut déterminer son maximum à partir de la différence entre l'énergie LUMO du chromophore et la bande de conduction du semiconducteur accepteur [60]:

$$e V_{oc}^{\max} = E_{LUMO} - E_{CB} \quad \text{Eq3.21}$$

3.4.3.2. Résultats:

La prédiction des énergies des états excités des chromophores est réalisée à l'aide de la méthode TD-DFT. Les données photovoltaïques pour chacun des trois chromophores sont calculées tenant compte du médiateur redox (Γ/I_3^-), qui présente un potentiel standard de $-4,83 \text{ (V. vs vacuum)}$. Elles sont regroupées dans le tableau 12.

TABLEAU 12: PARAMETERES PHOTOVOLTAIQUES CALCULES DES COMPOSES ETUDIES AVEC LES VALEURS EXPERIMENTALES DE V_{oc} ET J_{sc} REPORTES DE LA REFERENCE[54]:

Propriétés	E_{dye^*} (eV)	ΔG_{inj} (eV)	LHE	V_{oc}^{\max} (V)	$V_{oc/exp}$ (V)	$J_{sc/exp}$ (mA.cm^{-2})
APS	-0,86	-4,9	0,835	0,753	0,69	10,8
APC1	-0,83	-4,8	0,763	0,848	0,61	8,5
APC2	-1,02	-5,0	0,943	0,796	0,63	9,6

La fonctionnalité d'un chromophore est liée en fait à son pouvoir de collection photonique en plus de son aptitude à l'injection de charge. Alors, pour en déduire la force motrice d'injection d'électrons ΔG_{inj} , nous avons déterminé le paramètre E^{dye} à l'aide de la fonctionnelle (UB3LYP/6-31G(d)) dont les valeurs ont subi une diminution dans l'ordre APC1, APS, APC2. Le gain d'injection de charge Φ_{inj} est étroitement lié à la force motrice

d'injection ΔG_{inj} . Une grande efficacité LHE et une force ΔG_{inj} élevée à la fois améliorent la densité du photo-courant en court-circuit J_{sc} (Eq.8), ce qui est observé dans le cas d'APS, et la valeur élevée de J_{sc} ainsi obtenue, mesurée en expérience, est en partie due à la force motrice d'injection d'électrons ($-\Delta G_{inj} = 4,6$ eV vs Vacuum) avec le bon LHE ($LHE = 0,83$). En outre les valeurs d'efficacité de récolte de lumière LHE pour les trois colorants sont comprises entre 0,76 et 0,94, ce qui constitue des résultats très encourageants.

D'après le tableau 12, on peut constater que les valeurs calculées de V_{oc} varient entre 0,75 et 0,83V. En comparant les résultats calculés avec ceux expérimentaux ($V_{oc} \approx 0,6-0,7V$), on retrouve un écart entre les deux dont l'ordre est aussi inversé pour les colorants. Cela peut être justifié par le phénomène d'adsorption du colorant sur la surface d'oxyde métallique TiO_2 , ce qui peut conduire dans le cas d'un mauvais taux de greffage entre les deux, à favoriser certains phénomènes de recombinaison et altérer par la suite la bonne injection des électrons.

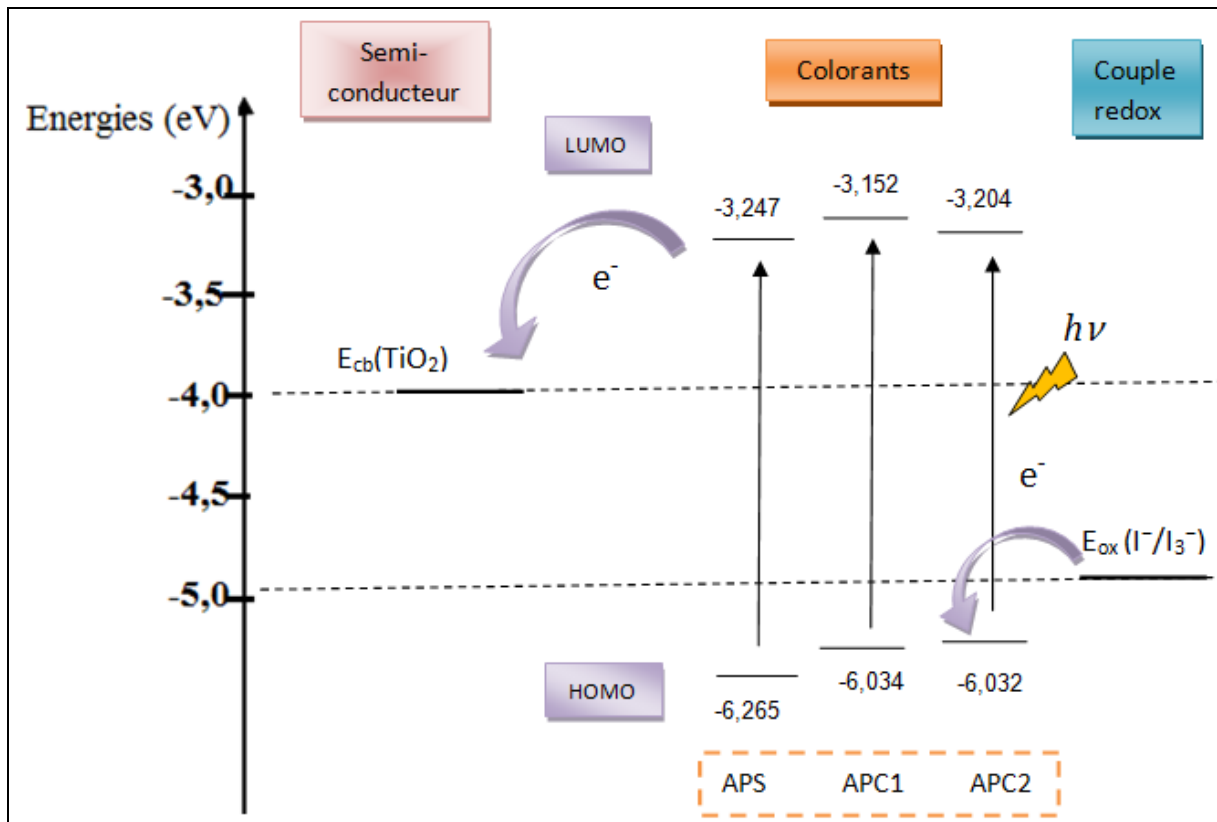


FIGURE 21 : DIAGRAMME D'ENERGIE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS POUR UNE DSSC.

Sur la figure 21 nous avons décrit le diagramme simplifié de bande d'énergie pour illustrer les transitions liés au mécanisme de la photogénération. D'une manière générale, il s'avère que les propriétés des trois chromophores révèlent un caractère bénéfique soit pour l'absorption ou pour le transfert de charge.

4. CONCLUSION :

La comparaison des résultats obtenus pour les différents oligopyrroles (du monomère au seximère) permet de découvrir l'effet du prolongement de la chaîne ainsi que du dopage sur la structure et sur les propriétés. La contribution quinoïdique apparaît fortement dans les structures dopées, et l'augmentation de la taille est accompagnée par une diminution de gap et une stabilité élevée. L'investigation effectuée sur les dérivés substitués sur les sites 3 et 4 du cycle pyrrolique permet de suggérer que la substitution alkyloxy avec celle alkylsulfo conduit à une stabilisation des niveaux l'HOMO et LUMO, et réduit l'énergie de gap. la substitution aussi a influencé l'absorption, d'où un décalage rouge est observé dans le sens XCH_3 , $X(CH_2)X$ et $X(CH_2)_2X$. D'après l'étude photovoltaïque réalisée sur les trois azo-colorants, on peut constater que les composés soulignés reflètent un aspect prometteur pour les cellules solaires à colorants surtout qu'ils présentent un caractère à petit gap (1,48-1,67 eV) et une absorption couvrant une grande partie du spectre visible avec LHE élevé qui dépasse 0,75.

REFERENCES:

- [1] K.E. Horner ,P.B. Karadakov , J. Org. Chem, 78 (16) (2013) pp 8037–8043
- [2] B. A. Trofimov ,E. Yu. Schmidt, A. Mikhaleva, A. M. Vasiltssov, A. B. Zaitsev, N.V. Zorina, ARKIVOC 2005 (vii) 11-17.
- [3] Hazardous Substances Data Bank , Pyrrole CASRN: 109-97-7.
- [4] R. Ansari, E-Journal of Chemistry, Vol. 3, No.4, pp 186-201, (2006)
- [5] C. Lee, W. Yang , R.G. Parr, Phy.Rev. B37 1988, 785
- [6] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 5648 (1993).
- [7] (a) M. S. Gordon, Chem. Phys. Lett. 76, 33 (1980) ;(b) W. J. Hehre, R. Ditchfiesld, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 56, 643 (1972).
- [8] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Mol. Phys. 27, 209 (1974).
- [9] Nguyen, K. A.; Kennel, J.; Pachter, R. *J. Chem. Phys.* 2002, 117, 7128–7136.
- [10] S. M. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, F. Serien-Spirau, J.-P. Lère Porte, J.-M. Sotiropoulos and A. Iraqi, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 9730–9738.
- [11] S.M. bouzzine, S. Bouzakraoui, M. Hamidi and M. Bouachrine, *Asian Journal of Chemistry* Vol. 19, No. 3 (2007), 1651-1657
- [12] H. Zgou, S.M. Bouzzine , S. Bouzakraoui, M. Hamidi ,M. Bouachrine, *Chin. Chem. Let* 19 (2008) 123–126
- [13] S. M. Bouzzine, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Appl. Chem. Res.*, 11, 40-46 (2009)
- [14] M. Yang, P. Senet, c. V. Alsenoy, *Intern. J. Quant. Chem*, Vol 101, (2005) 535–542.
- [15] (a)R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 54, 76 (1971) ; (b) W.J. Hehre, R. Ditchfiesld, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 56, 643 (1972) ; (c) P.C. Hariharan, J.A. Pople, *Mol. Phys.*, 27, 209 (1974); (d) M.S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 76, 33 (1980)
- [16] B.Z. Lubentsov, G.I. Zvereva, Ya.H. Samovarov, S.M. Bystriak, O.N. Timofeeva, M.L. Khidekel, *Synth. Met.* 41, 1143 (1991).
- [17] (a) T.C. Pearce, J.W. Gardner, S. Friel, P.N. Bartlett, N. Blair, *Analyst* 118, (1993) 371; (b). P. Evans, N.M. Ratcliffe, J.R. Smith, S.A. Compbl, *J. Mater. Chem.* 6, (1996)295 ; (c)30. P.R. Teasdale, G.G. Wallace, *Analyst* 118, 329 (1993) ; (d) E.V. Thillo, G. Defieuw, W. de Winter, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 99, 981 (1990) ; (e) C.J. Gow, C.F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* 136 (1990)175 ; (f) T. Sata, T. Yamaguchi, K. Matsusaki, *J. Phys. Chem.* 100, 16633 (1996) ; (g) G.C. Teare, N.M. Ractcliffe, *J. Mater. Chem.* 6, 301 (1996).
- [18] Francesco Lucchesini , *Tetrahedron* Vol. 48. NO. 45, pp. 9951-9966.1992
- [19] T. Konry, A. Novoa, Y. Shemer-Avni, N. Hanuka, S. Cosnier, A. Lepellec, and R. S. Marks , *Anal. Chem.*, 77 (2005) 1771-1779
- [20] I.D Sharma, V.K .Sharma, S.K. Dawhan, P. K .Saini, *Ind. J.Pur.App. Phys*, vol 50 (2012)184-187.
- [21] K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, *Mat Chem. Phys* 61 (1999) 173-191.
- [22] P. Bäurele, K. Müllen, G. Wegner, *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Wiley, Weinheim, 1998).
- [23] M. Kofranek, T. kovář, A. Karpfen, and H. Lischka, *J. Chem. Phys.* 96, 4464-4473 (1992)
- [24] (a) A. Kros, Nico, A.J.M. Sommerdijk, Roeland J.M. Nolte, *Sensors and Actuators B* 106 (2005) 289–295.(b) E. Crespo, S. Gentil, C. Vinãs, F.Teixidor, *J. Phys. Chem. C*, 111(49) , (2007) 18381-18386. (c) R. Ansari, E-J. Chem Vol. 3, No.4(2006) 186-201

- [25] B. A. Trofimov, E. Yu. Schmidt, E. Yu. Senotrusova, I. A. Ushakov, A. I. Mikhaleva, *Russ.J. Org. Chem* 2009, Volume 45, Issue 10, pp 1567-1568.
- [26] H. Toufik , S. M. Bouzzine , O. Ninis ,F. Lamchouri , M. Aberkane, M. Hamidi , M. Bouachrine, *Res. Chem . Intermed* , Volume 38, Issue 7, (2012) 1375-1388
- [27] H. Toufik, S. M. Bouzzine, O. Ninis, M. Aberkane, F. Lamchouri, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Phys. Stud*, v. 16, No. 1/2 (2012) 1702-1710.
- [28] J. L. Bredas, *J. Chern. Phys.*, Vol. 82, , 1985, 3808-3811.
- [29] V. Hernandez, F. J. Ramirez, G. Zotti, and J. T. Lopez Navarrete , . *J. Chem. Phys* 98, 769 (1993).
- [30] M. Chen, E. Perzon, M.R. Andersson, S. Marcinkevicius, S.K.M.Jönsson, M. Fahlman, M. Berggren, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3570.
- [31] Y.Li , Y. Cao, J. Gao , D. Wang, G. Yu , A.J.Heeger, *Synth. Met* 99 (1999) 243–248.
- [32] D.M. de Leeuw , M.M.J. Simenon, A.R. Brown, R.E.F. Einerhand, *Syn. Met* 87 (1997) 53-59.
- [33] C. P. Andrieux ,P. Hapiot ,Denis Diderot ,P. Audebert, L. Guyard, and M. Nguyen Dinh An ,L. Groenendaal and E. W. Meijer, *Chem. Mater.* 1997, 9, 723-729
- [34] (a)H. Zgou, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Phys. Chem. News* 32, 81 (2006);(b). L. Yang, J. Feng, A. Ren, *Polymer* 46, 10970 (2005); (c) J.L. Bredas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, R.R. Chance, *J. Chem. Soc.* 105, 6555 (1983)
- [35] S. Yang, P. Olishevski, M. Kertesz, *Synth. Met.* 141, 171 (2004).
- [36] Hongchao Li, Christoph Lambert, and Rainer Stahl , *Macromolecules*, Vol. 39, No. 6, 2006
- [37] Yi Luo, Kenneth Ruud, Patrick Norman, Dan Jonsson, and Hans Ågren , *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 1710-1712
- [38] (a) K.Kaneto ,K. Yoshino, Y. Inuishi, *Solid State Commun.* 1983, 46, 389; (b) Chung, T.-C.; Kasufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Phys. ReV. B* 1984, 30, 702.
- [39] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synth. Met.* 96, 17 (1998)
- [40] A. M. Chougulea , S. G. Pawara , P. R. Godsea , R.N. Mulika , S. Senb , V.B. Patila, *Soft Nanosci. Let* 1, 20116-10
- [41] J.V.Thombare, M.C.Rath, S.H. Han, V.J. Fulari, *Mat.Phys. Mech*16 (2013) 118-125.
- [42] J. Casado, V. Hernandez, F.J. Ramirez, J.T. Lopez Navarrete, *J. Mol. Struct. Theochem* 463(1–2),211 (1999)
- [43] W. Hatfield «Molecular Metals»,Springer Science & Business Media, (Ed. Mars 2013) 556 pages.
- [44] (a)V. Hernandez, D. Grebner, M. Helbig, S. Rentsh, *Chem. Phys.* 201, 309 (1995); (b). F.C. Grozema, L.P. Candeias, M. Swart, P. Van Duijnen, J. Wildemen, G.J. Hadziioanou, *Chem. Phys.* 117(24), 11366 (2002); (c) C. Alema'n, E. Armelin, J.I. Iribarren, F. Liesa, *Synth. Met.* 149, 151 (2005).
- [45] V. Shaktawat, N. Jain, R. Saxena, N. S. Saxena, t. P. Sharma, *J.Optoelectron.Adv. Mat.* Vol. 9, No. 7, 2007, p. 2130 – 2132.
- [46] B. A. Trofimov, E. Y. Schmidt, A. I. Mikhaleva, A. M. Vasil'tsov, A.B. Zaitsev, N. S. Smolyanina, E.Y. Senotrusova, A.V. Afonin, I.A. Ushakov, K. B. Petrushenko, O.N. Kazheva,O.A. Dyachenko, V.V. Smirnov, A. F. Schmidt, M. V. Markova and L.V. Morozova, *Eur. J. Org. Chem.* 2006, 4021–4033.
- [47] (a)Di Wei, *Int. J. Mol. Sci.* 2010, 11, 1103-1113; (b) S. Hou, X. Cai, Y.Fu.; Z. L Wang, D.; Wu, H.; Zhang, C.; Chu, Z.; D. C. Zou, *J.Mater Chem* 2011, 21, 13776-13779 ; (c) Lv, Z. B.; Fu, Y. P.; Hou, S. C.; Wang, D.; Wu, H. W.; Zhang, C.; Chu, Z. Z.; D. C. Zou, *Phys Chem Chem Phys*, vol 13, 21 (2011), 10076-10083; (d)Fan, X.; Chu, Z. Z.; Chen, L.; Zhang, C.; Wang, F. Z.; Tang, Y. W.; Sun, J. L.; Zou, D. C., *Appl Phys Lett* 2008, 92 (11), 113510; (e) X. Fan, Z. Z.Chu, F. Z. Wang, C. Zhang, L. Chen.; Y. W Tang, D. C. Zou, *Adv Mater* 2008, 20 (3), 592-595.

- [48] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382.
- [49] L. Schmidt-Mende, W. M. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *ChemPhysChem* 2005, 6, 1253.
- [50] W. M. Campbell, K. W. Jolley, P. Wagner, K. Wagner, P. J. Walsh, K. C. Gordon, L. Schmidt-Mende, M. K. Nazeeruddin, Q. Wang, M. Grätzel, D. Officer, *J. Phys. Chem. C* (2007) 111, 11760.
- [51] T. Ripolles-Sanchis, B-C. Guo, H-P Wu, T-Y. Pan, H-W. Lee, S. R. Raga, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, C-Y. Yeh, E. W-G. Diau, *Chem. Commun.* 2012, 48, 4368.
- [52] J.A. Mikroyannidis, D.V. Tsagkournos, P. Balraju, G.D. Sharma, *Journal of Power Sources*, 196 (2011)., 4152
- [53] O. Ninis, SM. Bouzzine, H. Toufik, F. Lamchouri, M. Abarkan, M. Hamidi, M. Bouachrine, *J. Appl. Chem. Res* , 7, 1 (2012) 19-32.
- [54] M. Vasilescu , R. Bandula , O. Cramariuc, T. Hukcab, *J. Photochem. Photobio A Chem* 194 (2008) 308–317
- [55] (a)N.N. Matsuzawa, S. Mori, E. Yano, S. Okazaki, A. Ishitani, and D.A. Dixon: *Proc. SPIE*, 3999 (2000) 375; (b) N.N. Matsuzawa, A. Ishitani, D.A. Dixon, and T. Uda, *Proc. SPIE*, 4345 (2001) 396.
- [56] (a) S. Ando, T. Fujigaya, M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol.15, No.4, (2002) 559-568; (b)Y. Terui, S. Ando, *J. Poly. Sci Part B: Poly. Phys*, Vol. 42, 2354–2366 (2004); (c) S. Ando and M. Ueda, *J.Photopoly.Sci. . Tech* Vol. 16, N°4 (2003) 537-544.; (d)S Ando, T. Fujigaya, And M.Ueda, *J.Photopoly.Sci.Tech* Vol. 4, (2002) 231-236.
- [57] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, T. Yoshihara, M. Murai, M. Kurashige, S. Ito, A. Shinpo, S. Suga, H. Arakawa, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 246
- [58] J.A. Mikroyannidis, A. Kabanakis, P. Balraju, G.D. Sharma, *J. Phys. Chem C*, 114 (2010) 12355.
- [59] André Moliton , *Optoelectronic of Molecules and Polymers (English Version). Optical Sciences* © Springer(2006) 379-380
- [60] W. Sang-aroon, S. Saekow, V. Amornkitbamrung, *J. Photochem. Photobiol, A* 236 (2012) 35–40.

CHAPITRE IV : INVESTIGATION SUR LES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES OPTOÉLECTRONIQUES ET DIÉLECTRIQUES DU POLYFURANE ET DU COPOLYMÈRE (PEDOT-PVK) COMME SEMI- CONDUCTEURS ORGANIQUES

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'une investigation incluant une analyse spectroscopique et une étude diélectrique, sur le Polyfurane et un nouveau copolymère (PEDOT-PVK), dans le but de mieux comprendre la structure et le comportement semi-conducteur au sein des deux composés étudiés.

1. ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DU POLYFURANE ET SES OLIGOMÈRES:

1.1. INTRODUCTION GENERALE SUR LE POLYFURANE :

Comme le pyrrole, le furane fait partie de la famille des hétérocycles à cinq membres. Par comparaison avec le thiophène et le pyrrole, les furanes ont été moins étudiés et exploités dans le développement des semi-conducteurs organiques [1-5]. C'est au début des années 80 que les chercheurs ont commencé à manipuler le polyfurane. D'après Tourillon et al [6], le polyfurane obtenu a prouvé une très faible conductivité électrique (10^{-5} S/cm²). Plus tard, les travaux importants de Zotti [7-10] sur PFu neutre et dopé, ont proposé des protocoles de synthèse pouvant entraîner un degré de polymérisation élevé (jusqu'au 100) et garantir un matériau polyconjugué.

Sous l'action combinée de la lumière et du dioxygène, les dérivés furaniques sont portés à se dégrader. Leur caractère biodégradable comparativement aux thiophènes et selenophènes, est désirable pour les matériaux électroniques, surtout qu'un usage en excès génère le problème d'accumulation des déchets, au moment où les industriels font face à la pollution d'environnement. D'ailleurs, les furanes peuvent être obtenus en grande quantité par transformation de la biomasse, contrairement au thiophène ou aux dérivés étyléniques préparés à partir des produits pétroliers. Notons aussi que les oligofuranes présentent une plus grande solubilité que les oligothiophènes, et ils sont stables à l'air jusqu' 250 °C.

Dans ce contexte, nous avons effectué une investigation théorique sur les oligofuranes (nFu) par la méthode DFT [11]. Outre les propriétés intéressantes que l'on détaillera par la suite, notre choix a aussi été stimulé par le fait que les propriétés des oligofuranes ne sont pas bien connues au laboratoire. Hormis une étude expérimentale effectuée par Bendikov et al. sur les oligofuranes de longueurs variées à travers la voltampérométrie cyclique en plus des spectroscopies optiques et vibrationnelles [12]. En deuxième partie, une caractérisation expérimentale sur le polyfurane neutre est réalisée par analyse spectroscopique (infrarouge, Raman, MEB) [13].

1.2. ETUDE PAR LA METHODE DFT DES OLIGOFURANES:

Comme dans le cas des oligopyrroles que nous avons présentés dans le chapitre précédent, les caractéristiques structurales et optoélectroniques d'une liste d'oligofuranes (1-7) ont été déterminées théoriquement par la méthode B3LYP/6-31G(d). Dans le but de discuter l'effet du dopage, nous avons comparé les résultats aux états : neutre et dopés. Nous nous sommes aussi intéressés à découvrir l'impact de la longueur de la chaîne sur la structure et les contributions électroniques d'oligomère. Les géométries, obtenues après optimisation sans aucune contrainte, sont prises comme point de départ pour le calcul des formes dopées (oxydées) ainsi que les propriétés d'absorption UV-Vis. Les différents oligofuranes faisant l'objet de cette partie sont présentés sur la figure 1.

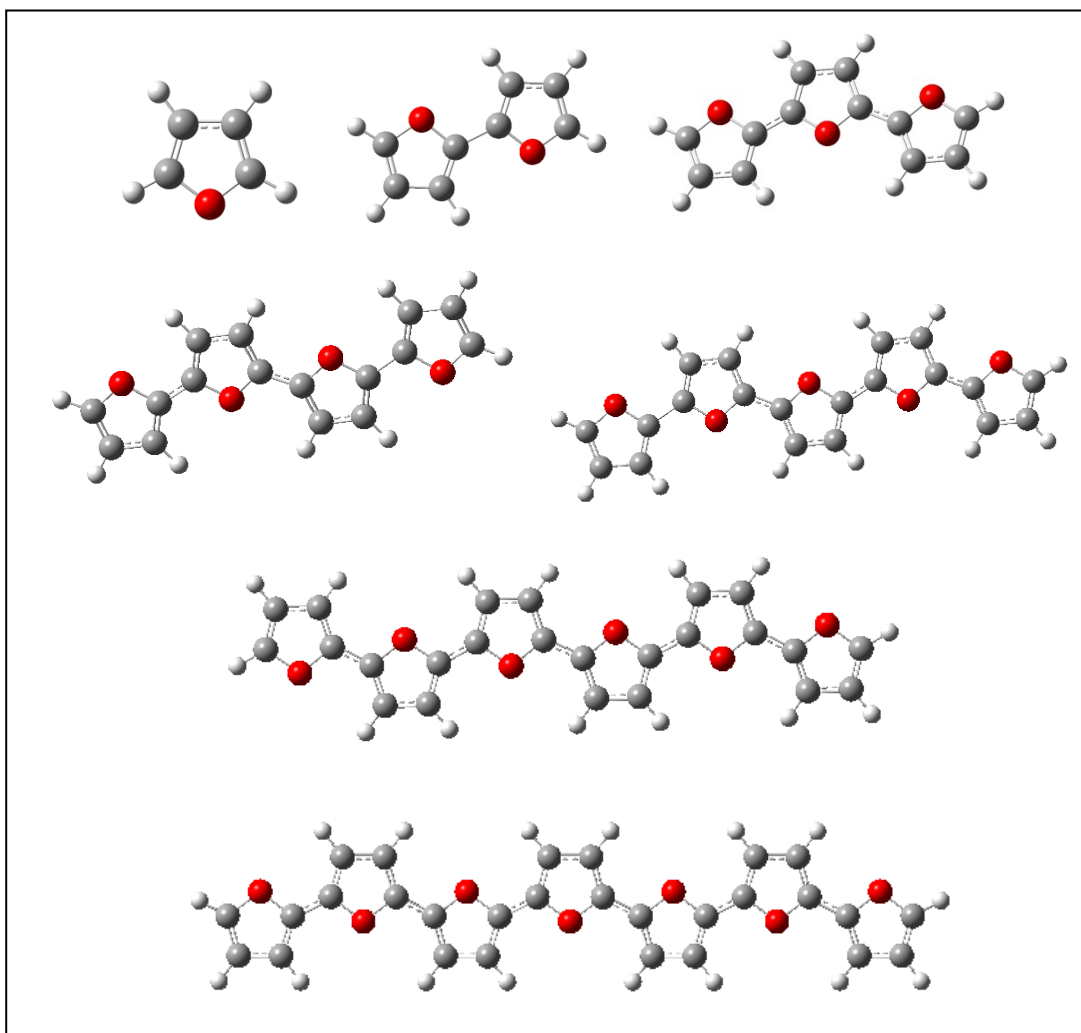


FIGURE 1: STRUCTURES OPTIMISEES OBTENUES PAR LA METHODE DFT DES OLIGOFURANES ETUDIES (n=1 à 7).

1.2.1. PROPRIÉTÉS GÉOMÉTRIQUES:

L'optimisation totale des différents oligomères (n=1-7) est réalisée à l'aide de la fonctionnelle B3LYP / 6-31G(d). On peut prévoir que les molécules possèdent un aspect aromatique qui respecte la règle de Huckel ; puisqu'on dispose de deux électrons libres de l'hétéroatome plus quatre électrons π des atomes de carbone, ce qui permet par la suite la délocalisation des électrons π [14]. Le phénomène de la délocalisation π donne la possibilité de transport intra- et inter-chaîne. Le transport intra-chaîne fait augmenter la mobilité et induit une conduction unidimensionnelle. En outre, un transport inter-chaîne donne une conduction de type métallique tridimensionnelle chez les matériaux ordonnés. En littérature, certains travaux confirment que le saut inter-chaîne constitue un facteur très important pour un meilleur transport de charge dans les polymères conducteurs [15].

Le tableau 1 reprend le changement des distances intercycliques avec le prolongement de la chaîne oligomérique à l'état neutre. L'analyse de ce tableau montre que les longueurs de liaisons obtenues des oligofuranes (n=2-7) ne présentent pas de différence significative.

TABLEAU 1: DISTANCES INTERCYCLIQUES CALCULEES POUR LES OLIGOFURANES (nFu).

distances intercycliques (Å)	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆
7Fu	1,434	1,431	1,430	1,430	1,431	1,434
6Fu	1,434	1,431	1,430	1,431	1,434	-
5Fu	1,434	1,431	1,431	1,434	-	-
4Fu	1,435	1,431	1,435	-	-	-
3Fu	1,435	1,435	-	-	-	-
2Fu	1,438	-	-	-	-	-

Nous avons étudié théoriquement l'effet de dopage sur le hexamère (6Fu) en utilisant la fonctionnelle UB3LYP/6-31G(d) permettant de représenter les molécules après oxydation sous forme de radicaux-cations. Le tableau 2 regroupe les longueurs de liaisons d_i (C–C intercycliques et adjacentes) de l'hexafurane à l'état neutre (a), polaronique (b) et bipolaronique (c) représentés respectivement par les radicaux cations : 6Fu⁺ et 6Fu⁺⁺ (figure 2).

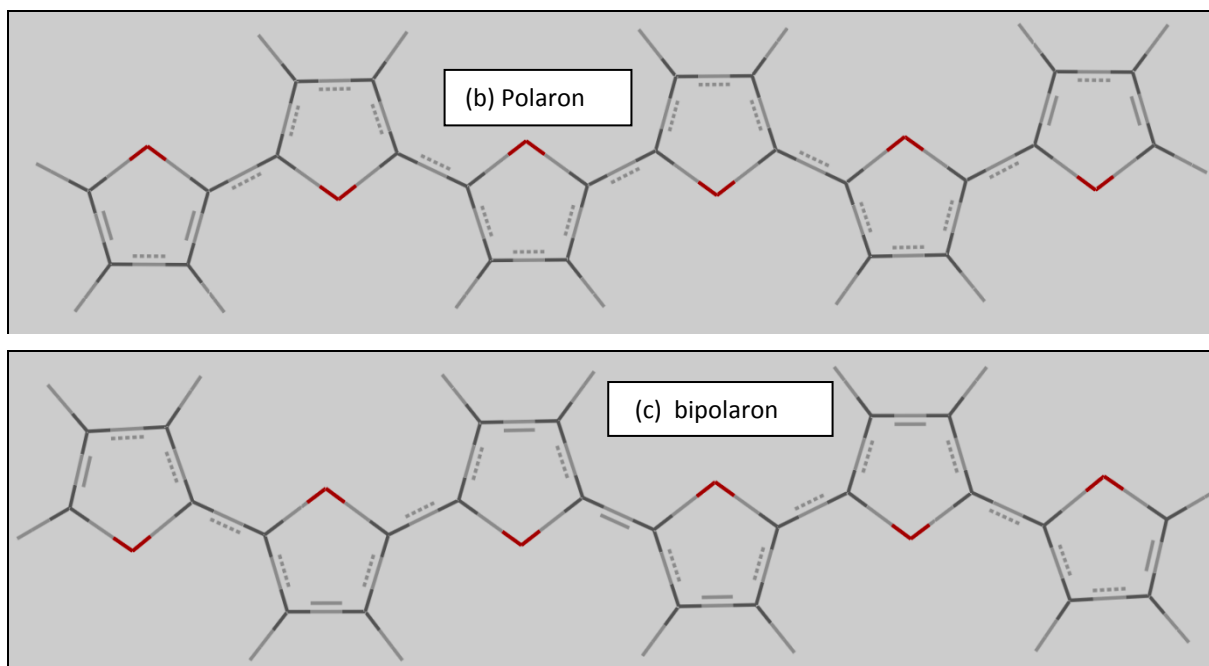
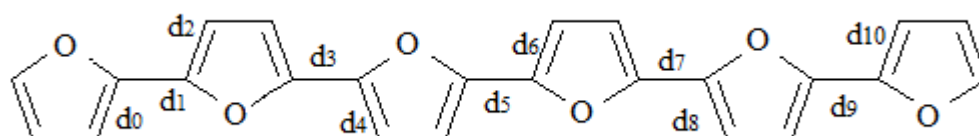


FIGURE 2: GEOMETRIES OBTENUES (UB3LYP (6-31) /G,D) DU POLARON (B) ET BIPOLARON (C) POUR L'OLIGOMERE (6FU)

La comparaison des résultats reportés sur le tableau 2 et reproduits sur la figure 3 passant de la forme neutre, polaronique et enfin bipolaronique, montre une augmentation pour les longueurs des liaisons doubles (i paire), inversement, une diminution pour les liaisons simples (i impaire).

TABLEAU 2: PARAMETRES STRUCTURAUX DU HEXAFURANE 6FU AUX ETATS NEUTRES ET DOPES.



Distance (Å)	d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉	d ₁₀
Neutre (a)	1,372	1,434	1,374	1,431	1,375	1,430	1,375	1,431	1,374	1,434	1,372
Polaron (b)	1,379	1,421	1,390	1,408	1,396	1,405	1,396	1,408	1,390	1,421	1,379
Bipolaron (c)	1,392	1,403	1,411	1,387	1,418	1,384	1,417	1,387	1,409	1,403	1,392

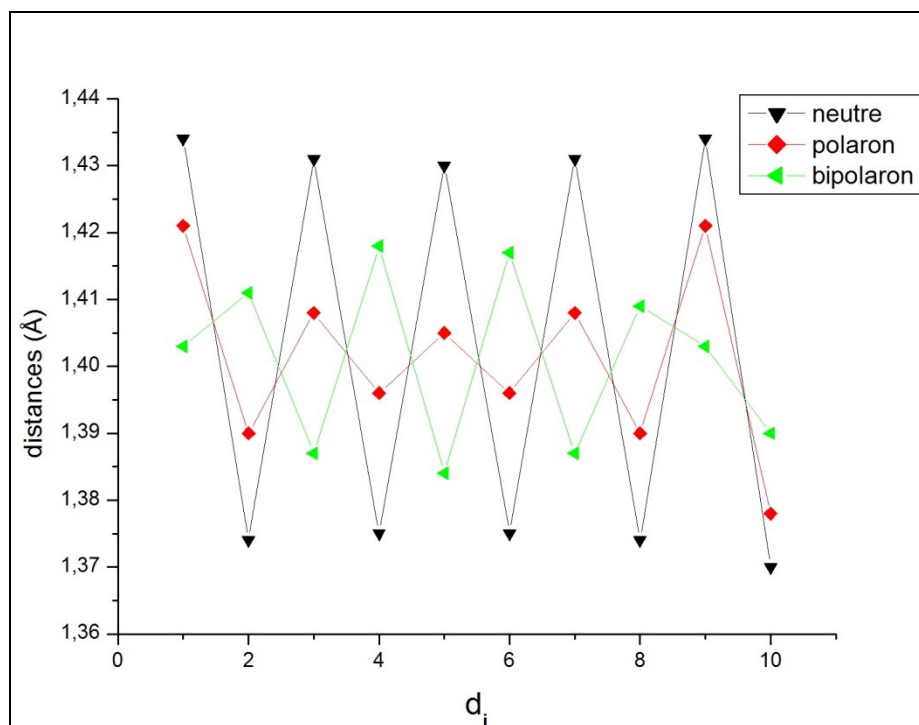


FIGURE 3 : COMPARAISON DES PARAMETRES STRUCTURAUX POUR LE 6^{ème} OLIGOFURANE 6FU SOUS LA FORME NEUTRE, POLARONIQUE ET BIPOLARONIQUE.

Cette figure nous permet de conclure que la structure aromatique disparaît progressivement avec l'ordre du dopage, et que le rétrécissement des liaisons intercycliques (i impaire) revient à l'apparition de la structure quinoidique reconnue par des liaisons intercycliques doubles, et possèdent des extrémités qui gardent la forme aromatique ($d_0 < d_1$ et $d_{10} < d_9$).

1.2.2. PROPRIÉTÉS OPTOÉLECTRONIQUES:

Nous avons déterminé les valeurs théoriques d'HOMO, LUMO et le Gap pour les différents oligofuranes nFu. D'après la figure 4, la variation de ces niveaux énergétiques en fonction de l'inverse du nombre de cycles ($1/n$) montre une corrélation linéaire ($R^2=0,98$). Ainsi par extrapolation nous avons déduit les valeurs correspondantes au polymère parent de chaîne supposée infinie. Nous avons obtenu pour l'HOMO, LUMO et le Gap respectivement les valeurs suivantes : -4,27, -1,93 and 2,33 eV.

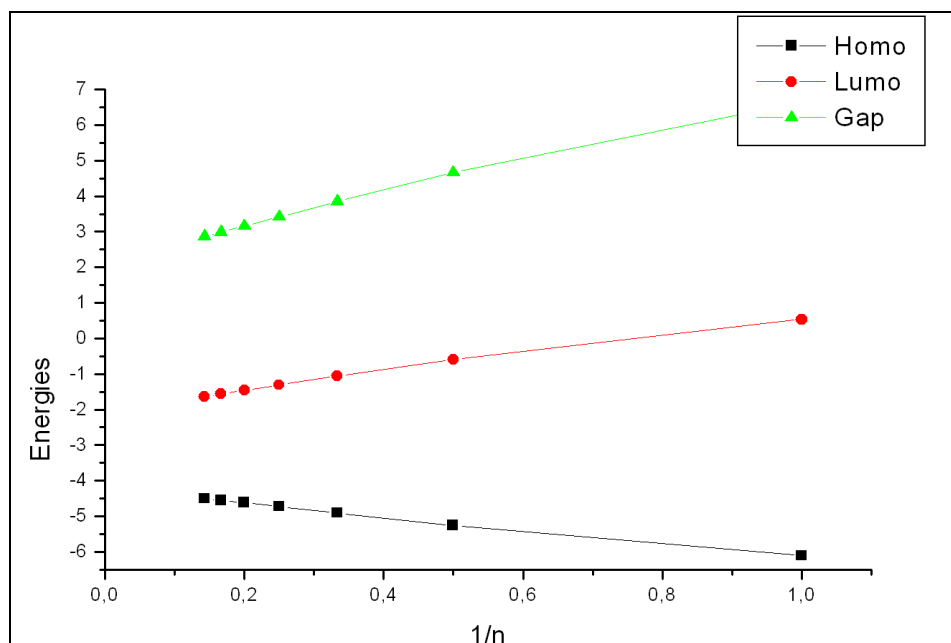


FIGURE 4: LES ENERGIES CALCULEES D'HOMO, LUMO ET GAP Vs L'INVERSE DE NOMBRE D'OLIGOMERES [B3LYP/6-31G(D)]

Le tableau 3 liste les paramètres électroniques des oligomères étudiés. On constate les mêmes remarques obtenues dans l'étude précédente sur les oligopyrroles : le prolongement de la chaîne d'oligofurane fait augmenter la stabilité, ce qui est accompagné par un abaissement dans le Gap et le potentiel d'ionisation IP. Si on compare le 6Fu avec (6Py), on retrouve que 6Fu possède le plus petit gap, cela peut être expliquée par l'électronégativité élevée d'oxygène par rapport à l'atome d'azote.

TABLEAU 3: PROPRIETES ELECTRONIQUES CALCULEES POUR LES STRUCTURES OPTIMISEES D'OLIGOFURANES nFU AVEC L'OLIGOMERE PYRROLIQUE 6PY.

Energy (eV)		HOMO	LUMO	Gap	IP	EA
nFu*	1Fu	-6,11	0,54	6,65	8,21	1,56
	2Fu	-5,26	-0,59	4,67	6,80	2,13
	3Fu	-4,91	-1,06	3,85	6,17	2,31
	4Fu	-4,73	-1,31	3,42	5,80	2,38
	5Fu	-4,62	-1,46	3,16	5,56	2,40
	6Fu	-4,55	-1,56	2,99	5,40	2,41
6Py**		-3,97	-0,61	3,36	4,98	1,92

La caractérisation effectuée par Glenis et al.[16] sur des films de polyfurane synthétisé par électropolymérisation de terfurane, a montré que le Polyfurane à son état neutre se

caractérise par un potentiel d'oxydation d'environ 0.20 V/SCE, or les mesures de la photoexcitation ont donné un gap direct de 2.35 eV. Le potentiel d'oxydation peut être estimé à partir de la valeur d'HOMO calculée, en utilisant la formule empirique tenant compte de l'électrode au Calomel Saturée (Saturated Calomel Electrode) comme électrode de référence durant la voltampérométrie cyclique [17]:

$$E_{HOMO} = -e(E_{ox} + 4.4) \text{ eV} \quad \text{Eq 4.1}$$

Ainsi, nous introduisons le tableau 4 constituant un tableau comparatif afin de découvrir le niveau d'accord entre les données calculées et expérimentales reportées sur le Polyfurane. D'après le tableau, il est clair que les résultats expérimentaux concordent avec les calculs effectués par la méthode DFT.

TABEAU 4: VALEURS CALCULEES DES PROPRIETES ELECTRONIQUES COMPAREES AUX DONNEES EXPERIMENTALES. (*) REFERENCE [13].

Propriétés	Experimental	B3Lyp(6-31G(d))
Gap (eV)	2.35 (*)	2.33
E _{ox} (V/SCE)	0.20 (*)	0.13
HOMO (eV)	-4,60	-4.27
LUMO (eV)	-2,25	-1.93

Durant le dopage, la molécule subit une déformation ce qui mène à une réorganisation des niveaux énergétiques des O.M. Pour cette raison, le tableau 5 liste les paramètres électroniques calculés correspondants aux oligofuranes (2Fu et 6Fu) respectivement aux formes : neutre, polaronique et bipolaronique, les valeurs expérimentales du polymère sont aussi incluses. Les formes dopées sont représentées par les cations : nFu⁺ et nFu⁺⁺, et les énergies E_{H-Pol} et E_{L-Pol} indiquent respectivement le niveau le plus haut et le plus bas d'états localisés dans la bande de gap dans le cas du polaron, de même pour le bipolaron on note les deux niveaux E_{L-Bipol} (Bas) et E_{H-Bipol} (Haut), On constate que les niveaux énergétiques d'O.M obtenus subissent simultanément une diminution et un rapprochement passant de l'état neutre aux cas dopés conduisant à une réduction de la différence ΔE (sous-gap). D'une manière générale, les propriétés optoélectroniques sont améliorées pour des chaînes de grande taille ou dopées.

TABLEAU 5: LES NUVEAUX ENERGETIQUES EN (eV) RESPECTIVEMENT AUX ETATS NEUTRE, POLARONIQUE ET BIPOLARONIQUE.

Molécule	Neutre (nFu)			polaron (nFu+)			bipolaron(nFu)		
	HOMO	LUMO	Gap	E _{L.Pol}	E _{H.Pol}	ΔE _{pol}	E _{L.Bipol}	E _{H.Bipol}	ΔE _{bipol}
2Fu	-5,26	-0,59	4,67	-10,74	-6,37	4,36	-17,69	-14,33	3,36
6Fu	-4,55	-1,56	2,99	-7,59	-4,93	2,66	-10,82	-9,55	1,26
PFu	-4,60	-2,25	2,35	-	-	-	-4,04	-3,00	1,04

1.2.3. PROPRIÉTÉS D'ABSORPTION :

Sur la figure 5, nous présentons les propriétés d'absorption UV-Vis des oligofuranes (nFu) en fonction du nombre de cycles n. Les calculs ont été effectués à l'aide de deux méthodes ZINDO et TD-DFT décrites précédemment. L'analyse des résultats montre que la forte oscillation (O.S) est proportionnelle au nombre n, or l'énergie d'activation adopte une décroissance exponentielle (fig.5), cette dépendance peut être décrite par l'équation suivante :

$$E(n) = 2,2 + 7,5 e^{\left(-\frac{n}{1,78}\right)} \text{ eV} \quad \text{Eq 4.2}$$

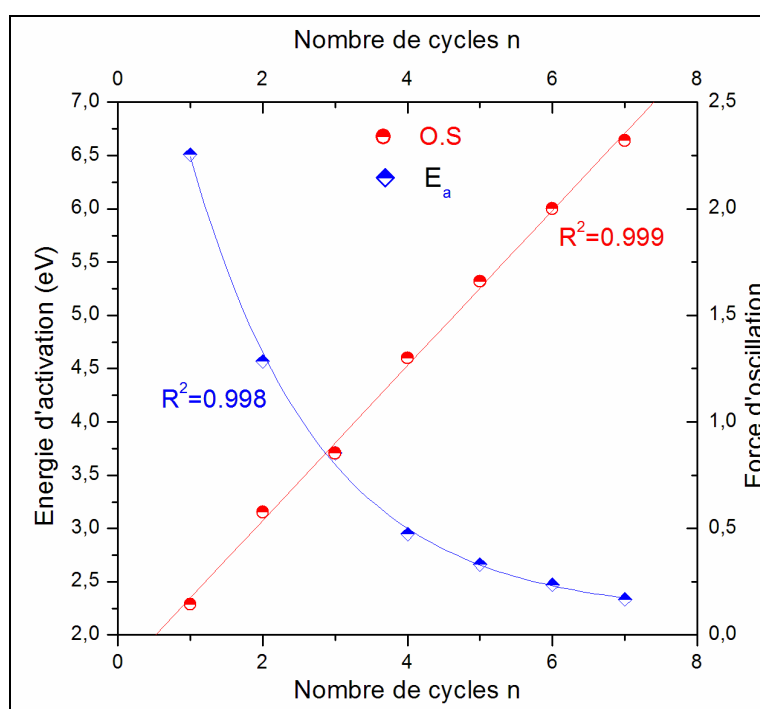


FIGURE 5: ENERGIE D'ACTIVATION E_a ET FORTE OSCILLATION (O.S) DES OLIGOFURANES ETUDIES (nFu).

A partir de l'équation (Eq.4.2), on peut estimer l'énergie du premier état excité singulier S_1 du Polyfurane pour une chaîne infinie ($n \rightarrow \infty$): $E(\text{PFu}) = 2,2 \text{ eV}$. Cette valeur est comparable à celle obtenue dans la littérature (0,28 eV) [18]. Elle est attribuée à la transition interbande $\pi-\pi^*$.

Dans le tableau 6 nous avons présenté les valeurs des maximum d'absorption λ_{max} calculées et expérimentales [10]. Une augmentation progressive est observée pour λ_{max} lors du passage de petites aux grandes molécules, ce qui représente un effet bathochromique (shift rouge) avec le prolongement de la chaîne conjuguée. D'autre part, la comparaison des données calculées avec celles procurées par l'expérience, nous permet de constater que la TD-DFT fournit les résultats les plus crédibles.

TABLEAU 6: L'ABSORPTION MAXIMALE EN (nm) EXPERIMENTALE ET CALCULEE DES OLIGOFURANES (4FU, 5FU, 6FU, 7FU).

Molécule	$\lambda_{\text{max, exp}}$ [10]	$\lambda_{\text{max, cal}}$	
		ZINDO	TD-DFT
4Fu	364	466,67	420
5Fu	388	577,43	465
6Fu	404	524,26	501
7Fu	417	616,80	531

1.3. ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE SUR LE POLYFURANE NEUTRE:

1.3.1. RÉSULTATS INFRAROUGE ET RAMAN:

L'analyse infrarouge est obtenue par un spectromètre Bruker FT-IR (model Vertex70). Les enregistrements sont réalisés dans le domaine moyen-IR de longueur d'onde allant de 4000 cm^{-1} jusqu'au 400 cm^{-1} , et à travers 16 scans de résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

En gros, les bandes observées renseignent sur la formation du polyfurane [19]. Le spectre FT-IR sur la Figure 6 montre les lignes suivantes [13]:

- la bande caractéristique d'élongation (C=C) du cycle furanique en 1621 cm^{-1} ,

- la vibration reliée à l'élongation cyclique en plan de (C–O–C) situé en 1021 cm^{-1} ,
- une bande de déformation (C–H) sur 639 cm^{-1} ,
- La bande d'absorption au voisinage de 796 cm^{-1} représente le trait distinctif pour les composés hétérocycliques à cinq éléments [20].

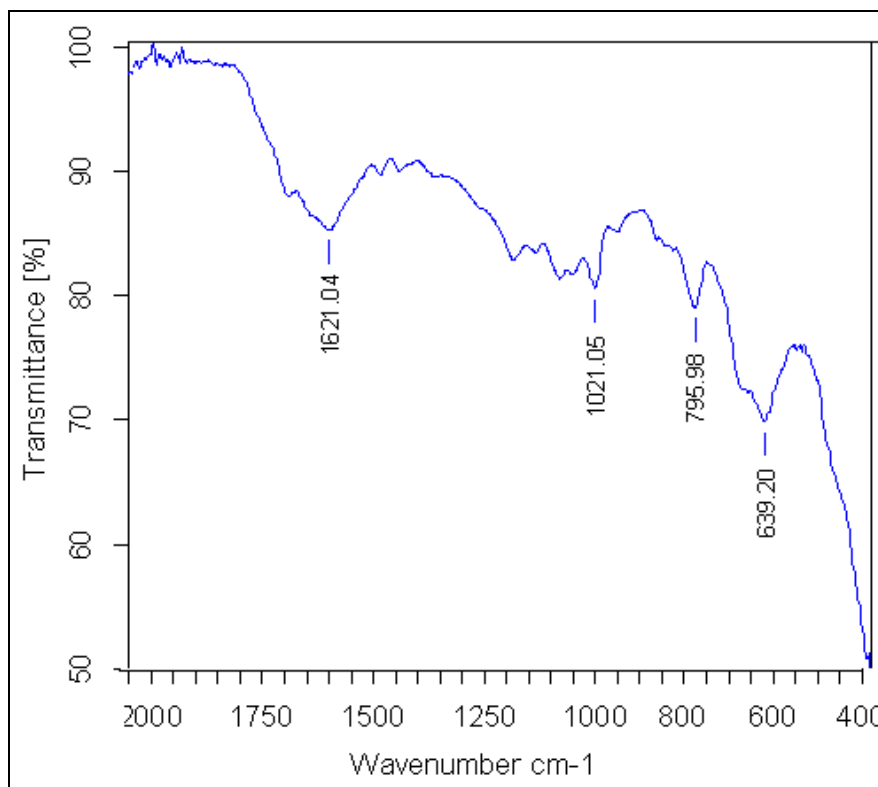


FIGURE 6: SPECTRE INFRAROUGE DU POLYFURANE NEUTRE A TEMPERATURE AMBIANTE

Le spectre Raman est mesuré sous les conditions d'excitation suivantes : la température du détecteur CCD (charged-coupling-device) est à $T= 204\text{K}$, et la puissance du laser est maintenue à faible niveau (1mW) pour éviter la destruction d'échantillon.

Le spectre Raman obtenu du Polyfurane (fig.7) indique des bandes caractéristiques correspondantes à quatre modes vibrationnels dont la plupart sont assignés aux modes vibrationnels du monomère du furane [20,21], où on peut distinguer deux zones d'excitation :

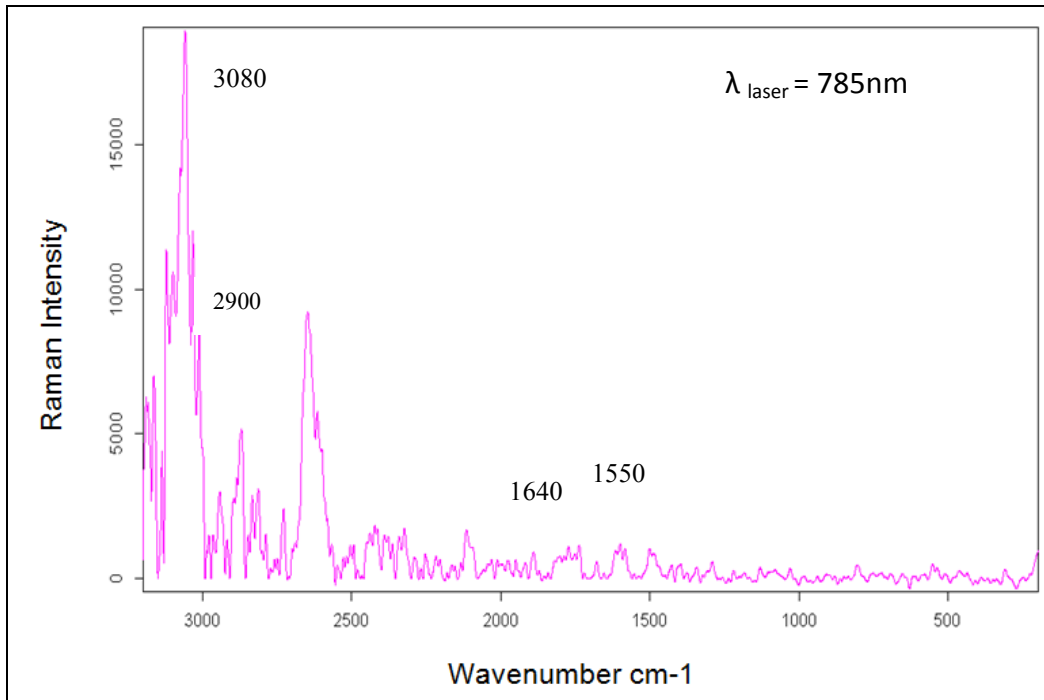


FIGURE 7: SPECTRE RAMAN DU POLYFURANE NEUTRE A TEMPERATURE AMBIANTE.

- Au-delà de 2500 cm^{-1} , les pics Raman observés sont dus, d'une part aux vibrations angulaires d'élongation (H-C-H) en plan à proximité de 2900 cm^{-1} , d'autre part à l'élongation (C-H) du cycle aromatique pour le pic de 3080 cm^{-1} .
- Entre 1500 et 2500 cm^{-1} : les intensités du signal Raman dans cette région sont assez faibles. La bande 1550 cm^{-1} est assignée aux vibrations d'élongation (C-C) intercycliques au sein de la chaîne polymérique, et 1640 cm^{-1} à l'élongation (C=O). L'élargissement des bandes Raman observé peut être lié aux vibrations du squelette C-C pour des PFu avec des degrés de polymérisation différents produisant des shifts Raman différents. Ces pics se chevauchent et produisent des bandes hyperstructurées.

1.3.2. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB):

Les images sont reçues d'après le système Quanta200 FEI par une résolution de 3,5nm dont le traitement des enregistrements est fait par Edax probe. Les figures ci-dessous (figure a et b) obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) correspondent à la prise d'images en deux endroits différents, le cœur (figure 8.a) et la surface (figure 8.b) de l'échantillon.

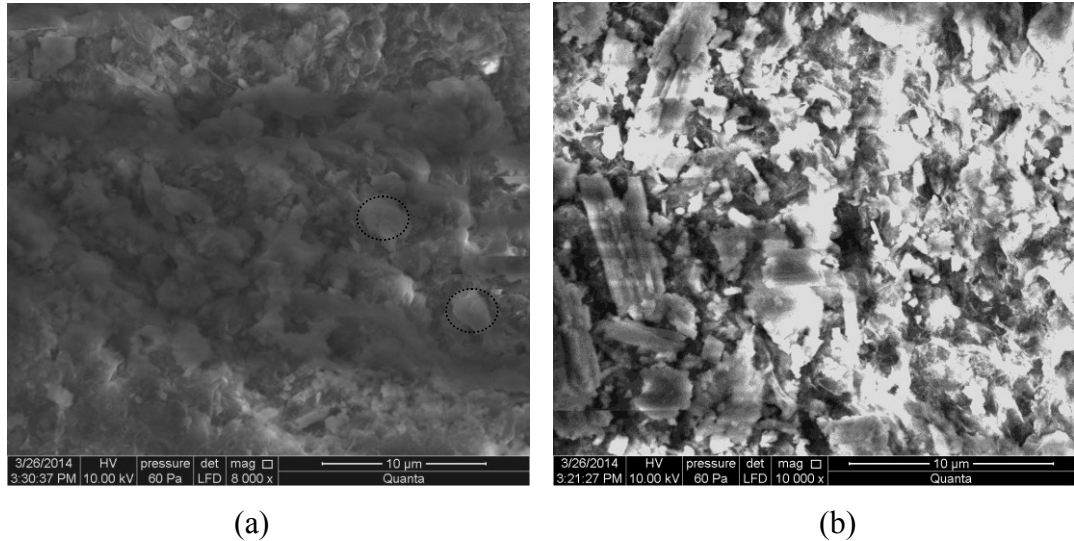


FIGURE 8: IMAGES MEB POUR LE POLYFURANE

L'observation du polymère montre des pixels à des intensités élevées ce qui peut être expliqué par le caractère fluorescent du polyfuran (figure 8.b). Ce résultat est en accord avec la littérature. Les hétérocycles possèdent au moins une paire d'électrons libres n , susceptible d'être excités vers l'orbitale anti-liant π^* par une promotion électronique qui est communément reliée à la transition $n-\pi^*$. Si la bande d'absorption de plus basse énergie correspond à la transition $n-\pi^*$, généralement le composé n'est pas fluorescent. Cependant, si la bande d'absorption correspond à la transition $\pi-\pi^*$, le composé indique un caractère fluorescent [22].

2. CARACTÉRISATIONS CHIMIQUE ET ÉLECTRIQUE DU PEDOT-PVK :

2.1. INTRODUCTION:

Le Poly 3,4-éthylène dioxythiophène (d'acronyme PEDOT) représente un polymère conducteur transparent et thermiquement stable [23,24], il fait l'objet d'un grand nombre de publications dans le domaine de réalisation de cellules solaires de type organique à hétérojonction (BHJ) [25,26]. Pour remédier à son insolubilité, on le trouve souvent mélangé avec le Poly sulfonate-styrène (PSS) sous forme de composite PEDOT:PSS. Il peut jouer le rôle de matériau donneur d'électrons, pour une hétérostructure avec des dérivées de fullerène C_{60} représentant l'accepteur. C'est aussi possible de l'utiliser comme une couche tampon située entre l'anode (ITO) et la couche active d'une cellule solaire (figure 9). Dans ce cas, le polymère conducteur

favorise la collecte des charges dans l'hétérostructure en limitant la diffusion des impuretés pouvant provenir de l'ITO (Oxygène, Indium) vers la couche organique au cours de la photogénération, ce qui améliore la performance de la cellule [27].

La famille de poly(n-vinylcarbazole) PVK est aussi attractive pour l'optoélectronique, l'intérêt pour ces polymères a commencé à la fin des années cinquante avec les travaux de Rosenberg sur des applications en électrophotographie [29]. Plus tard, IBM utilisa le PVK/(2,4,7) Trinitrofluorène pour la première fois comme photoconducteur organique [29].

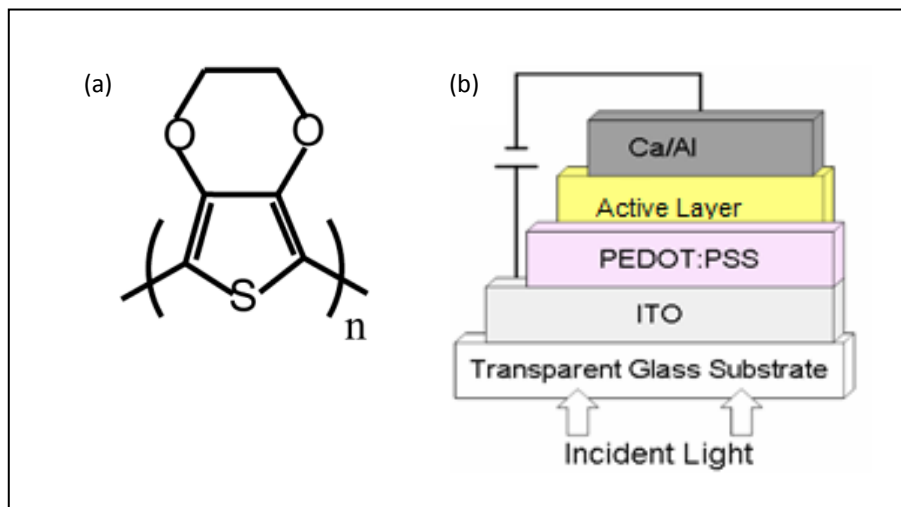


FIGURE 9: (a) STRUCTURE CHIMIQUE DU PEDOT, (b) SCHEMA DES COMPOSANTS D'UNE CELLULE SOLAIRE ORGANIQUE [26].

En ingénierie moléculaire, il a été prouvé que l'ajout d'un groupement fonctionnel approprié, pouvait conduire à des propriétés nouvelles et même aux nombreuses perspectives. Ainsi, nous présentons dans cette partie une étude expérimentale sur le (PEDOT-PVK) qui constitue un copolymère à base du PEDOT et du PVK, dans cette étude nous allons donc caractériser chimiquement et électriquement le copolymère en utilisant les méthodes spectroscopiques (Infrarouge et Raman) et diélectriques. Le copolymère peut donc combiner à la fois, les propriétés intéressantes des deux polymères PVK et PEDOT, sa structure chimique est représentée sur la figure 10.

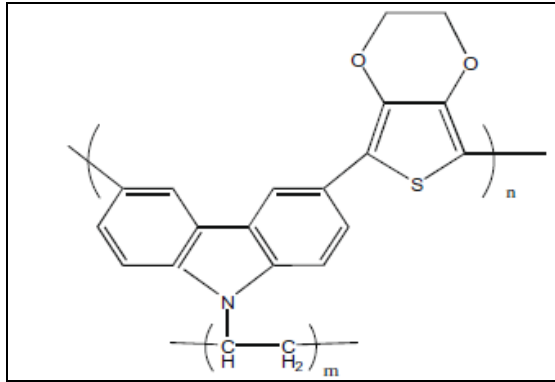


FIGURE 10 : STRUCTURE CHIMIQUE DU COPOLYMER PEDOT-PVK.

2.2. RÉSULTATS SPECTROSCOPIQUES :

2.2.1. SPECTRE INFRAROUGE:

Afin de juger la structure du polymère, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (IR). En effet, le spectre IR obtenu (figure 11) permet d'observer les bandes suivantes :

- Le cisaillement et balancement des groupements CH_3 pour 511cm^{-1} ,
- La bande caractéristique de déformation hors du plan des C-H des cycles thiophéniques en 830cm^{-1} ,
- L'élongation C-O située dans la région de 1040cm^{-1} .
- La vibration reliée à l'élongation C-N du carbazole en 1185cm^{-1} ,
- Une bande Cisaillement C-H du groupe de Vinyle sur 1350cm^{-1} .

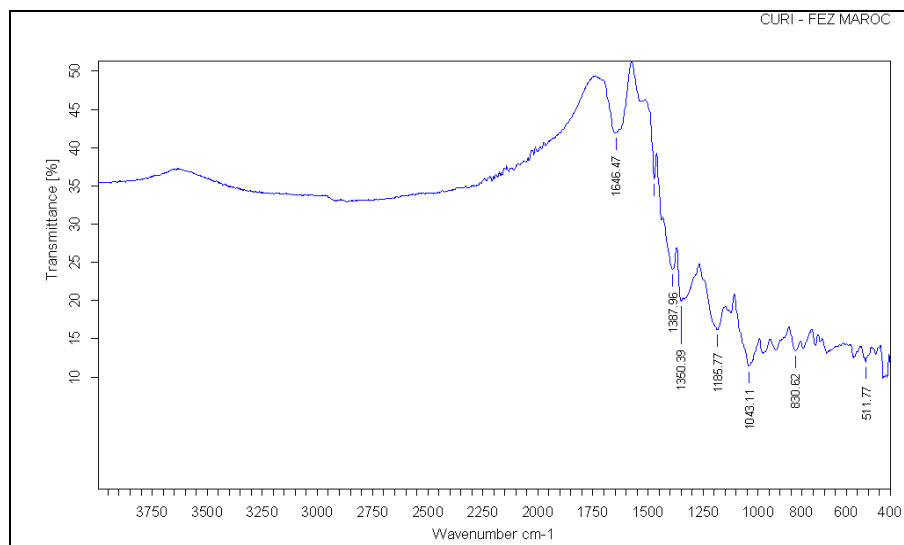


FIGURE 11: SPECTRE INFRAROUGE POUR LE COPOLYMER PEDOT-PVK.

2.2.2. SPECTRE RAMAN:

L'analyse structurale effectuée par IR a été complétée par spectroscopie Raman. Il est visible sur la figure 12 que les lignes obtenues sont principalement reliées à la structure polymérique du PEDOT :

- 1563 cm^{-1} pour l'élongation asymétrique C=C,
- 1370 cm^{-1} pour l'élongation intercyclique C-C,
- 993 cm^{-1} pour la déformation cyclique d'oxyéthylène,
- 696 cm^{-1} pour la déformation symétrique C-S-C,
- 441 cm^{-1} pour la déformation C-O-C.

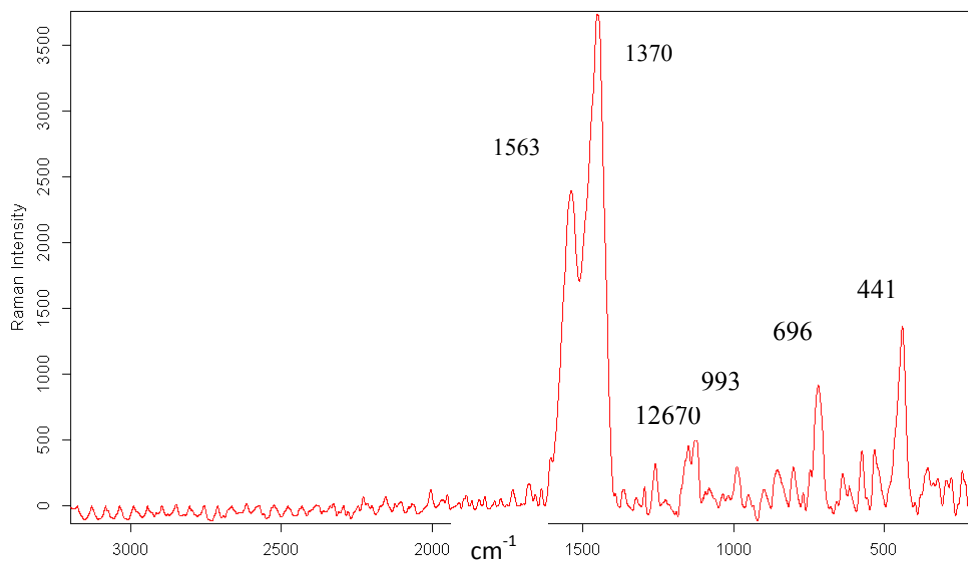


FIGURE 12: SPECTRE RAMAN DU COPOLYMER PEDOT-PVK.

2.3. ÉTUDE DIELECTRIQUE DU COPOLYMER PEDOT-PVK:

La caractérisation de notre échantillon est effectuée sur le copolymère pur sans aucun traitement préalable. L'échantillon est sous forme de pastille diélectrique de diamètre ≈ 12 mm et d'épaisseur ≈ 1 mm. Après avoir été bien polies, les deux faces de la pastille sont métallisées par une mince couche de laque d'argent afin de constituer un condensateur plan. La capacité C et le facteur de pertes diélectriques (ϵ'') sont donc enregistrés dans la gamme de fréquence (50Hz-2MHz), sous faible niveau d'excitation (1V), et pour une température allant de 24 jusqu'au 120 $^{\circ}\text{C}$.

2.3.1. EVOLUTION DES PARAMETRES DIELECTRIQUES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE :

Nous avons représenté les variations de la capacité C en fonction de la température T en montée et en descente, à travers des équifréquences sur la figure 13. D'une manière générale, On remarque :

- La présence de boucle d'hystérésis qui est distordue pour les fréquences élevées.
- En processus de refroidissement, la capacité est supérieure à celle obtenue en processus de montée de la température (figures 13.1 et 13.2). Un comportement contraire est observé à mesure que les fréquences dépassent $5 \cdot 10^4$ Hz avec rapprochement des valeurs sur les figures 13.3 et 13.4.
- Le déplacement vers des fréquences élevées transforme l'allure des courbes en ligne d'ondulations.
- L'augmentation de température pour les fréquences inférieures à l'ordre 10^4 Hz fait augmenter progressivement la capacité.

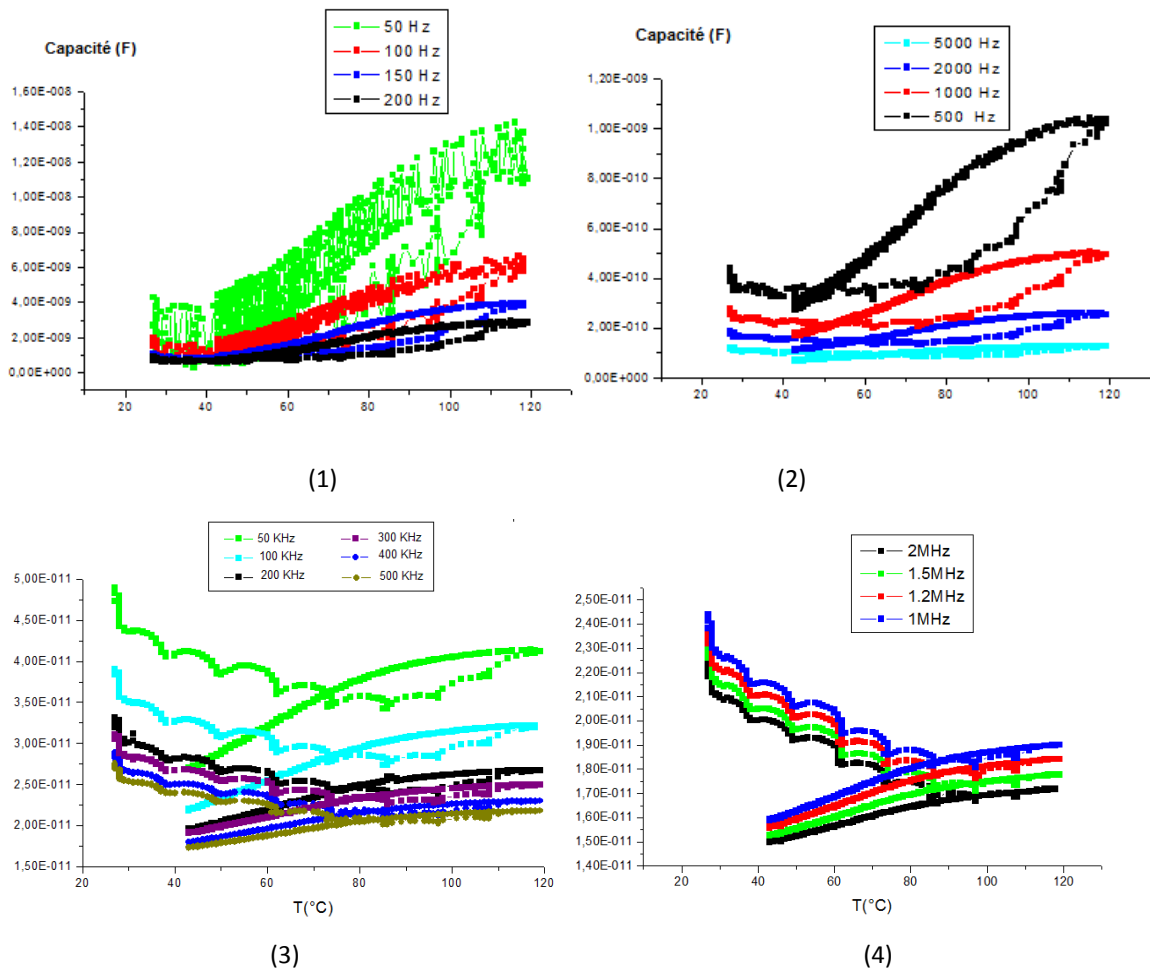


FIGURE 13: VARIATION DE LA CAPACITE DIELECTRIQUE DU PEDOT-PVK AVEC LA TEMPERATURE.

En effet, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique ϵ'' , se traduit par un échauffement du diélectrique, c'est-à-dire des pertes de puissance sous forme de chaleur. La figure 14 montre la variation de ϵ'' , pour le copolymère PEDOT-PVK, en fonction de la température, mesurée à des fréquences différentes. L'évolution thermique de ϵ'' montre des valeurs élevées, en plus d'une forte dépendance avec la température et avec la fréquence : augmentation avec la température et diminution avec la fréquence.

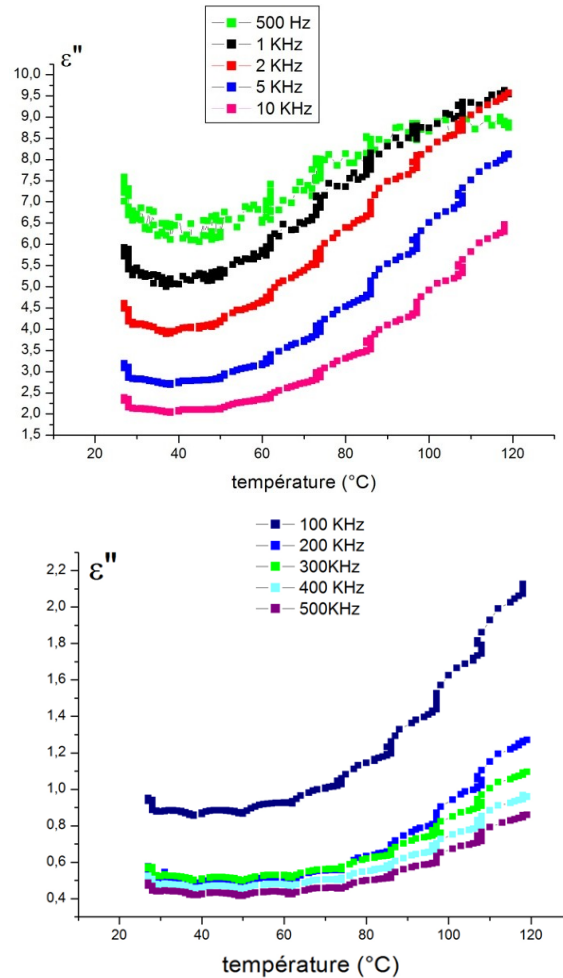


FIGURE 14: EVOLUTION THERMIQUE DU FACTEUR DE PERTES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

2.3.2. PROPRIETES DIELECTRIQUES EN FONCTION DE LA FREQUENCE:

La figure 15 présente la variation en échelle logarithmique de la permittivité imaginaire ϵ'' dans le domaine fréquentiel pour plusieurs isothermes. D'après la figure, on trouve que les courbes passent par un maximum à une fréquence critique faisant penser à un domaine de relaxation, cette fréquence critique caractérise la constante de temps τ par la relation :

$$\tau = 1 / (2\pi f_c) \quad \text{Eq 4.3}$$

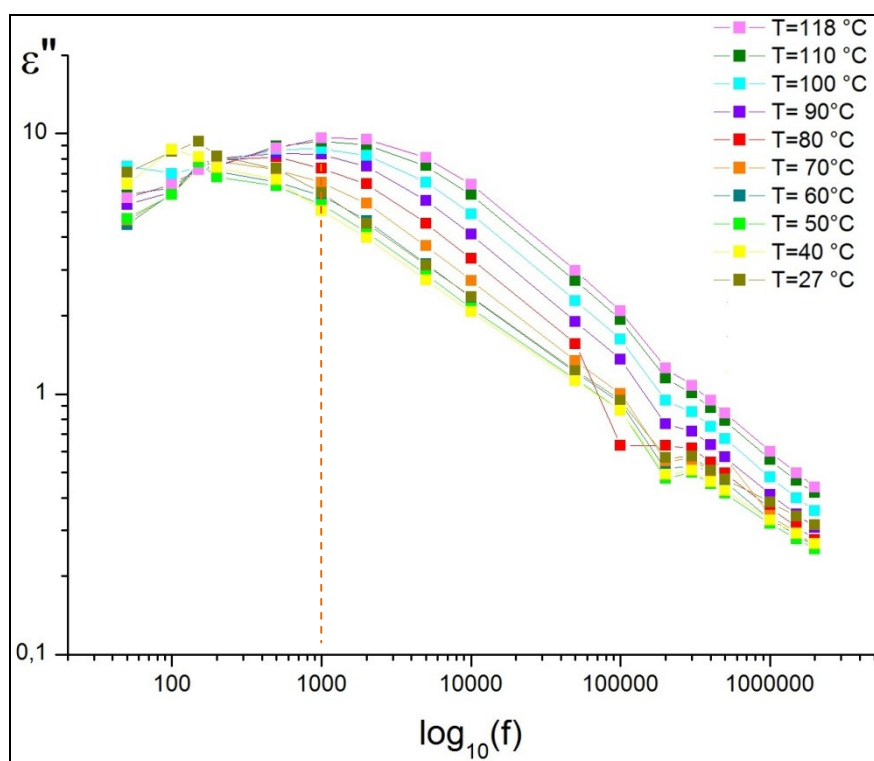


FIGURE 15: VARIATION DU FACTEUR DE PERTES DIELECTRIQUES EN FONCTION DE LA FREQUENCE A DES TEMPERATURES DIFFERENTES.

Cette réponse ressemble en fait à une relaxation de type Debye [30,31]. Une autre constatation, c'est que l'augmentation en température produit un décalage du maximum de facteur de pertes vers les fréquences élevées. D'ailleurs, pour des températures supérieures à $T=90^{\circ}\text{C}$, on remarque que la fréquence critique est positionnée autour de $f=1\text{kHz}$.

La Figure 16 reporte la constante diélectrique ϵ' prise pour trois températures : à température ambiante, à 110 et 118°C, dont les mesures sont présentées en fonction de la fréquence. Pour les basses fréquences, on peut constater que la température influence sur l'évolution de ϵ' . En suivant les fréquences décroissantes, on observe une augmentation de ϵ' qui devient plus rapide pour des températures élevées. En hautes fréquences, il est intéressant de remarquer que la constante diélectrique tend vers une valeur ϵ_{∞} et ne varie que très faiblement pour les différentes températures. Ceci est conforme aux modèles empiriques décrivant une réponse du type Debye [31,32].

Néanmoins, la partie aplatie de la courbe en très basses fréquences, permettant de déterminer la permittivité statique ϵ_s , n'est visible car les fréquences de mesures dans

cette étude sont au-delà de 50Hz. un comportement similaire a été observé pour plusieurs polymères [33-36].

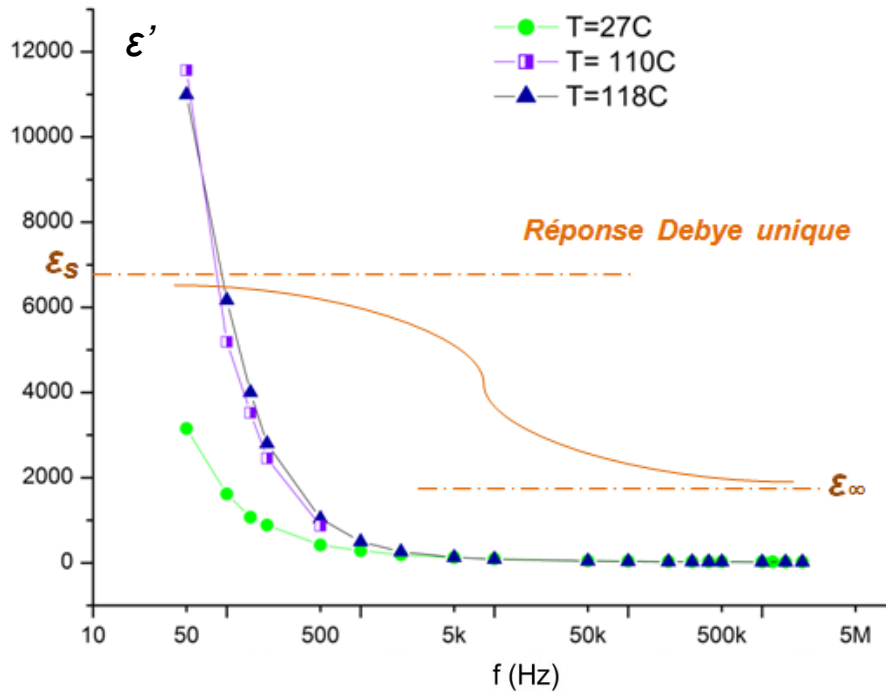


FIGURE 16: VARIATION DE LA CONSTATNTE DIELECTRIQUE EN FONCTION DE LA FREQUENCE.

TABLEAU 7: VALEURS DE LA CONSTATNTE DIELECTRIQUE A FREQUENCE INFINIE ϵ_{∞} , DE ϵ'' MAXIMALE, DE LA FREQUENCE CRITIQUE f_c CORRESPONDANTE, ET DU TEMPS DE RELAXATION τ POUR LE COPOLYMER PEDOT-PVK.

Température (°C)	ϵ'_{∞}	ϵ''_{max}	f_c (Hz)	τ (μs)
27	21.75	9.31	-	-
110	17.5	9.36	1000	159.15
118	17.51	9.63	1000	159.15

Dans le tableau 7 nous indiquons les différents paramètres caractérisant le phénomène de relaxation mis en évidence. La constante diélectrique ϵ'_{∞} en fréquence infinie obtenue pour le copolymère est supérieure à 15, une valeur élevée par rapport à celles d'autres composés polymériques [37] ou inorganiques [38] citées en littérature. D'ailleurs, les valeurs obtenues de ϵ''_{max} , f_c et τ sont de même ordre que celles obtenues par C.Liang et al. dans leur étude sur un composite de Polyaniline /Polyuréthane [39] pour une large gamme de fréquence (du DC à 20 GHz).

2.3.3. LA DEPENDANCE DE LA CONDUCTIVITE EN TEMPERATURE ET EN FREQUENCE :

Les courbes de la figure 18 illustrent l'effet de la température sur la conductivité σ du PEDOT-PVK calculée à partir de l'équation (Eq2.64). Le tracé de $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$ est relativement linéaire, l'équation d'Arrhénus (Eq1.8) est alors validée, et nous pouvons accepter ce modèle qui considère le matériau dans un domaine de températures en dessous de la température de transition vitreuse où les chaînes polymériques sont figées [40].

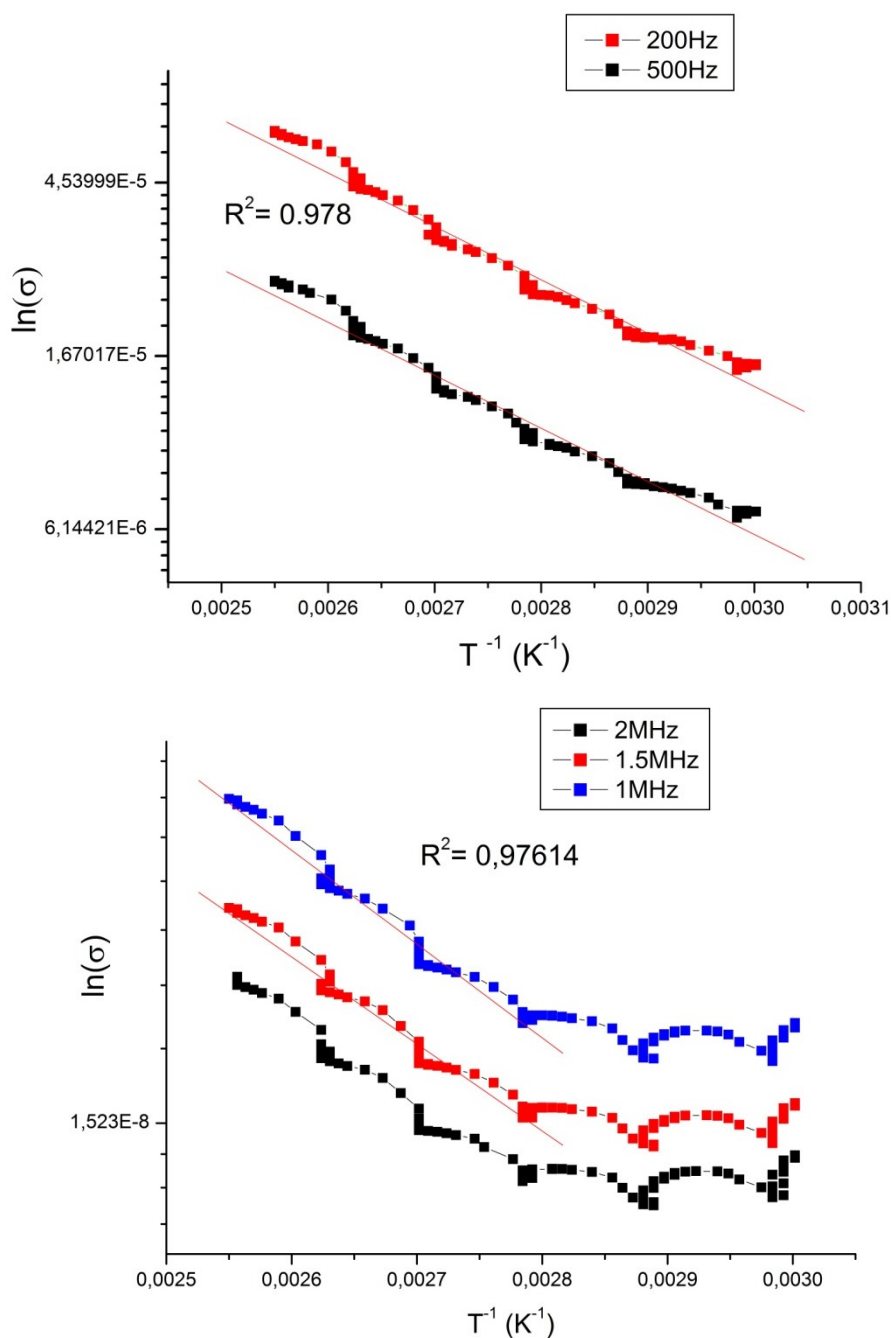


FIGURE 17: LA CONDUCTIVITE DIELECTRIQUE σ EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATURE T^{-1} (ENTRE 300K ET 392 K).

La figure 18 reproduit la dépendance de la conductivité absolue en fréquence à température ambiante (300K) pour le PEDOT-PVK. Les valeurs de σ_{abs} sont obtenues à partir des deux termes réel σ_d et imaginaire σ'' de la conductivité complexe σ^* exprimée dans l'équation (Eq 2.66). Et on écrit alors :

$$\sigma_{abs} = \sqrt{\sigma_d^2 + \sigma''^2} \quad \text{Eq 4.4}$$

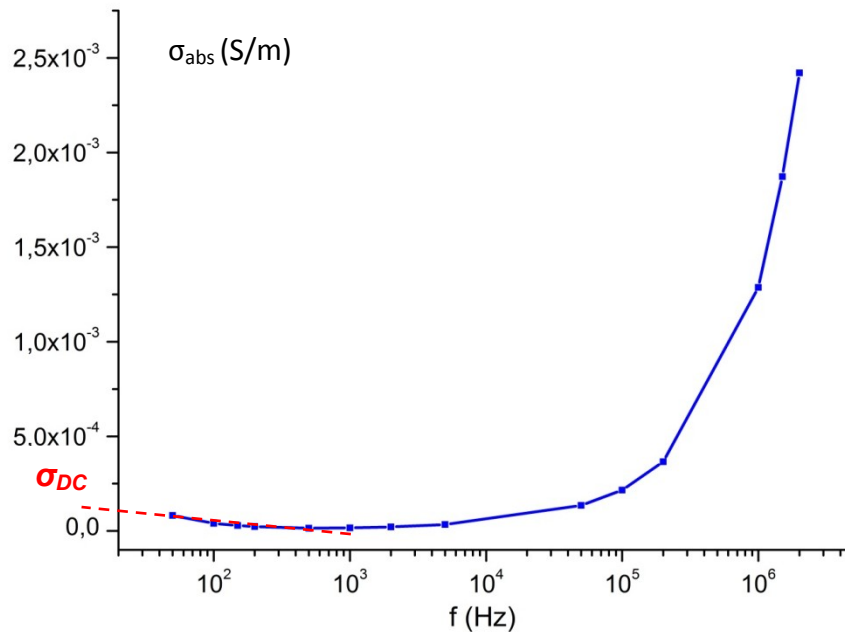


FIGURE 18: EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE ABSOLUE EN FREQUENCE POUR LE COPOLYMER PEDOT-PVK A TEMPERATURE AMBIANTE (T=300K).

La figure 18 combine deux aspects : pour des fréquences faibles jusqu'à 10kHz, la conductivité est quasiment stable d'environ 10^{-5} S/m, alors on peut estimer que la conductivité σ_{DC} en courant continue (pour $f=0$) qui est à $1,37 \cdot 10^{-4}$ S/m. Or, pour les fréquences élevées on observe une augmentation rapide jusqu'à $2,42 \cdot 10^{-3}$ S/m. Cette augmentation monotone de la conductivité absolue avec la croissance de fréquence on peut l'expliquer par le désordre de la structure macromoléculaire au sein du polymère amorphe où la conduction interchaîne par saut (hopping) est dominante [41].

L'énergie d'activation (E_a) fait partie des variables les plus importantes qui résulte des caractéristiques électriques d'un semiconducteur. Il est largement reconnu que cette énergie croît avec la température pour les matériaux isolants et semiconducteurs, et diminue pour les métaux, et à mesure que E_a augmente les charges ont besoin plus

d'énergie pour se mouvoir au sein d'une structure. Afin d'obtenir l'énergie d'activation E_a correspondante à chaque fréquence nous avons calculé les pentes de la régression linéaire effectuée à partir des graphiques $\ln \sigma = f(T^{-1})$, la valeur de E_a est calculée à partir de l'équation suivante: $E_a = -K_B \cdot Pente(f)$ Eq4. 2

Où: K_B la constante de Boltzmann ($1,3806488 \times 10^{-23}$ en $J \cdot K^{-1}$ ou bien 8.6173324×10^{-5} en eV).

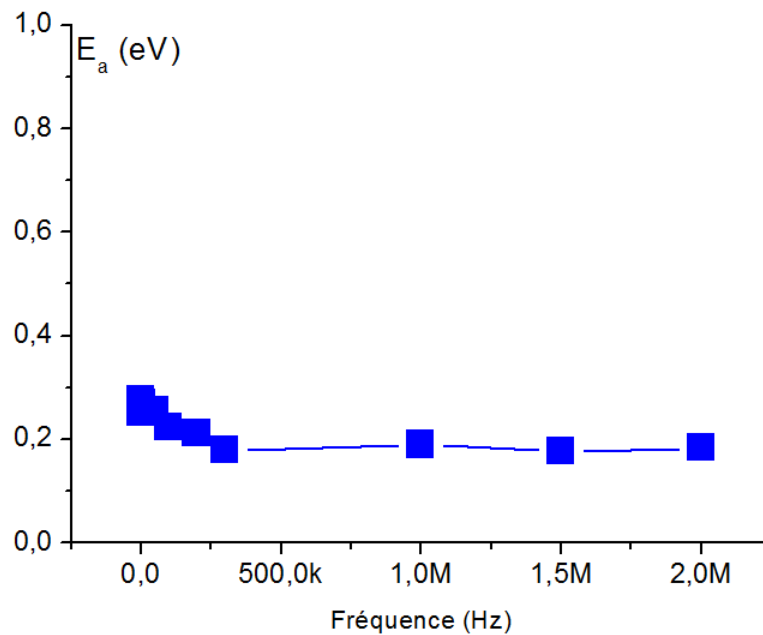


FIGURE 19: LA VARIATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION E_a EN FONCTION DE LA FREQUENCE.

Sur la figure 19 nous présentons la variation de E_a en fonction de la fréquence. On en déduit que l'énergie n'a pas changé d'une manière significative avec la fréquence, sa valeur varie entre 0,17 et 0,27 eV pour une gamme de fréquence de 50 Hz jusqu'à 2MHz. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés sur d'autres polymères en littératures [42]. Elle est 10 fois plus grande que celle du film du composite PEDOT :PSS [43]. Noriega et al. avaient étudié la relation entre la phase de polymères conjugués et le transport de charge mis en jeu, ils ont établi un modèle et ont trouvé que la valeur de E_a dépend de la phase du polymère [44]. Selon nos valeurs, on peut alors conclure que le PEDOT-PVK étudié est en état amorphe.

3. CONCLUSION:

Dans ce chapitre nous avons réalisé une étude sur le polyfurane et ses oligofuranes (nFu), intégrant des approches théoriques et expérimentales, on peut constater que les propriétés optoélectroniques sont améliorées pour des chaînes oligomériques de grande taille ou dopées. Concernant le Polyfurane, les données expérimentales concordent avec les calculs effectués par la méthode DFT. Les spectres Raman et IR nous ont renseigné sur les bandes vibrationnelles correspondantes aux caractéristiques du Polyfurane.

En seconde partie du chapitre, le comportement semi-conducteur du copolymère PEDOT-PVK a été décrit à travers une analyse en fréquence et en température des paramètres diélectriques. Les résultats nous ont permis d'identifier des hystérésis au cours de l'étude en température pour les équifréquences de $f < 10\text{kHz}$, et un processus de relaxation du PEDOT-PVK dans le cas d'étude en fréquence autour de 1kHz pour $90^\circ\text{C} < T < 118^\circ\text{C}$. La constante diélectrique ϵ' montre une décroissance monotone dans le sens croissant de fréquence jusqu'à une valeur constante ϵ_∞ . La conductivité diélectrique représente une fonction linéaire de l'inverse de température absolue ($1/T$), alors nous avons estimé par la suite l'énergie d'activation variant entre $0,17$ et $0,27\text{eV}$, ainsi que la conductivité absolue en DC ($\approx 1,37 \cdot 10^{-4} \text{ S/m}$).

RÉFÉRENCES:

- [1] S. Yang, P. Olishevski, M. Kertesz, *Synth. Met.* 141 (2004) 171.
- [2] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, « Handbook of Thiophene- Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics »; Wiley: New York, 2009.
- [3] J. Roncali, *Macromol. Rapid Commun.*, 28 (2007) 1761.
- [4] A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bauerle, *Chem. Rev.*, 109 (2009) 1141.
- [5] J. Roncali, P. Blanchard, P. Frère, *J. Mater. Chem.*, 15 (16) ,(2005)1589.
- [6] G. Tourillon, F. Gamier, *J. Electroanal. Chem.* 135, (1982) 173.
- [7] V. Hernandez, F. J. Ramirez, G. Zotti, and J. T. Lopez Navarrete, *Chem. Phys. Lett.* 191, (1992) 419.
- [8] G. Zotti, G. Schiavon, N. Commiso, A. Berlin, and G. Pagani, *Synth. Met.* 36 (1990) 337
- [9] S. Zecchin, G. Schiavon, R. Tomat, and G. Zotti, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 377.
- [10] G. Zotti and G. Schiavon, *J. Electroanal. Chem.* 163 (1984) 385 .
- [11] O.Ninis, M. Abarkan, H.Toufik, and M.Bouachrine, S-M Bouzzine, and M. Hamidi. *Euro. J. Appl. Eng. Sci. Res* 2014, 3 (3):13-19
- [12] O. Gidron, Y. Diskin-Posner, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 2148–2150.
- [13] O.Ninis, M. Abarkan, M. Bouachrine, "Spectroscopic analysis of polyfuran and theoretical investigation of electronic properties of oligofurans: Destined for the solar cell applications," Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2014, pp.593,595 (IEEE Xplore publisher).
- [14] M. Pope, C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers", 2nd edition (1999), New York, Oxford University Press.
- [15] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, « Handbook of Conducting Polymers », Edit. Marcel Dekker: New York, 1998.
- [16] S. Glenis, M. Benz, E. LeGoff, J. L. Schindler, C. R. Kannewur, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12519-12525
- [17] Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A. J. Heeger, *Synth. Met* 99 (1999) 243–248
- [18] B. Demirboğa, A.M. Önal, *J. Phys. Chem. Sol* 61 (2000) 907–913.
- [19] (a) B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* ©2004 John Wiley & Sons, Ltd. ISBNs: 0-470-85427-8 ; (b) J. Ma, S. Li and Y. Jiang, *Macromolecules*. vol 35(3) (2002)1109-1115.
- [20] X. Wan, W. Zhang, S. Jin, G. Xue, Q-D. You, B. Che, *J. Electroanal Chem* 470 (1999) 23–30.
- [21] S.J. Vigmond, V. Ghaemmaghami, M. Thompson, *Can. J. Chem.* Vol. 73. (1995) 1711-1718
- [22] M. Vasilescu, R. Bandula, O. Cramariuc, T. Hukkab, H. Lemmetyinen, T. T. Rantala, F. Dumitrascu, *J. Photochem. Photobiol A: Chem* 194 (2008) 308–317.
- [23] (a) Nardesa, A.M., Kemerinka, M., de Kokb, M. M., Vinkenc, E., Maturovaa, K., & Janssen, R. A. J. (2008). *Organic Electronics*, 9, 727.; (b) B. Somboonsuba, M. A. Invernaleb, S. Thongyaia, P. Prasertdama, D. A. Scolab, G. A. Sotzing, *Polym.* 51 (2010) 1231; (c) M. Fabretto, C. Jariego-Moncunil, A. Michelmore, J-P Autere, R. D. Short, P. Murphy, (2011). *Polymer*, 52, 1725.
- [24] M. Hokazono, H. Anno, N. Toshima, *J. Electr. Mat.* Vol. 43,6 (2014) 2196-2201.
- [25] (a) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15 (2001) 8 ; (b) P. Peumans and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 126 (2001) ; (c) J. Weickert, H. Sun, C. Palumbiny, H.C. Hesse, L. Schmidt-Mende, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 2371–2374. (d) R.J. Peh, Y. Lu, F. Zhao, C-L.K. Lee, W.L. Kwan, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 95

- (2011), 3579–3584 ; (e) K.-J Kim, Y.-S. Kim, W.-S Kang, B.-H. Kang, S.-H. Yeom, D.-E. Kim, J.-H Ki, S.-W Kang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, (2010)1303–1306 ; (f) A.K. Chilvery, A.K. Batra, P. Guggilla, R.B. Lal , R. Surabhi, *Energy Sci. Technol.*,4(2012) 6–11; (g) Z. Ruo-Chuan , W. Meng-Ying, Y. Li-Ying, Q. Wen-Jing and Y. Shou-Gen *Chin. Phys. Lett.* 32(2015) 077202.
- [26] A. Solanki, S. S. K-Iyer, A. Garg, *Mat. Sci .Appl*, 2 (2011)1702-1707
- [27] André Moliton , « Électronique et optoélectronique organiques », Springer Science & Business Media, (2011) 566 pages.
- [28] B.Rosenberg . *J. Chem. Physics*, 31 (1959) 238,
- [29] Hari Singh Nalwa, « Advanced Functional Molecules and Polymers: Electronic and photonic properties », Volume 3, 2001, Gordon and Breach Science Publishers, California , USA.
- [30] R. Bartnikas, R. M. Eichhorn, « Engineering Dielectrics Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior » (Part a) , *Astm Intl*; 1st edition (Philadelphia) October 1983.
- [31] Debye P, “Polar Molecules », (1929) New York: Dover Ed.
- [32] K.S. Cole and R.H. Cole, *J. Chem. Phys* 9 (1941) 341–351.
- [33] R. V .Roa, M. H. Sridhar, *Mater. Lett.*, 55, , (2002) 34-40.
- [34] P. Dutta, , S. Biswas, & S. K. De, *Mater. Res. Bull.*, 37 (2002) 193-200.
- [35] M, G Han, S.S Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2760-2769, (2001).
- [36] L.V. Karabanova, G.Boiteux, , O. Gain, G.Seytre, L. M. Sergeevga, E. D. ELutsyk, P. A. Bondarenko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 90 (2003). 1191-1201
- [37] S.F. Oboudi , M. T. Abdul Nabi , W.A. Al-Taa'y , R.M. Yusop, D. Derawi , E. Yousif, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 10 (2015) 1555 - 1562
- [38] S. Kasap, P. Capper « Springer Handbook Of Electronic And Photonic Materials », Springer Science & Business Media, (2006) 1406 pages
- [39] C. Liang, G. Leroy, J. Gest, L.K.J. Vandamme, J-L. Wojkiewicz, *Synth.met. Vol. 159, n° 1-2, pp. 1-6 (2009).*
- [40] M. B. Armand, J. M. Chabagno, and M. J. Duclot, “Fast Ion Transport in Solid,” P. Vashishta, J. N. Mundy, and D. K. Shenoy, Ed., North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1979) 131 pages.
- [41] N. J. Pinto , A. A. Acosta , G. P. Sinha , F. M. Aliev, *Synthetic Metals* 113(2000) 77–81
- [42] K.M. Ziadan , H. F. Hussein and K.I.Ajeel , *Energy Procedia* 18 (2012) 157 – 164
- [43] A. N. Papathanassiou, I. Sakellis, J. Grammatikakis, E. Vitoratos and S. Sakkopoulos, *App. Phys. Lett.* 103,12 (2013) 123304-123304
- [44] R. Noriega, J. Rivnay, K.Vandewal, F. P. V. Koch, N. Stingelin, P. Smith, M. F. Toney & A. Salleo, *Nat. Mat* 12,(2013) 1038–1044.

CONCLUSION GÉNÉRALE:

L'objectif de cette thèse était de tenter de rationaliser, à l'échelle moléculaire, l'impact de la structure sur les propriétés électroniques et optiques (HOMO, LUMO, Gap, E_{ox} , $\lambda_{abs,max}$, énergie d'activation) de composés π -conjugués hétérocycliques pouvant représenter des matériaux organiques à faible gap.

Les travaux que nous avons donc développés au cours de ces années de thèse, se divisent en trois volets :

- Volet 1 : introduit deux parties, la première est consacrée à une étude structurale et électronique sur les oligopyrroles (nPy) et les oligopyrroles substitués. En deuxième partie, nous avons abordé l'étude électronique et photovoltaïque de nouveaux composés chromophores à base de 2-styryl-5-phenylazo pyrrole pour les cellules solaires à colorants.

- Volet 2 : comprend symétriquement une étude structurale et électronique sur les oligofuranes nFu avec le Polyfurane PFu, complétée par une analyse spectroscopique sur ce polymère.

- Volet 3 : comprend une caractérisation spectroscopique et diélectrique d'un nouveau copolymère à base du PEDOT et du PVK,

Le premier chapitre concerne l'étude bibliographique et les généralités des composés π -conjugués, où nous avons commencé par un rappel sur les caractéristiques des matériaux π -conjugués lors du dopage et du transport de charge. Nous avons consacré une partie pour les applications les plus reconnues de cette famille de composés organiques et spécifiquement leur utilisation dans les systèmes solaires.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté en premier temps les concepts de base de la méthode DFT utilisée pour effectuer les calculs théoriques. Nous avons présenté également le principe ainsi que les dispositifs expérimentaux, des techniques spectroscopiques et diélectriques permettant de caractériser nos polymères.

Le troisième chapitre développe l'étude structurale et électronique sur des composés pyrroliques en utilisant la méthode (DFT). Nous avons d'abord effectué une comparaison

des résultats obtenus pour les différents oligopyrroles (du monomère au seximère), ce qui nous a permis de découvrir l'effet du prolongement de la chaîne ainsi que du dopage sur la structure et sur les propriétés. Alors, nous avons observé dans les structures dopées que la contribution quinoidique apparaît fortement, et que l'augmentation de la taille conduit à une diminution de gap et une stabilité élevée. De plus, l'investigation effectuée sur les dérivés substitués sur les sites 3 et 4 du cycle pyrrolique permet de suggérer que la substitution alkyloxy avec celle alkylsulfo conduit à une stabilisation des niveaux l'HOMO et LUMO, et réduit l'énergie de gap. la substitution aussi a influencé l'absorption, d'où un décalage rouge est observé dans le sens XCH_3 , $X(CH_2)X$ et $X(CH_2)_2X$. En gros, on peut dire que la molécule 6PyO(CH₂)₂O, ayant une géométrie quasi-planaire, offre des propriétés excellentes par rapport au reste des oligopyrroles étudiés (distances intercycliques minimales, gap réduit, absorption maximale, O.S élevée).

Comme application dans les cellules solaires à colorants, nous avons alors mis au point trois nouveaux chromophores à base du pyrrole. D'après les résultats obtenus, nous avons pu prouver que les propriétés électroniques et optiques ont été influencées par la substitution et plus précisément du pouvoir accepteur de l'acide substitué. Nos résultats indiquent aussi que les composés soulignés constituent de bons candidats pour les cellules solaires organiques puisqu'ils présentent un caractère à petit gap (1,48-1,67 eV), une absorption couvrant une grande partie du spectre visible ($\lambda_{abs\ max} \sim 600\text{nm}$), les valeurs de LHE entre 0.76 et 0.94, en plus de V_{oc} qui dépasse 750 mV.

Avec le même objectif que les oligopyrroles, nous avons examiné les oligofuranes (nFu) dans le chapitre quatre. La détermination des caractéristiques géométriques et optoélectroniques des composés (nFu) a permis de prédire les effets pouvant améliorer les propriétés optoélectroniques. Nous avons souligné deux aspects structuraux, permettant d'étendre le phénomène de conjugaison des électrons π , et qui sont très importants pour la conduction: la forme quinoidique et la planéarité. Nous avons constaté aussi qu'au fur et à mesure que la taille d'oligomère augmente, les valeurs des paramètres optoélectroniques deviennent optimales (diminution de Gap, effet bathochromique de la longueur d'absorption maximale). Afin d'avoir les propriétés correspondantes au polyfurane, nous avons mené une régression linéaire sur les grandeurs obtenues (HOMO, LUMO, Gap, E_{ox}) des différents (nFu) en fonction de l'inverse du nombre de monomère ($1/n$). Les valeurs prédites théoriquement pour le polyfurane sont en grand accord avec les données expérimentales.

Ce chapitre est aussi consacré à montrer les résultats d'une étude expérimentale effectuée sur le Polyfurane et le nouveau copolymère PEDOT-PVK. Nous avons donc présenté les données procurées d'analyse spectroscopique faites sur les deux composés (IR, Raman, MEB). En fait, cela nous a permis de réaliser une identification spécifique sans destruction des polymères. D'après l'étude qualitative des spectres (Raman et IR) obtenus, nous avons pu caractériser les différents groupes chimiques, qui peuvent être présents dans le matériau analysé, via les bandes de vibrations caractéristiques des principales fonctions rencontrées.

Comme 3^{ème} approche, nous avons fait une caractérisation diélectrique du copolymère PEDOT-PVK. Le suivi en température des paramètres diélectriques, montre des valeurs croissantes du facteur de pertes ϵ'' avec la température. En outre, la variation en échelle logarithmique de ϵ'' dans le domaine fréquentiel permet d'observer une diminution avec la fréquence croissante représentant une réponse de type Debye. En hautes fréquences, nous avons remarqué que ϵ' tend vers une valeur constante ϵ_∞ . Nous avons aussi validé l'équation d'Arrhenius puisque la variation de $\ln(\sigma)$ en fonction de l'inverse de la température absolue $1/T$ possède une allure relativement linéaire. De plus, La conductivité absolue à fréquence nulle est $\sigma_{DC} \approx 1.37 \cdot 10^{-4}$ S/m et augmente rapidement pour des fréquences élevées jusqu'à $2.42 \cdot 10^{-3}$ S/m pour $f = 2$ MHz. Le PEDOT-PVK présente une énergie d'activation qui varie entre 0.17 et 0.27 eV pour une gamme de fréquence de 50 Hz jusqu'à 2 MHz. en générale, les résultats obtenus sont en accord avec ceux reportés pour d'autres polymères semi-conducteurs en littératures.

Finalement, l'utilisation de matériaux π - conjugués dans le domaine photovoltaïque ouvre de nombreuses perspectives. D'autres structures moléculaires pourraient également être élaborées et étudiées dans l'objectif d'optimiser les propriétés spécifiques de ce type de matériaux, et améliorer les rendements, pour enrichir et pousser une nouvelle technologie encore jeune basée sur des composés organiques aisément accessibles.