

Université de Montréal

**Étude de dépendance des dynamiques de Polarons avec microstructures des  
semi-conducteurs polymériques**

par  
Carine Berteli Cardoso

Département de Physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

Août, 2013

© Carine Berteli Cardoso, 2013.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Étude de dépendance des dynamiques de Polarons avec microstructures des  
semi-conducteurs polymériques**

présenté par:

Carine Berteli Cardoso

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Sjoerd Roorda,	président-rapporteur
Carlos Silva,	directeur de recherche
Andrea Bianchi,	membre du jury

Mémoire accepté le: .....

## RÉSUMÉ

Cet ouvrage présente une étude portant sur le polymère P3EHT (poly(3-(20-ethyl)hexylthiophène)). Parmi les nombreuses caractéristiques de la dynamique des polarons pouvant être étudiées, seules celles liées aux changements de morphologie le seront dans ce travail. De plus, la vérification du modèle HJ permet d'expliquer la photophysique des polymères conjugués, grâce à l'étude des spectres de photoluminescence.

L'étude de la dynamique des polarons à travers l'absorption photo-induite en fonction de la fréquence a permis de trouver les durées de vie pour un même échantillon avec des morphologies différentes.

Les résultats ont démontré que la morphologie est non seulement fondamentale pour l'étude des polarons, mais consiste aussi en une caractéristique essentielle pour comprendre le nouveau modèle HJ.

**Mots clés: semi-conducteur organique, P3EHT, polarons, morphologie, modèle HJ.**

## ABSTRACT

This work presents a study of the polymer P3EHT (poly (3 - (20-ethyl) hexyl-thiophene)). Among the many features of the dynamics of polarons that could be studied further, we chose those related to changes in morphology. In addition, the verification of the model HJ can explain the photophysics of conjugated polymers, through the study of photoluminescence spectra.

The study of the dynamics of polarons through photoinduced absorption as a function of frequency allowed us to find the lifetimes of our sample with different morphologies.

Our results demonstrate that the morphology is not only to the study of polarons, but is also an essential feature to understand the new model HJ.

**Keywords : organic semiconductor, P3EHT, quenching, polarons, morphology, HJ model.**

À mes parents qui sont mes héros et à Gui, Bia et Eric

## REMERCIEMENTS

Je tiens, dans un premier temps, à remercier le bon Dieu de m'avoir donné la force, la sérénité et le courage de poursuivre mes études à l'étranger ainsi que de m'avoir donné la chance de connaître des gens si gentils qu'ils ont fait de cette aventure une expérience inoubliable.

Je remercie également l'amour inconditionnel de mon père, ma mère, mon frère et ma sœur. Vous avez toujours été auprès de moi en dépit des milliers de kilomètres qui nous séparaient. En plus d'être les grands responsables de ce que je suis, vous êtes une source constante d'inspiration.

*Muchísimas gracias* à Carlos ! La liste de remerciements est longue et tu le sais bien. Je te remercie principalement pour la confiance que tu m'as faite. Tu sais être à la fois exigeant et compréhensif. De plus, le fait que tu sois un passionné de soccer fait de toi un meilleur directeur encore !

Je ne sais par où commencer pour remercier les gens de mon bureau, A-428 (*c'est sick!*). J'ai tellement de beaux souvenirs, je me sentais chez moi ! Je commence par Francis : Merci beaucoup pour *make sure* que j'allais bien travailler, pour ton aide, tes explications et suggestions. Benoit : Toujours disponible pour m'aider, jamais de problème avec toi ! Olivier, toi aussi, tu étais toujours disponible.

Bien plus que l'aide technique, je dois vous remercier pour les innombrables moments de joie dû aux blagues et au show que Francis, Benoit et Guillaume savent si bien faire. Quand j'y pense, je me mets à rire toute seule («*estou recarregando*»). Évidemment, on a travaillé fort dans ce bureau, mais grâce à ces moments, j'ai pu récupérer les forces pour continuer.

Dans ce bureau, j'ai aussi lié de belles amitiés. Un merci tout spécial à Fei, qui est déjà en Chine, pour ta disponibilité totale pour me venir en aide et pour savoir m'encourager dans n'importe quelle situation. Même de la Chine, tu continues à bien le faire ! Ton sourire rend la vie bien plus belle. Il me manque les mots pour remercier Guillaume. Entre autres, merci beaucoup pour m'avoir aidée à être plus rationnelle et m'avoir encouragée dans les moments de panique avant mes examens. J'ai appris beaucoup de toi,

par exemple, par ta capacité d'écoute et ta force pour surmonter les problèmes. Un gros merci M. Loyal, jusqu'à la fin de ma maîtrise j'ai pu compter avec toi !

T-Hawk avec qui j'ai eu formation sur le thé, le fromage, la musique classique et bien sûr, sur mon sujet préféré : la bière. J'ai appris avec ce monsieur que le froid n'existe pas et qu'on porte le bermudas même à  $-30^{\circ}\text{C}$ . Françoise aussi, toujours disponible pour nous aider et pour donner des conseils appris de ton expérience académique. Tout cela en plus de dégager une tranquillité très bienvenue dans le monde de la physique expérimentale, où les choses ne fonctionnent pas du premier coup.

Les derniers arrivés au bureau, mais non les moindres : Laura, ma DJ préférée comme je t'avais déjà dit ! Je ne vais jamais oublier les fois où l'on a dansé dans le bureau (dans nos pauses, évidemment). Pascal, un gars vraiment sympathique : il rit de toutes nos blagues, il réussit à faire un millions de choses à la fois, à envoyer une tonne de courriels et à être présent à toutes *les parties* et activités. Et le dernier de ce bureau qui est déjà parti, mais que je dois aussi remercier pour sa patience pour m'avoir aidé au début de ma maîtrise : Maciej.

Ensuite, je vais remercier Eli pour les bons moments qu'on passé au labo de PIA et pour sa disponibilité pour résoudre mes problèmes techniques. La grande Eleonora, pour qui j'ai beaucoup d'admiration pour tout ce qu'elle a fait à l'installation du Pharos lab, mais aussi parce qu'elle est une personne sur qui on peut toujours compter. Merci beaucoup Bruno pour sa joie, sa générosité et pour être le maître de Latex !

Jacqueline, avec qui je peux parler pendant des heures (ce que je vais continuer à faire par skype). Merci beaucoup pour ta gentillesse et ton amitié, c'est un grand plaisir de t'avoir connu.

Je m'excuse d'avoir donné tellement de travail à cette merveilleuse équipe : Louis, Anne et Lynda. Merci de m'avoir aidée avec toutes mes complications de papiers et pour avoir été si aimables envers moi.

Ce travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes. Qu'elles me pardonnent si je les oublie ici. Robert, le magicien de l'électronique : tout ce qu'il touche fonctionne ! Merci également à Richard Leonelli et Richard Martel pour m'avoir permis d'utiliser le matériel de leurs laboratoires. Merci aussi à François pour ta précieuse aide,

à Victor Ho, pour ta collaboration pour me faire parvenir le polymère (P3EHT). Merci beaucoup Colin pour dégager tant de bonté. C'était toujours un plaisir de te parler.

À Montréal, j'ai eu une famille adoptive à qui je ne sais comment dire merci. Nadia et Marco, vous étiez sans doute une bonne partie de bon bonheur ici ! J'ai eu aussi un frère adoptif, Reza, à qui je suis reconnaissante pour tous les encouragements.

Je dois remercier mes amies inconditionnelles du Brésil qui ont suivi toutes mes péripéties de très près et qui ont été toujours là pour moi : Aline, Paty, Gi et Ju. Comment vivre sans vous ?

Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour Irina, Mylène, Josi, Mari et Cass. Vos messages, appels et temps passés ensemble m'ont encouragés et donnés plus d'énergie pour continuer. Vous êtes superbes !

Un immense merci à Jeanne et à Laurie, mes très chères amies, pour tout ce que vous avez fait pour moi, votre générosité m'a toujours impressionnée !

Mes dernières pensées vont pour Dri et Fê, pour votre support dans mes derniers moments de rédaction ! Enfin, merci à tous ceux qui m'ont rendu la vie plus difficile, parce qu'ils m'ont donné la possibilité de devenir plus forte. Merci infiniment à tous ceux qui m'ont fait tant sourire et qui m'ont montré que la vie est belle !



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>DÉDICACE</b> . . . . .	<b>v</b>
<b>REMERCIEMENTS</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>Liste des figures</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>Liste des annexes</b> . . . . .	<b>xvii</b>
<b>INTRODUCTION</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : LA PHOTOPHYSIQUE DES POLYMÈRES</b> . . . . .	<b>3</b>
1.1 Les caractéristiques des polymères conjugués . . . . .	4
1.2 La photophysique des polymères . . . . .	8
1.2.1 Principe Franck-Condon . . . . .	9
1.3 Les agrégats H et J et les espèces photogénérées . . . . .	15
1.3.1 Agrégats H et agrégats J . . . . .	15
1.3.2 Les excitons . . . . .	17
1.3.3 Les polarons . . . . .	19
1.3.4 Modèle HJ . . . . .	20
<b>CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES</b> . . . . .	<b>27</b>
2.1 Le <i>quenching</i> et la préparation des échantillons . . . . .	27
2.2 L'absorption . . . . .	29
2.3 La photoluminescence . . . . .	29
2.4 L'absorption photo-induite en quasi équilibre (PIA) . . . . .	31

	x
2.4.1 PIA avec double modulation . . . . .	32
2.4.2 PIA avec modulation simples . . . . .	34
<b>CHAPITRE 3 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX . . . . .</b>	<b>37</b>
3.1 Le spectre de l'absorption . . . . .	37
3.2 Les spectres de photoluminescence (PL) . . . . .	43
3.3 L'étude de polarons à travers l'absorption photo-induite . . . . .	51
<b>CONCLUSION . . . . .</b>	<b>60</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>63</b>
I.1 Interaction matière-lumière . . . . .	xviii
I.2 L'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	xxiii

## LISTE DES FIGURES

1.1	Système conjugué $\pi$ avec chevauchement des orbitales $p_z$ [19]. . .	4
1.2	Représentation des liaisons de polymères conjugués. Les orbitales hybrides $sp_2$ sont affichées en gris, et les orbitales $p_z$ non hybridées en blanc. Les électrons sont représentés par des points. Les deux orbitales hybrides $sp_2$ mince sur le côté s'étendent dans et hors du plan du papier [21]. . . . .	5
1.3	Schéma de la chaîne d'un polymère conjugué qui se comporte comme un semi-conducteur avec énergie de gap ( $\pi$ - $\pi^*$ ), la bande de Valence ( $\pi$ -HOMO) et la bande conduction ( $\pi^*$ - LUMO). . . .	6
1.4	Représentation des régions amorphes (en noir) et cristallines (en bleu) d'un polymère [23]. . . . .	6
1.5	Représentation de la morphologie du polymère P3HT. À gauche, il y a un polymère avec la plus petite masse moléculaire (7.3kDa) et avec une structure semi-cristalline plus homogène que celle de masse moléculaire 18.8.kDa (à droite). À cette dernière, les régions amorphes sont prédominantes [24]. . . . .	7
1.6	Représentation de la longueur de conjugaison (L). La densité de probabilité électronique est représentée par le nuage ovale gris au-dessus et au-dessous de la chaîne polymère. Elles sont limitées au sein d'une longueur de conjugaison du polymère [27]. . . . .	8
1.7	Représentation de la morphologie selon le changement de masse moléculaire. À hautes masses moléculaires, il y a une alternance entre régions cristallines (en noir) et amorphes (en rouge), ce qui engendre une réduction de longueurs de conjugaison. (Adapté de [32]). . . . .	8
1.8	À droite c'est la représentation du poly(3-hexylthiophene) - PEHT et à gauche, celle du poly[(3-hexylthiophene) - P3EHT. . . . .	9

1.9	Diagrammes qui représentent le Principe Franck-Condon «classique» (à gauche) et «quantique» (à droite). Les droites verticales sont les transitions électroniques. On observe que le spectre d'absorption est le chevauchement des états vibrationnels des deux états (fondamental aux excités) [47]. . . . .	10
1.10	Représentation du Principe Frank-Condon pour des différentes distances internucléaires (partie supérieure). Ainsi que la comparaison les spectres d'absorption à haute et basse température (partie inférieure)[56]. . . . .	12
1.11	Représentation des transitions verticales d'un couplage vibronique dans une molécule diatomique dû au Principe Condon. L'énergie de réorganisation ( $E_{rel}$ ). $\Delta Q$ est le facteur de Huang-Rhys [47]. . .	14
1.12	Diagramme d'énergie d'exciton pour le couplage excitonique $J$ du plus proche voisin. Représentation des transitions vibroniques permises pour les agrégats H et les agrégats J. $W$ est est largeur de bande de l'exciton et $\epsilon_0$ est l'énergie d'excitation $S_0 - S_1$ [68]. . .	17
1.13	Représentation de la formation d'un exciton [70]. . . . .	18
1.14	Types des excitons. À gauche, l'exciton de Frenkel présente dans des matériaux organiques. À gauche, l'exciton de Wannier-Mott délocalisé au sein d'un réseau inorganique [75]. . . . .	19
1.15	Représentation de la formation d'un polaron [78]. . . . .	20
1.16	Modèle pour représenter les polarons localisés ainsi que les transitions optiques $P_1$ et $P_2$ . (a) Représentation du polaron selon le couplage électron-phonon (b) Représentation selon orbitale moléculaire [81]. . . . .	21

1.17	Représentation des agrégats H, J et HJ selon leur couplage électronique et disposition spatiale dans la partie supérieure. Dans la partie centrale est représentée l'énergie de dispersion $E(k)$ qui représente la plus basse énergie de la bande vibronique de chaque agrégat (la bande supérieure a été supprimée pour plus de clarté). Les flèches indiquent les émissions permises depuis l'état de plus basse énergie d'exciton, à $T=0K$ [67]. . . . .	23
1.18	Représentation des agrégats H et J selon leur changement de morphologie [67]. . . . .	24
1.19	Représentation du modèle HJ dans une chaîne de polymère P3HT. Selon le modèle des agrégats HJ, les excitons sont libre d'aller dans les inter et intra-chaînes [57]. Il représente aussi l'empilement par interaction $\pi$ résultant de l'auto organisation du polymère, formant alors une structure lamellaire composée par des feuilles bidimensionnelles créées par des interactions fortes entre les chaînes conjuguées [98]. . . . .	26
2.1	À droite, est l'échantillon P3EHT cristallin et à gauche c'est l'échantillon P3EHT amorphe. . . . .	28
2.2	Montage de l'expérience de photoluminescence. . . . .	30
2.3	Schéma des niveaux d'énergie représentant les transitions optiques permises de polarons localisés intra-chaîne (P) et polarons délocalisés inter-chaînes (DP). La figure 2.3a représente le polaron dans une seule chaîne et la figure 2.3b, le polaron en lamelles 2-D, $2\Delta$ est un espace sous-bande [103] et [104]. . . . .	35
2.4	Double modulation pompe-sonde (PIA). Le laser utilisé dans cette expérience était à 532 nm au lieu de 405 nm. Pour mesurer la photoluminescence (PL) on utilise seulement la pompe [102]. . . . .	36

3.1	Diagramme de Joblonski représentant l'absorption de la photoluminescence. Les transitions vibroniques $A_{0-0}$ , et $A_{0-1}$ de l'absorption et toutes les transitions 0-0, 0-1 et 0-2 de la photoluminescence sont représentées dans les figures 3.2, 3.4 et 3.5. Adapté de [107]. . . . .	38
3.2	Spectres d'absorption de l'échantillon de P3EHT cristallin (en pointillé) et amorphe (ligne pleine). Décalage vers le rouge observé dans le cristallin par rapport à ce qui est devenu amorphe. Les films minces ont été faits de <i>spin-coating</i> 10 mg de polymère par 1 ml de chloroforme à 1500 rpm pour 60s sur un substrat de verre. . . .	41
3.3	Représentation des chaînes pliantes, leur présence est fondamentale dans la formation des régions cristallines [11]. . . . .	42
3.4	Photoluminescence dépendante de la température pour le polymère P3EHT cristallin. Ces spectres ont été normalisés par rapport à la transition vibronique 0-1. Excitation laser à 532 nm, 50mW. Les températures sont représentées par différentes couleurs. . . . .	44
3.5	Photoluminescence dépendant de la température pour le polymère P3EHT à l'état amorphe. Ces spectres ont été normalisés par rapport à la transition vibronique 0-1. Excitation à 332nm, 50mW. Les températures sont représentées par des couleurs différentes. . .	45
3.6	Comparaison pour la photoluminescence dépendant de la température pour le polymère P3EHT à l'état cristallin et amorphe. Il y a un décalage vers le bleu pour le P3EHT à l'état cristallin par rapport à celui qui est dans l'état amorphe. La gamme de température choisie pour ce graphique est composée par les extrêmes 10 K et 290 K ainsi que pour une température moyenne entre ces deux extrêmes (150 K). . . . .	47

- 3.7 Rapport entre les transitions 0-0/0-1 et 0-2/0-1 pour le polymère P3EHT cristallin (en rouge) et amorphe (en bleu). Ces transitions sont présentées dans les spectres de PL (figures 3.4 et 3.5). Les résultats expérimentaux possèdent son incertitude ( $\pm 5\%$ ) représentée seulement pour le rapport entre les transitions vibroniques, car pour la température elle était négligeable. . . . . 48
- 3.8 Pour l'échantillon P3EHT cristallin (en vert), l'absorption photo-induite a un pic à environ 1.18 eV, qui représente une transition de polarons (TP). PIA spectre pour P3EHT amorphe (en violet) avec une TP à 1.36 eV. Un agrandissement de la région de TP est présenté dans la partie supérieure centrale. Ces échantillons étaient à  $T = 10$  K, excités à 2.33 eV. Le signal négatif à partir de 1.93 eV est attribué au photoblanchiment. . . . . 52
- 3.9 Diagramme de niveau d'énergie pour une transition de polaron et pour l'exciton singulet. La lettre g signifie qu'il y a une transition paire et une transition impaire.  $P_3$  est une parité qui n'est pas permise et  $X_1$  représente un faible chevauchement des intégrales. (Adapté de [75]). . . . . 54
- 3.10 Modulation en fréquence pour le signal de PIA de PE3HT cristallin (en rose) et PE3HT amorphe (en bleu). L'échantillon PE3HT cristallin présente les polarons à 1050 nm et une durée de vie moyenne de 33  $\mu s$ . Ainsi que l'échantillon PE3HT amorphe avec la présence de polarons, à 950 nm et une durée de vie moyenne de 293  $\mu s$ . Température : 10 K. Excités à 2.33 eV. . . . . 57

- 3.11 L'absorption photo-induite en fonction de la puissance du polymère P3EHT, excité à 2.3 eV et à 10 K. La partie de droite (en vert) illustre l'absorption de l'échantillon cristallin à 1050 nm et à gauche (en magenta), celle de l'échantillon amorphe à 950 nm. Les droites en noir sont un repère visuel pour pouvoir identifier la recombinaison monomoléculaire ( $k \approx 1$ , pour les points verts) et bimoléculaire ( $k \approx 0.5$ , pour les points roses) dans une échelle logarithmique. Les résultats expérimentaux possèdent son incertitude représentée seulement pour les valeurs des abscisses (l'intensité). Elle provient des imprécisions de mesures de l'intensité de la puissance. . . . . 59
- II.1 Représentation du diagramme de Jablonski pour les transitions électroniques dans les polymères conjugués. Les états singulets ( $S_0$  à  $S_1$ ) et les triplets ( $T_1$  à  $T_n$ ) sont représentés à la verticale. L'absorption (1), la fluorescence (2), le croisement inter-système (4), la phosphorescence (6), transitions non radiatives (3 et 5), et l'absorption photo-induite (7) sont présentés par des flèches [19]. xxvi
- III.1 Représentation de différents couplages résultant du processus de polymérisation. Pour optimiser la capacité d'absorption et le transfert de charges d'un polymère, il doit être le plus régio-régulier possible. L'avantage du pourcentage élevé de régio-régulier tête-à-queue (HT), c'est qu'il entraîne un plus grand domaine des lamelles microcristallines, avec une auto organisation du polymère par de l'empilement par interaction  $\pi$  [61]. . . . . xxix



## LISTE DES ANNEXES

<b>Annexe I :</b>	<b>Interaction matière-lumière et les détails des calculs du facteur Franck-Condon . . . . .</b>	<b>xviii</b>
<b>Annexe II :</b>	<b>Le diagramme de Jablonski . . . . .</b>	<b>xxv</b>
<b>Annexe III :</b>	<b>La famille de Polythiophènes (P3AT) . . . . .</b>	<b>xxviii</b>

## INTRODUCTION

De nos jours, la consommation d'énergie est un enjeu important. Trouver de nouvelles solutions pour produire de l'énergie sera toujours un sujet important et nécessaire dans le domaine de la recherche. Pourquoi ne pas, alors, investir dans la recherche portant sur l'utilisation d'une ressource illimitée d'énergie dans l'univers : le soleil. Les cellules photovoltaïques, élaborées à l'aide de matériaux organiques, constituent une alternative prometteuse et fournissent de nombreux avantages par rapport aux matériaux inorganiques. Pensons, par exemple à leur flexibilité, facilité de production, ainsi que la possibilité technologique d'impression jet d'encre photovoltaïque [1].

Dans une cellule photovoltaïque faite de matériaux organiques, la lumière est absorbée par le donneur (matériau accepteur d'électrons) qui mène à un état excité puis à une séparation de charges par le transport d'un électron du donneur aux accepteurs. Les porteurs de charges positives sont des semi-conducteurs organiques de type p. Les porteurs de charges négatives, pour leur part, sont des semi-conducteurs organiques de type n. Par la suite, les charges photogénérées (excitons, polarons) migrent dans des directions opposées vers la cathode et l'anode et génèrent un courant électrique. Ce mémoire se concentre sur l'étude des donneurs uniquement, soit plus précisément le polymère P3EHT (poly(3-(20-ethyl)hexyl-thiophene)).

Néanmoins, l'efficacité des matériaux organiques est encore inférieure (8%) [2] à celle des cellules inorganiques. Le silicium, par exemple, a une efficacité variant entre 15% et 25%, selon le Laboratoire national des énergies renouvelables [3]. Parmi les nombreux facteurs qui influencent l'efficacité d'un polymère conjugué, on peut retenir trois éléments : la polymérisation, le solvant et le poids moléculaire [4].

Du point de vue de la physique, c'est le poids moléculaire qui retient le plus d'attention. Il est connu que le poids moléculaire influence de façon directe la morphologie du polymère. Par exemple, si le poids moléculaire est faible, il y a une formation de petits cristaux isolés et empilement par interaction  $\pi$ . À poids moléculaire élevé, la majorité de notre polymère ressemble à un spaghetti avec quelques régions cristallines [5]. Quant à l'échelle moléculaire, on s'intéresse particulièrement à la morphologie qui influence

les espèces photogénérées (particules ou quasi-particules qui sont générées grâce à l'absorption d'un photon, i.e. excitons, polarons).

Ce qui est intéressant par rapport au polymère choisi est qu'il présente des propriétés électroniques semblables au poly (3-hexylthiophene) (P3HT) [6]. Ce dernier est connu comme étant le meilleur semi-conducteur organique (donneur) à ce jour [7, 8]. De plus, la température de fusion et la transition de cristal liquide du P3EHT est inférieure à celle du P3HT [6]. Enfin, il permet d'étudier l'impact de la morphologie sur les propriétés optoélectroniques des polymères conjugués.

Un des objectifs de notre recherche est de pouvoir étudier les différences entre différentes morphologies du même échantillon. Pour atteindre notre but, une technique permettant de changer la morphologie a été utilisée et sera illustrée au chapitre 2.

L'étude de la dynamique de polarons (quasi-particule dont il sera question plus en détails dans ce mémoire) dans les matériaux organiques est importante car cela permet de comprendre les phénomènes de transport et induit la conductivité dans les semi-conducteurs organiques.

Les techniques de spectroscopies optiques comme la photoluminescence et l'absorption photo-induite ont été utilisées pour investiguer les signatures optiques de polarons [9]. L'absorption photo-induite en fonction de la fréquence de modulation, et l'enregistrement de la variation de transmission à la position de la transition, où a été observé des polarons, rends possible la détermination de la durée de vie des polarons dans les différentes morphologies des échantillons étudiés [10].

Ce mémoire est organisé de la façon suivante : Le premier chapitre concerne la photophysique, théorie essentielle pour comprendre nos données expérimentales. De plus, on y retrouve une brève introduction sur les polymères ainsi que des informations du point de vue physique et chimique. Ensuite, au chapitre 2, il y a une description de la méthode expérimentale utilisée. Enfin, les résultats seront présentés au chapitre 3, dans lequel on discutera des données rendant possible la compréhension des dynamiques de polarons.

## CHAPITRE 1

### LA PHOTOPHYSIQUE DES POLYMÈRES

Les polymères conjugués ont des caractéristiques physiques et chimiques qui les sont propres. Afin de mieux comprendre le polymère P3EHT, il faut appréhender les particularités des semi-conducteurs organiques. Par exemple, le changement de la masse moléculaire dû aux changements de morphologie joue un rôle dans les propriétés électriques [5]. Dans ce mémoire, l'un des buts est de saisir comment les changements de morphologie originent des changements de masses moléculaires, et ces changements impliquent des changements optoélectriques des polymères conjugués. Afin d'interpréter ces changements, il faut étudier la photophysique des polymères.

Selon plusieurs recherches dans le domaine de la matière condensée organique, il s'est avéré que les propriétés optoélectroniques macromoléculaires ont une dépendance directe avec la microstructure des polymères conjugués [11]. La principale difficulté réside à la complexité de l'étude des microstructures [1, 12–15], car il y a à la fois présence de domaines cristallins et amorphes. L'étude de la structure et de la dynamique (réorientations moléculaires) représente la base pour la compréhension de processus moléculaires des polymères conjugués, ainsi que sa corrélation avec ses propriétés macroscopiques [16]. Par exemple, la recherche de la dynamique dans les polymère P3EHT cristallin et amorphe, et les espèces photogénérées, comme les polarons, est le but de ce mémoire. Cela été possible grâce aux mesures spectroscopiques dans le continue.

L'aspect d'intéressant de cette recherche est fondé sur l'étude d'un même polymère qui a subit un changement de morphologie. Alors, deux échantillons de P3EHT sont l'objet de cette étude. L'un était dans son état original après avoir été préparé par la méthode *spin-coating*. Ce dernier, est identifié comme P3EHT cristallin, car il présente de caractéristique spectrale similaire à celui du semi-cristallin P3HT [17]. L'autre échantillon a subi le processus de trempe (tous les détails sont expliqués au chapitre 2). Grâce à cette technique, il a été possible de changer la morphologie de l'échantillon. En conséquence, il sera nommé P3EHT amorphe. La base théorique de ce mémoire sera présenté,

pour comprendre la nature et la dynamique des charges formées après avoir été excitées dans des polymères conjugués avec différentes morphologies.

### 1.1 Les caractéristiques des polymères conjugués

Les polymères sont des macromolécules formées par une série de monomères (unité qui se répète avec la même structure) réunis par des liaisons covalentes. Il existe aussi de petites macromolécules qui unissent deux monomères nommées oligomères. Les polymères conjugués ont révolutionné le domaine de la matière condensée. Précédemment, ils étaient classifiés comme des isolants. Ils sont aujourd'hui reconnus comme des semi-conducteurs (illustré par le schéma de la figure 1.3). Cette découverte a été faite par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa qui ont constaté les premiers, en 1977, la semi conductivité du polymère polyacétylène dopé. Cela leur a d'ailleurs valu un prix Nobel en chimie en 2000 [18]. Les polymères conjugués sont composés de carbones hybridés. Un exemple de cette hybridation est illustré à la figure 1.1.

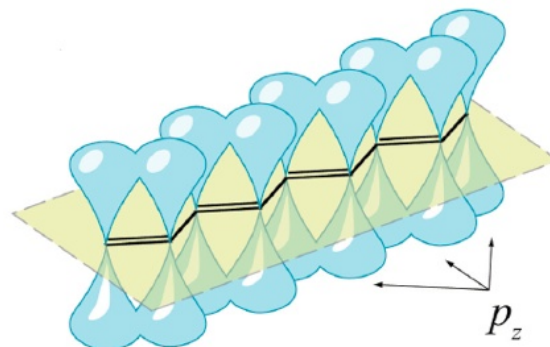


Figure 1.1 – Système conjugué  $\pi$  avec chevauchement des orbitales  $p_z$  [19].

La liaison forte qui crée le squelette de la molécule provient des liaisons simples (C-C) et doubles (C=C). Le carbone a quatre électrons de valence dont trois sont utilisés par la liaison  $\sigma$  et l'autre est localisé dans l'orbitale  $2p_z$  [20]. Les électrons de chaque carbone vont se chevaucher et former un nuage d'électrons  $\pi$  délocalisés tout le long du polymère. Cette liaison est responsable du déplacement des électrons dans la chaîne

de polymère, lui conférant ainsi les caractéristiques d'un semi-conducteur (voir la figure 1.2).

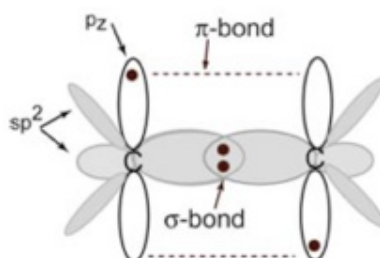


Figure 1.2 – Représentation des liaisons de polymères conjugués. Les orbitales hybrides  $sp_2$  sont affichées en gris, et les orbitales  $p_z$  non hybridées en blanc. Les électrons sont représentés par des points. Les deux orbitales hybrides  $sp_2$  mince sur le côté s'étendent dans et hors du plan du papier [21].

Normalement, la formation de nuage électronique  $\pi$  devrait générer des bons conducteurs et non des semi-conducteurs. Cela a été démystifié par Peierls [22] : les chaînes de polymères se déforment très facilement, ce qui facilite l'interaction électron-réseau (couplage électron-phonon). Une bande interdite est alors créée, expliquant le caractère semi-conducteur plutôt que bon conducteur. Cette bande interdite est représentée à la figure 1.3. Sa valeur est définie par la distance entre l'HOMO et la LUMO et détermine la longueur de conjugaison du polymère. La longueur de conjugaison est le résultat de l'alternance entre les liaisons simples et doubles et du libre déplacement des électrons, tel quel représenté par les figures 1.1 et 1.6.

La déformation de Peierls est originaire d'une délocalisation des électrons  $\pi$  qui n'est pas totale. Elle est due aussi à des défauts structuraux, tels comme le défaut de conjugaison, les plis et les torsions de chaînes alliées à une différence de longueur de liaisons parmi celles qui sont doubles et celles qui sont simples. Il faut dire que le concept *push-pull*, où il y a une alternance dans la chaîne des unités en abondance en électrons et d'autres dépourvu en électrons, favorise aussi la cette déformation.

La morphologie du polymère est un facteur essentiel pour cette recherche. Il est connu que tous les polymères sont constitués par des régions amorphes et cristallines. La



Figure 1.3 – Schéma de la chaîne d'un polymère conjugué qui se comporte comme un semi-conducteur avec énergie de gap ( $\pi$ - $\pi^*$ ), la bande de Valence ( $\pi$ -HOMO) et la bande conduction ( $\pi^*$ -LUMO).

partie où les chaînes de macromolécules n'ont pas d'orientation déterminée est classifiée comme étant amorphe. Évidemment, la partie cristalline est la région organisée, car les chaînes sont plus courtes et donc propices à la formation de structures cristallines (voir la figure 1.4).



Figure 1.4 – Représentation des régions amorphes (en noir) et cristallines (en bleu) d'un polymère [23].

La morphologie des polymères conjugués peut être modifiée par la technique de refroidissement. Par exemple, le refroidissement lent augmentera la région cristalline. Cependant, le changement trop rapide de température (le *quenching*) génèrera des régions amorphes. Le poids moléculaire influence la morphologie des semi-conducteurs organiques moléculaires. Normalement, un bas poids moléculaire implique des chaînes courtes (cristallines) engendrées par la force faible de Van der Waals. Une bonne représentation de ces deux régions est illustrée à la figure 1.4. Grâce à cette particularité,

les couches cristallines peuvent glisser l'une devant l'autre provoquant la rupture de quelques chaînes.

Les chaînes d'attache (*tie chains*) sont présentes parmi les chaînes qui s'emmêlent (*chain entanglement*), c'est-à-dire les régions dites amorphes. À titre d'exemple, la figure 1.5 illustre bien ces concepts.

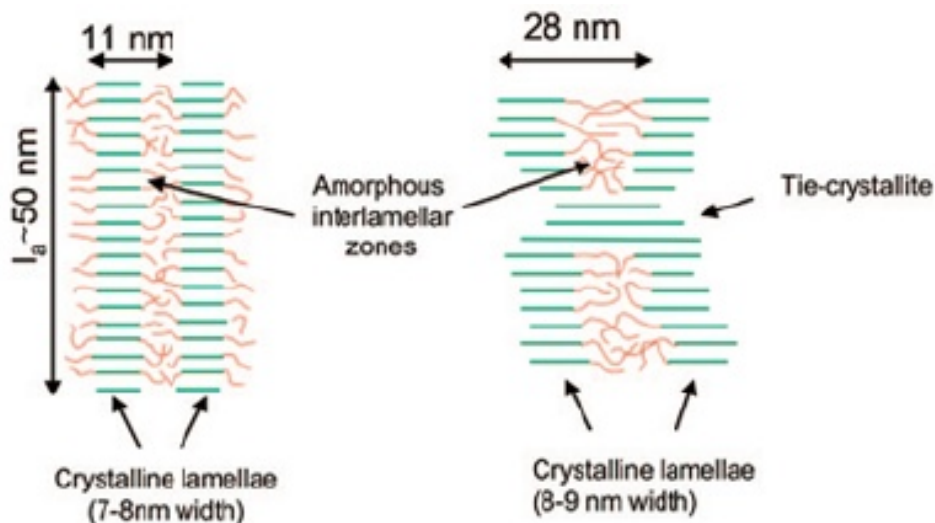


Figure 1.5 – Représentation de la morphologie du polymère P3HT. À gauche, il y a un polymère avec la plus petite masse moléculaire (7.3kDa) et avec une structure semi-cristalline plus homogène que celle de masse moléculaire 18.8.kDa (à droite). À cette dernière, les régions amorphes sont prédominantes [24].

Un concept important à définir lors de l'étude de polymères conjugués c'est la longueur de conjugaison (voir la figure 1.6). Par définition, c'est la longueur de la chaîne lorsque la largeur du système de conjugaison  $\pi$  est suffisamment grande pour que les propriétés optiques et électroniques ne soient plus dépendantes [25, 26].

Avec l'augmentation de la masse moléculaire et donc l'augmentation de la longueur de conjugaison, la structure cristalline du polymère change pour des chaînes qui étaient extrêmement ordonnées pour une structure alternées entre région cristalline et amorphe [28–31]. Cela est illustré dans la figure 1.7.

Les propriétés optico-électriques et la dynamique des polymères conjugués sont corrélés par la conformation des chaînes. Par exemple, le désordre conformationnel dans le



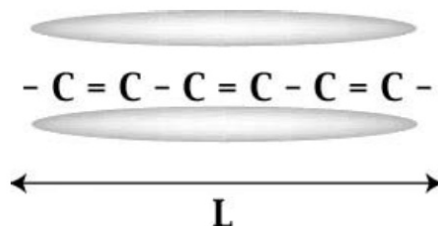


Figure 1.6 – Représentation de la longueur de conjugaison ( $L$ ). La densité de probabilité électronique est représentée par le nuage ovale gris au-dessus et au-dessous de la chaîne polymère. Elles sont limitées au sein d'une longueur de conjugaison du polymère [27].

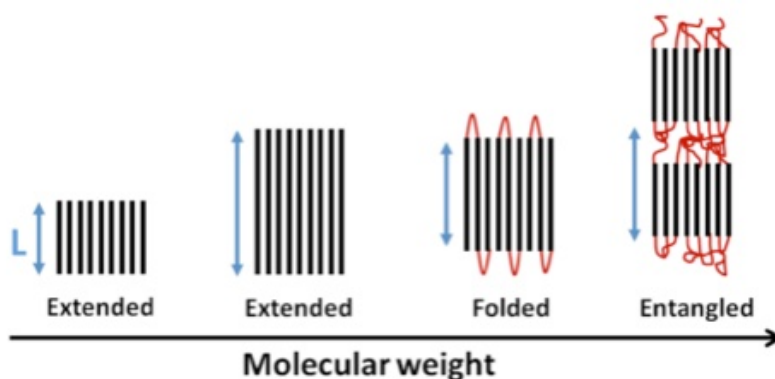


Figure 1.7 – Représentation de la morphologie selon le changement de masse moléculaire. À hautes masses moléculaires, il y a une alternance entre régions cristallines (en noir) et amorphes (en rouge), ce qui engendre une réduction de longueurs de conjugaison. (Adapté de [32]).

squelette du polymère est une des principales caractéristiques pour déterminer les propriétés électroniques du polymère, car c'est là où se forme la conjugaison  $\pi$  [33–41].

## 1.2 La photophysique des polymères

La photophysique est un domaine de la physique qui étudie l'interaction de la lumière avec la matière au niveau moléculaire et explique l'absorption et l'émission de la lumière sur différentes échelles de temps. C'est grâce à l'étude optoélectrique qu'il a été possible de progresser dans l'étude des polymères conjugués et d'interpréter nos

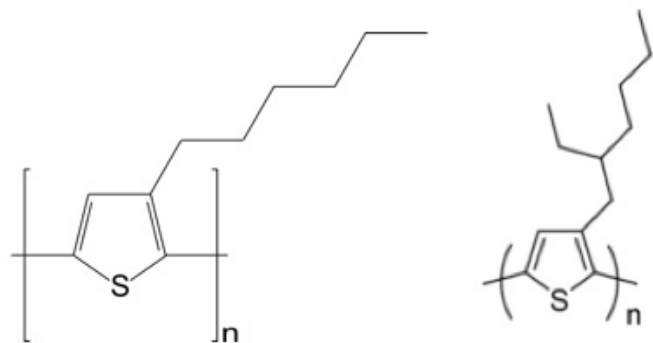


Figure 1.8 – À droite c'est la représentation du poly(3-hexylthiophene) - PEHT et à gauche, celle du poly[(3-hexylthiophene) - P3EHT.

résultats expérimentaux.

### 1.2.1 Principe Franck-Condon

Le principe de Franck-Condon est fondamental pour la compréhension des transitions électroniques des molécules. Tout a commencé lorsque les physiciens James Franck et Hertz reçoivent, en 1925, le Prix Nobel de physique pour la vérification expérimentale de la mécanique quantique. La même année, Franck dévoile un document lors d'une réunion avec la Faraday Society à Londres. Ce document est par la suite envoyé à son élève Hertha Spomer, qui avait reçu une bourse pour étudier à l'Université Berkeley. Elle partage alors les preuves avec Condon qui réussit à démontrer les idées de Franck. Voici comment Condon décrit cette fortune : «Ce travail s'est fait en quelques jours. Un après-midi, Docteur Spomer m'a montré le papier de Franck, et une semaine plus tard, tout le travail quantitatif pour mon papier de 1926 était fait.» [42].

La définition du principe de Franck-Condon donné par IUPAC est intéressante (International Union of Pure and Applied Chemistry) car elle diffère de la façon classique et quantique de l'interpréter : «De manière classique (illustré du côté gauche de la figure 1.9), le principe Franck-Condon est l'approximation stipulant qu'une transition électronique est plus susceptible de se produire sans modifications des positions des noyaux dans l'entité moléculaire et son environnement. L'état résultant est appelé état Franck-

Condon, et la transition prise en compte, une transition verticale (illustré du côté gauche de la figure 1.9).

La formulation quantique de ce principe (illustrée du côté droit de la figure 1.9) est que l'intensité de la transition vibronique est proportionnelle au carré de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états impliqués dans la transition (illustrée du côté droit de la figure 1.15)» [43–46].

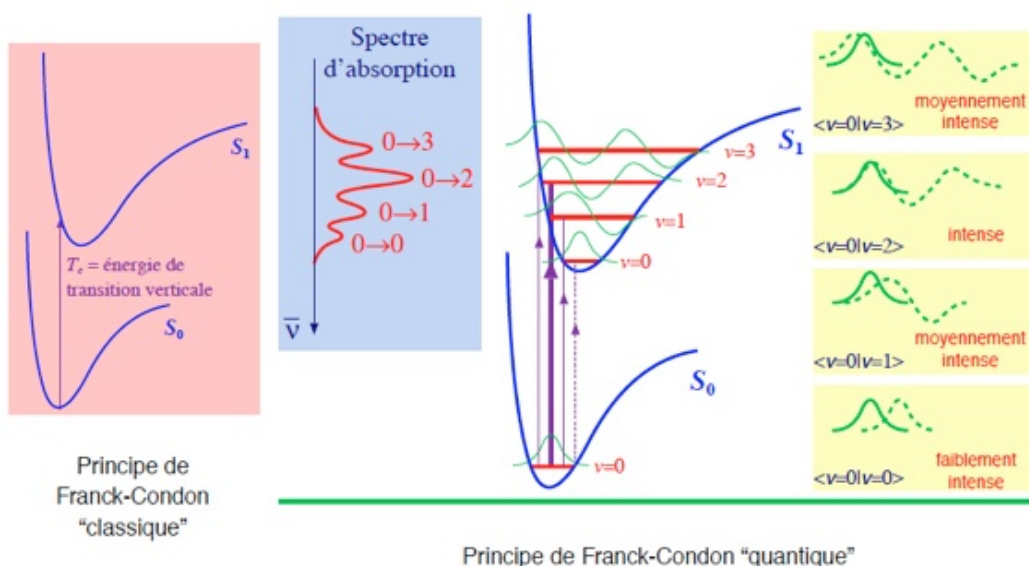


Figure 1.9 – Diagrammes qui représentent le Principe Franck-Condon «classique» (à gauche) et «quantique» (à droite). Les droites verticales sont les transitions électroniques. On observe que le spectre d'absorption est le chevauchement des états vibrationnels des deux états (fondamental aux excités) [47].

Alors, le facteur Frank-Condon (voir l'équation 1.1) donne la probabilité calculée par le carré du chevauchement des fonctions d'onde nucléaire.

$$FC : \left( \int \psi_{vib}^*(R) \psi_{vib}''(R) dR \right)^2 = | \langle \psi_{vib_f} | \psi_{vib_i} \rangle |^2 \quad (1.1)$$

La démonstration du facteur Condon est présentée à l'annexe I.1 (Interaction matière-lumière).

Pour comprendre le spectre d'absorption qui est représenté dans la figure 1.9 et 1.10,

il faut savoir que ce spectre est le résultat d'une somme du facteur Condon calculé aux fréquences dans lesquelles il y a eu des transitions électronique. La forme qui caractérise le spectre d'absorption [48] est l'élargissement formé par les gaussiennes [48–50]. Ceci est le plus commun entre les polymères [51–55]. La transition verticale part du niveau fondamental à l'état électronique excité. Du point de vue de la mécanique quantique, cela est la probabilité du carré du moment de transition dipolaire (MTD), les détails sont à l'annexe I.1.

Les courbes des énergies potentielles qui représentent les états électroniques de la molécule diatomique selon les figures 1.9 et 1.10 ( $S_0$  et  $S_1$ ) sont des potentiels anharmoniques (potentiel de Morse).

Les transitions électroniques ( $S_0$  à  $S_1$ ) sont instantanées par rapport au déplacement des noyaux. À chaque nouvelle configuration électronique d'une molécule due à une excitation, les noyaux se déplacent pour s'organiser et rétablir une nouvelle position d'équilibre. C'est pour cela que les transitions électroniques sont aussi suivies des mouvements vibratoires, voir les courbes vertes (à droite) de la figure 1.9. La loi de Kasha est respectée, car les molécules dans l'état excité vont se désexciter au niveau vibronique plus bas. À la figure 1.10, à gauche, on observe que la distance entre les noyaux est plus petite que celle à droite. Pour visualiser cela, il faut regarder la distance horizontale entre le sommet de la courbe d'absorption de l'état fondamentale ( $S_0$ ), avec le sommet de la courbe à l'état excité ( $S_1$ ). En regardant les énergies potentielles (à gauche) de l'état  $S_0$  et  $S_1$ , principalement le spectre d'absorption où l'on voit qu'à basse température le spectre avec le plus grand pic à 0-0, c'est-à-dire que la transition 0-0 de l'état fondamental et excité est très proche d'être alignée. Le cas contraire est représenté par la figure à droite. La raison pour laquelle il y a des différences entre les spectres à basse et à température ambiante sera expliquée à la section 3.2. Pour tous les processus ci-dessus, on constate que lorsqu'il y a absorption d'un photon d'un état excité (soit  $S_1$  ou  $S_2$ ) par un état vibrationnel qui n'est pas le fondamental, il y a tout de suite une désexcitation non radiative à des états vibrationnels de plus basse énergie jusqu'à l'atteinte de l'état fondamental.

Le spectre de photoluminescence a l'apparence d'une progression (appelée comme la progression de Condon) de transitions entre les différents niveaux, où chacun a sa propre

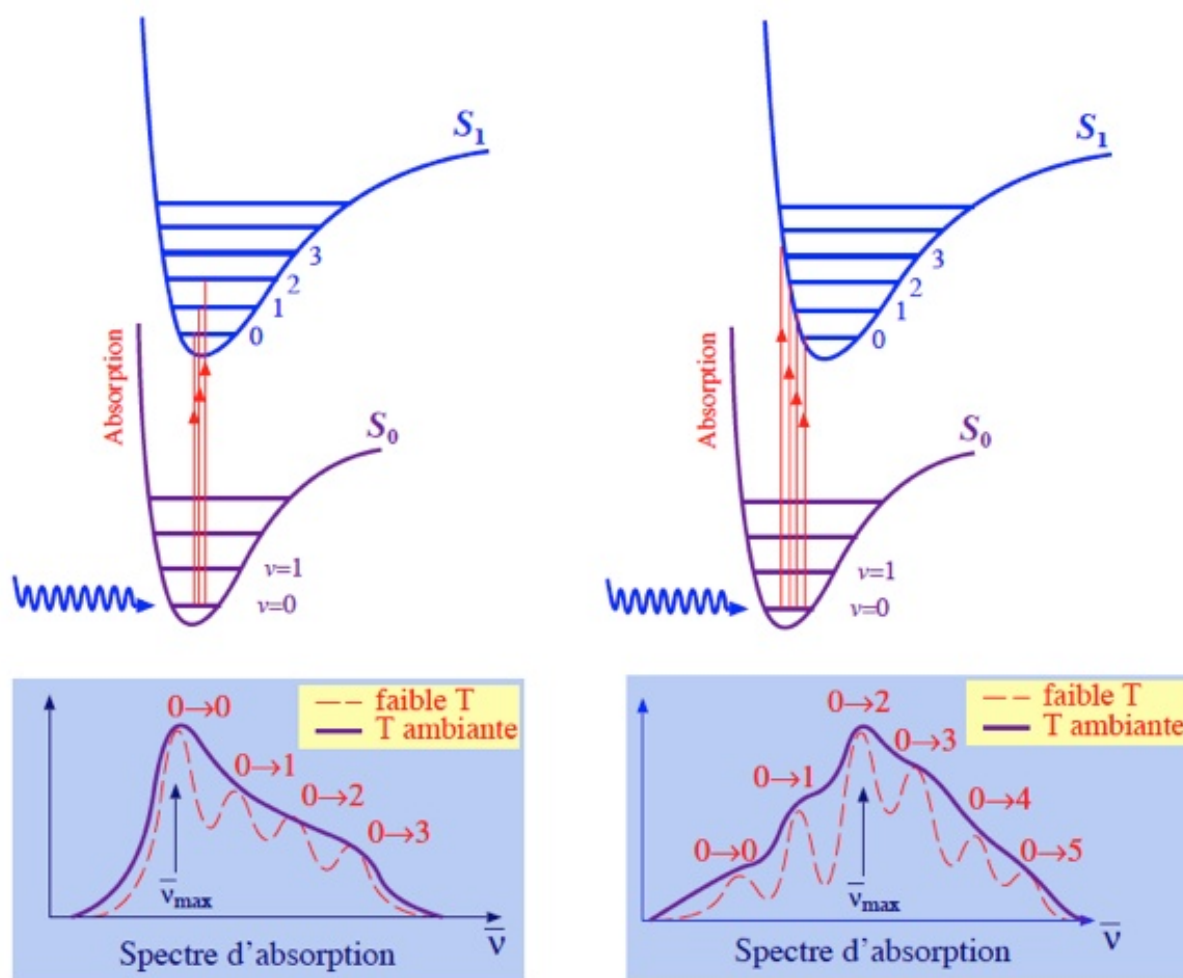


Figure 1.10 – Représentation du Principe Franck-Condon pour des différentes distances internucléaires (partie supérieure). Ainsi que la comparaison les spectres d'absorption à haute et basse température (partie inférieure)[56].

probabilité. C'est grâce au facteur Franck Condon qu'il est possible de comprendre la forme de la courbe de l'absorption et de photoluminescence pour les semi-conducteurs organiques. Pour résumer, le principe Franck-Condon décrit les intensités de transitions vibroniques pour l'absorption ou émission d'un photon d'énergie dans les molécules des polymères conjugués.

Le spectre d'émission de la PL a une transition vibronique basse 0-0 et obéit à une

augmentation de bandes latérales Franck-Condon avec quelques modifications, selon la formule (1.2) [57] :

$$I(\omega) \approx (\hbar\omega)^3 n^3(\omega) e^{-S} \left[ \alpha \Gamma(\hbar\omega - E_0) + \sum_{m=1} \frac{S^m}{m!} \Gamma(\hbar\omega - E_0 - m\hbar\omega_0) \right] \quad (1.2)$$

où  $n^3$  est l'indice de réfraction du film à la fréquence optique  $\omega$ .  $S$  est le facteur de Huang-Rhys,  $E_0$  est l'énergie initiale de la progression vibronique,  $E_p$  est l'énergie de phonons de la symétrie d'élongation entre le lien C = C.  $\Gamma$  est la forme de la courbe approximée gaussienne, c.a.d. une réplique de la progression vibronique. De plus  $\hbar\omega_0$  qui l'énergie effective de l'oscillateur couplé à la transition électronique est égale à 180meV.  $\alpha$  est un paramètre libre qui peut être modifié, dans le sens physique est un paramètre qui mesure le désordre et la corrélation spatiale de la longueur de la chaîne du polymère. Chaque pic est espacé d'environ 180 meV (observé par spectroscopie Raman, mode de vibration C-C dans du thiophène), assez connu dans la littérature [58]. Ceci est causé par la différence d'énergie entre deux progressions d'énergie vibronique, par exemple 0-1 et 0-2.

L'approximation de Condon est une nouvelle approche de l'approximation de Born-Oppenheimer (voir l'annexe I.2), bien qu'elle soit encore plus restrictive. La restriction est que la probabilité de transition peut être calculée à une position fixe nucléaire. Par contre, pour l'approximation Born-Oppenheimer, il est suffisant de considérer que les mouvements des électrons et des noyaux sont séparés, les noyaux n'ont pas besoin d'être fixes. En résumé, le principe de Franck-Condon rend possible l'hypothèse d'indépendance entre les éléments de matrice du dipôle électrique sur des coordonnées nucléaires (les détails du calcul sont dans l'annexe I.1).

Considérons une transition électronique d'une molécule à partir de son état fondamental. Une fois la transition électronique terminée, les noyaux bougent le long de la surface d'énergie potentielle adiabatique de ce nouvel état (l'état excité) vers une nouvelle position de sorte qu'ils soient encore en équilibre. Il en résulte un changement de la molécule vers une nouvelle configuration : l'état excité. Ainsi, ce changement de confi-

guration est identifié comme une réorganisation ou relaxation. L'énergie pour atteindre l'état excité est aussi appelé énergie de réorganisation ou de relaxation ( $E_{rel}$ ), voir la figure 1.11). Il y aura le même processus pour l'émission.

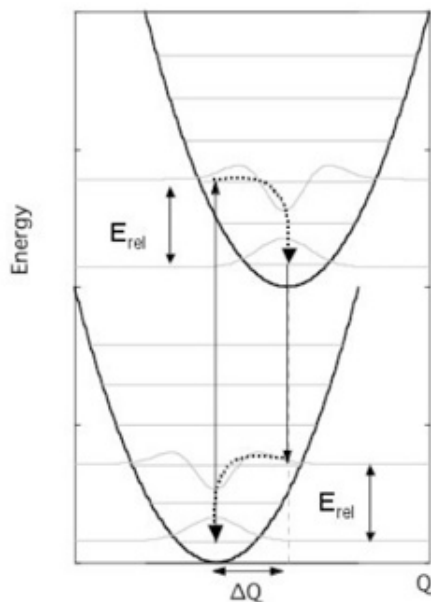


Figure 1.11 – Représentation des transitions verticales d'un couplage vibronique dans une molécule diatomique dû au Principe Condon. L'énergie de réorganisation ( $E_{rel}$ ).  $\Delta Q$  est le facteur de Huang-Rhys [47].

Par conséquent, l'énergie de réorganisation sera la même pour l'absorption et pour l'émission. Il n'existe pas de règle de sélection pour expliquer les transitions vibroniques observées durant une transition électronique. Cependant, ce phénomène est bien expliqué par le calcul de la probabilité qu'une certaine transition arrive. Grâce au principe Franck-Condon on peut interpréter les spectres d'absorption et de photoluminescence de matériaux organiques.

Lorsque la molécule est à son état fondamental, à basse température, la transition de probabilité peut s'échelonner à plusieurs transitions vibroniques possibles. Il est possible de déterminer quelle sera la transition la plus probable en calculant le facteur de Huang-Rhys. Ce facteur consiste en la moyenne vibronique de l'état final parmi toutes les transitions vibroniques possibles. En d'autres mots, cette valeur moyenne est liée à

la distance, comme l'illustre la figure 1.11. Si la distance  $D$  est nulle, cela veut dire qu'il n'y aura pas de chevauchement entre l'état vibronique initial et final. Il est évident que le facteur de Huang-Rhys (HR) a une influence directe dans le calcul du factor Franck-Condon. Par exemple, si le facteur HR est nul ( $\Delta Q = 0$ ) le facteur F-C sera de 1 (son maximum). Cependant, pour  $|\Delta Q| > 0$  (représentation graphique de à la figure 1.11), cela indique qu'il y aura couplage entre une excitation électronique et une excitation vibrationnelle [59]. Une autre façon de comprendre ce facteur peut être de penser qu'il s'agit du couplage entre l'exciton et les phonons (les modes de vibration de la molécule).

### 1.3 Les agrégats H et J et les espèces photogénérées

Pour comprendre le processus du transport des charges dans les polymères conjugués, il est important de bien identifier les espèces photoexcitées présentes. Parmi les matériaux existants, les polymères sont loin d'être ceux dont la morphologie est la plus simple. Il est connu qu'il y a des espèces photo-excitées intra-chaînes [60, 61] et inter-chaînes [62–66]. Cette recherche s'intéresse tout particulièrement aux polarons. Ici, avant de poursuivre l'explication, il faut introduire le concept de chromophore. Ce dernier est un groupement d'atomes dans une macromolécule ayant comme caractéristique de présenter une énergie au spectre visible et résultant de la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires. Ou simplement, les chromophores peuvent être des motifs de répétition du type monomères ou de groupes [21].

#### 1.3.1 Agrégats H et agrégats J

L'agrégat est l'association de deux ou plusieurs molécules. Les agrégats ont un comportement particulier qui diffère de celui de la molécule toute seule (monomères). Cela peut être visualisé dans un spectre d'absorption, par exemple.

Il y a deux interactions électroniques qui existent entre les agrégats du polymère conjugué. Ces interactions sont de nature intrachaîne ou interchaîne. Ce sont ces interactions qui déterminent la formation des agrégats avec des caractéristiques particulières, connues alors comme agrégats H et agrégats J [67].



En conséquence, ces deux classifications expliquent le déplacement des bandes spectrales. La première, pour les bandes J (J provient du nom Jelly, en l'honneur du chercheur qui a beaucoup étudié ces déplacements) est connue par décalage bathochromique, couramment appelée décalage vers le rouge (*red shift*). C'est-à-dire, un déplacement vers les bandes spectrales ayant une plus basse énergie (ou plus haute longueur d'onde). Le décalage inverse, vers la plus haute énergie, est appelé décalage hypsochromique ou décalage vers le bleu (*blue shift*) et caractérise les agrégats H (H vient du nom hypsochromique, hypso du grec ancien : «hauteur» et chrome : «couleur»). Pour qu'un photon soit absorbé ou émis par une molécule, la fréquence du dipôle oscillant doit être la même que celle du champ électrique avec laquelle il va interagir. Cette interaction, qui est représentée par la mesure de la distribution de charges (pendant la transition), est proportionnelle au carré du Moment de Transition dipolaire (MTD). Ce sujet sera abordé plus en détails à l'annexe I.1. Il est évident que les transitions électroniques d'un monomère ne seront pas les mêmes que celles d'un dimère, le moment dipolaire résultant étant changé. Pour les agrégats H, comme il est illustré à la figure 1.12, la transition pour l'état excité avec la plus basse énergie ( $S_1$ ) est interdite étant donné son moment dipolaire global nul. Cela résulte en un déplacement de la bande vers les plus hautes énergies, c'est-à-dire vers le bleu.

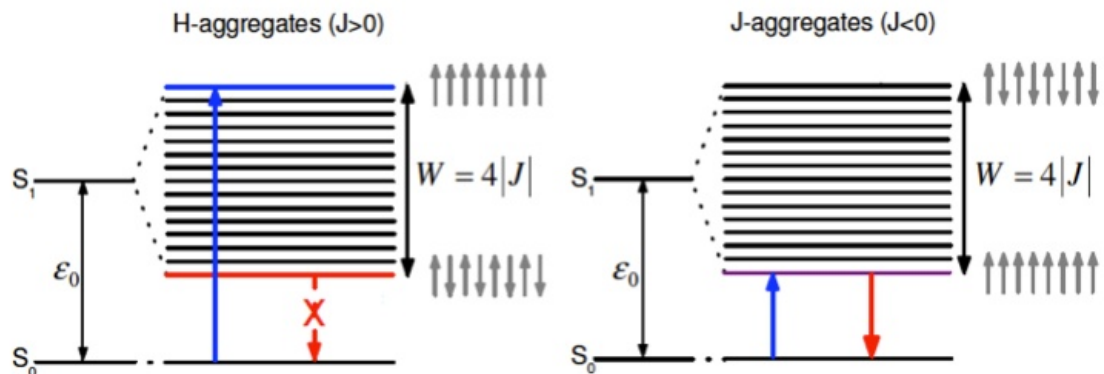


Figure 1.12 – Diagramme d'énergie d'exciton pour le couplage excitonique  $J$  du plus proche voisin. Représentation des transitions vibroniques permises pour les agrégats H et les agrégats J.  $W$  est la largeur de bande de l'exciton et  $\epsilon_0$  est l'énergie d'excitation  $S_0 - S_1$  [68].

Selon la figure 1.12 pour les agrégats H il y a transition de l'état fondamental à l'état de plus haute énergie de l'état excité. Cependant, pour les agrégats J la transition est aussi faite de l'état fondamental à l'état de plus basse énergie de l'état excité. Selon la spectroscopie, la principale différence entre ces deux agrégats est que les agrégats J ont un pic étroit pour le spectre d'absorption. Cependant, pour les agrégats H, le pic n'est pas étroit en plus d'avoir un décalage spectral vers le bleu [69]. À la section 1.3.4, lors de la discussion sur le modèle HJ, plus de renseignements sur les agrégats H et J seront donnés.

### 1.3.2 Les excitons

L'exciton origine de l'interaction causée par la force de Coulomb formée d'un électron et d'un trou. C'est une espèce photo-excitée électriquement neutre (voir la figure 1.13). Il existe une liaison entre la paire électron-trou, localisée dans un seul segment du polymère conjugué. Cette union est due à la constante diélectrique du milieu organique. Cette dernière est petite étant donnée l'intense attraction entre les charges opposées. Selon la mécanique quantique, la fonction d'onde de l'exciton est localisée dans un seul segment du polymère conjugué, puisqu'il y a une faible attraction entre les macromolécules d'un polymère. Il y a deux sortes d'excitons : Frenkel et Wannier (voir la figure 1.14). Ce dernier a une plus grande distance électron-trou en comparaison à l'exciton de Frenkel, le plus fréquent dans les polymères conjugués. De plus, les excitons dans les matériaux organiques sont soumis aux vibrations du réseau et ainsi, sont associés aux phonons. Cependant, il reste toujours vrai d'affirmer que les excitons de Wannier (intrachaine) sont présents dans les matériaux inorganiques et les excitons de Frenkel (interchaîne) dans les matériaux organiques. L'interaction entre une molécule excitée avec son voisin implique toujours un intervalle de temps pour la réorganisation. Cette réorganisation est faite avec la distance intermoléculaire et la polarisation partielle de configuration du plus proche voisin. La réaction de la molécule à ce phénomène génère un exciton.

Alors, l'interaction entre les chromophores a pour origine les excitons [21, 71]. Il existe une autre définition pour l'exciton fondée sur le concept des chromophores : *Ex-*

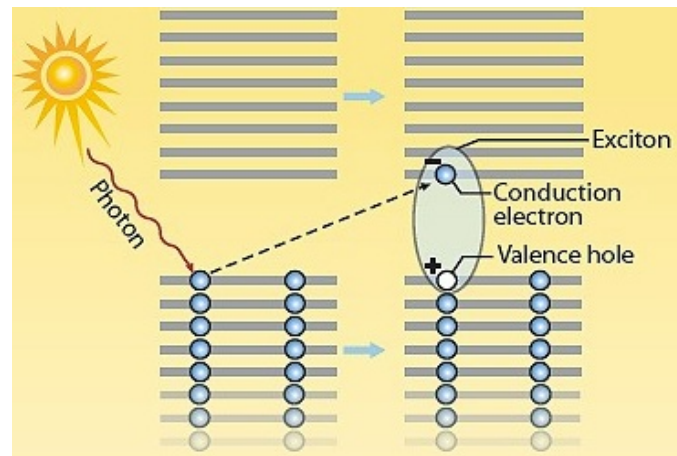


Figure 1.13 – Représentation de la formation d'un exciton [70].

*citons ce sont des états excités électroniques (neutres) collectifs correspondants à un agrégat de chromophores [67]. Alors, ces interactions se déroulent dans le système  $\pi$  au long de la chaîne du polymère (intrachaîne) ou entre les chromophores voisins (interchaîne). Les excitons interchaîne sont dus au couplage entre les chaînes des polymères adjacentes comme dans un film ou entre des segments de chaînes qui sont pliées en soi [21, 72–74]. Des études ont confirmé qu'on observe deux sortes de chromophores : celui qui émet une énergie dans le rouge et celui qui émet une énergie dans le bleu, correspondant respectivement aux agrégats interchaînes et aux agrégats intrachaînes [21].*

En bref, le concept des polymères conjugués consiste en la distribution des chromophores, de la largeur avec laquelle leur conjugaison est brisée. Cette conjugaison a une forte interaction qui est à l'origine de nouveaux états couplés.

### 1.3.3 Les polarons

Pour la formation d'un polaron, illustré par la figure 1.15, il y a un électron qui cause un changement dans la configuration initiale des charges. Il attire vers lui celles qui sont opposées et repousse celles qui ont le même signe. Le polaron résulte de l'association entre la «déformation du réseau» et le porteur de charge (positive et négative). Donc, le couplage entre l'électron et la polarisation qui l'accompagne engendre une quasi-

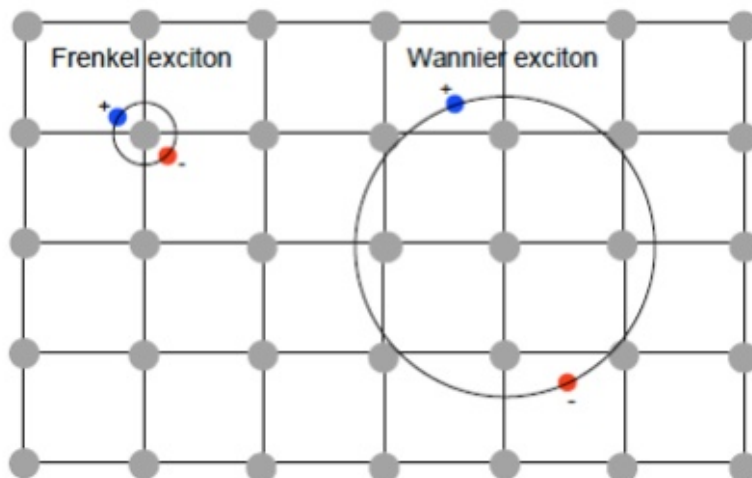


Figure 1.14 – Types des excitons. À gauche, l'exciton de Frenkel présente dans des matériaux organiques. À droite, l'exciton de Wannier-Mott délocalisé au sein d'un réseau inorganique [75].

particule appelé polaron. Tout le développement théorique et mathématique du polaron dans le système moléculaire a été développé par Holstein en deux articles en 1959 [76, 77].

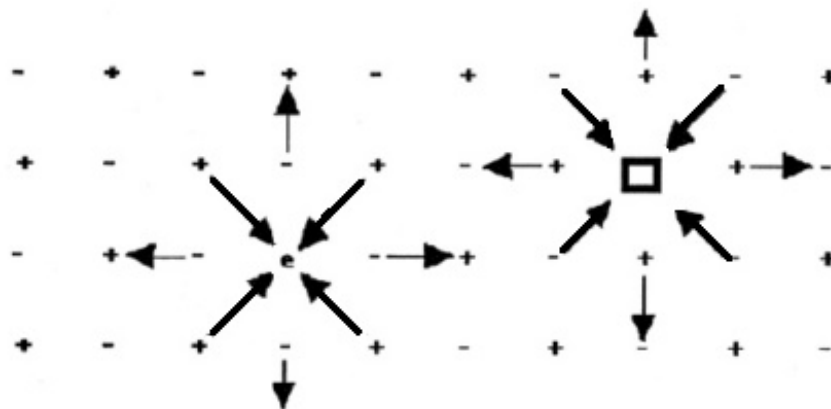


Figure 1.15 – Représentation de la formation d'un polaron [78].

L'addition d'un électron à l'HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) ou la soustraction du même électron de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), crée des états chargés négativement ou positivement. Les polarons sont des espèces qui ré-

sultent de la charge et de la réorganisation de l'énergie de son entourage. Toutefois, tous les polarons ne sont pas des espèces photo-excitées intrachaînes (polarons localisés). Il existe aussi des polarons délocalisés. Dans le cas du P3EHT, la seule espèce intrachaîne trouvée est celle des polarons localisés. Plus loin dans le texte (section 2.4.2), avec l'explication du fonctionnement de l'expérience PIA, il sera plus aisé de comprendre comment les polarons sont générés. L'excitation du semi-conducteur organique, lorsqu'il est excité par le laser, par exemple, crée un nouveau niveau d'énergie connu comme sous-bande d'énergie ou transitions optiques de polarons. Cette sous-bande consiste en le couplage d'un électron et d'un phonon et se situe entre la bande de valence et la bande de conduction. Expérimentalement, il y a deux transitions optiques qu'on peut identifier (voir la figure 1.16) :  $P_1$  (qui varie entre 0,1 à 0,5 eV) [79, 80] et  $P_2$  [[81]. Les polarons localisés restent dans une chaîne isolée [61], contrairement aux polarons délocalisés qui se situent sur quelques chaînes dans une région cristalline du polymère. L'intérêt pour les polarons vient du fait que sa création limite la séparation de charges à longue distance [82].

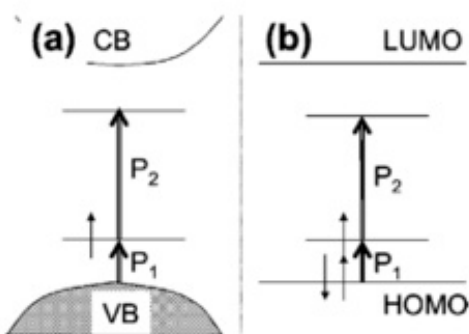


Figure 1.16 – Modèle pour représenter les polarons localisés ainsi que les transitions optiques  $P_1$  et  $P_2$ . (a) Représentation du polaron selon le couplage électron-phonon (b) Représentation selon orbitale moléculaire [81].

Les paires de polarons ou transfert de charge des excitons sont observés lorsque les électrons et les trous se trouvent dans différentes chaînes de polymères, cependant ils sont toujours liés [21, 83].

### 1.3.4 Modèle HJ

Le modèle HJ, très récent dans la littérature scientifique, étudie le mouvement de l'exciton le long et entre la chaîne de polymères [84]. Jusqu'à tout récemment dans le domaine des polymères conjugués, c'était plutôt le modèle des agrégats H qui était utilisé pour expliquer la photophysique. La classification des agrégats H et J, élaborée par Kash [85–87], a permis de comprendre l'influence de la morphologie dans la photophysique des polymères conjugués.

Il est aussi possible de définir les agrégats du point de vue des chromophores. Par conséquent, l'agrégat H est un assemblage de chromophores auxquels l'exciton optiquement permis réside dans le haut de la bande (voir la figure 1.17). L'agrégat J est un assemblage de chromophores, dans lequel l'exciton optiquement permis réside dans le bas de la bande [67] (voir la figure 1.17).

Le modèle HJ compétitionne avec les modèles déjà existants pour expliquer les agrégats J et H. Pour comprendre ce modèle, il faut une étude de la spectroscopie en continu de la structure semicristalline des polymères conjugués du point de vue de la photophysique des agrégats [67]. En d'autres mots, analyser les caractéristiques spectrales du couplage excitonique intra et interchaîne [67]. À la figure 1.18, représente la configuration spatiale de chaque agrégat. Par exemple, les agrégats H sont placés de façon à ce qu'un chromophore soit à côté de l'autre, avec un couplage excitonique négatif ( $J < 0$ ), avec une transition électronique permise ( $k=0$ ) [67].

Le tableau 1 présente un résumé des principales différences entre les agrégats H et agrégats J :

Tableau 1 : Caractéristiques des agrégats H et agrégats J

	Agrégat H	Agrégat J
Orientation des chromophores	Côté à côté	Tête-à-tête
Couplage excitonique	Négatif	Positif
Localisation dans la bande de l'exciton	Au sommet	En bas
Pic d'absorption	Décalage vers le bleu	Décalage vers le rouge

Ainsi, le modèle HJ est représenté par une compétition du couplage électronique intra-chaîne et interchaîne. Par exemple, il y a des polymères de la famille P3AT qui ne suivent plus seulement le modèle des agrégats H (excitons de Frenckel), mais qui présentent également des excitons de Wannier-Mott (intra-chaîne). Quelques résultats connus ont permis de démontrer la validité du modèle HJ. Notamment, aux caractéristiques dans les dimères de PDA (polydiacétylène). En effet, on a constaté la prédominance du couplage intra-chaînes caractérisée par la dominance du pic 0-0 dans le spectre d'absorption [84]. Cette caractéristique est très typique des agrégats J.

Selon la figure 1.17, il est possible d'observer l'énergie de dispersion  $E(k)$  et la bande de courbure à  $k=0$ . Cette dernière est positive pour les agrégats J (figure 1.17a) et négative pour les agrégats H (1.17b). Le point rouge indique l'exciton ( $k = 0$ ) où la transition vers l'état fondamental ( $|G\rangle$  - point noir) est optiquement permise. Pour les agrégats H, il y a une relaxation intrabande rapide à la suite de l'absorption qui remplit le niveau d'énergie plus basse énergie de l'exciton ( $k = \pi$ ). Alors, s'il n'y avait pas du désordre pour briser la symétrie cette transition ne serait jamais permise. Selon la règle de sélection, la transition peut coupler avec G seulement à  $k=0$  (l'état symétrique). Dans le dimère HJ (voir la figure 1.17c), le J comme intrabande dans chaque polymère est divisé en symétrique (+) et antisymétrique (-) par des bandes qui proviennent des interactions interchaînes [67].

Une caractéristique à propos du comportement des agrégats J est qu'il présente un band-gap direct, caractéristique des semi-conducteurs d'une dimension [88, 89]. Il diffère de ceux des agrégats J qui traditionnellement forment un couplage coulombique avec une disposition spatiale des agrégats tête-à-queue [67], voir cette représentation à

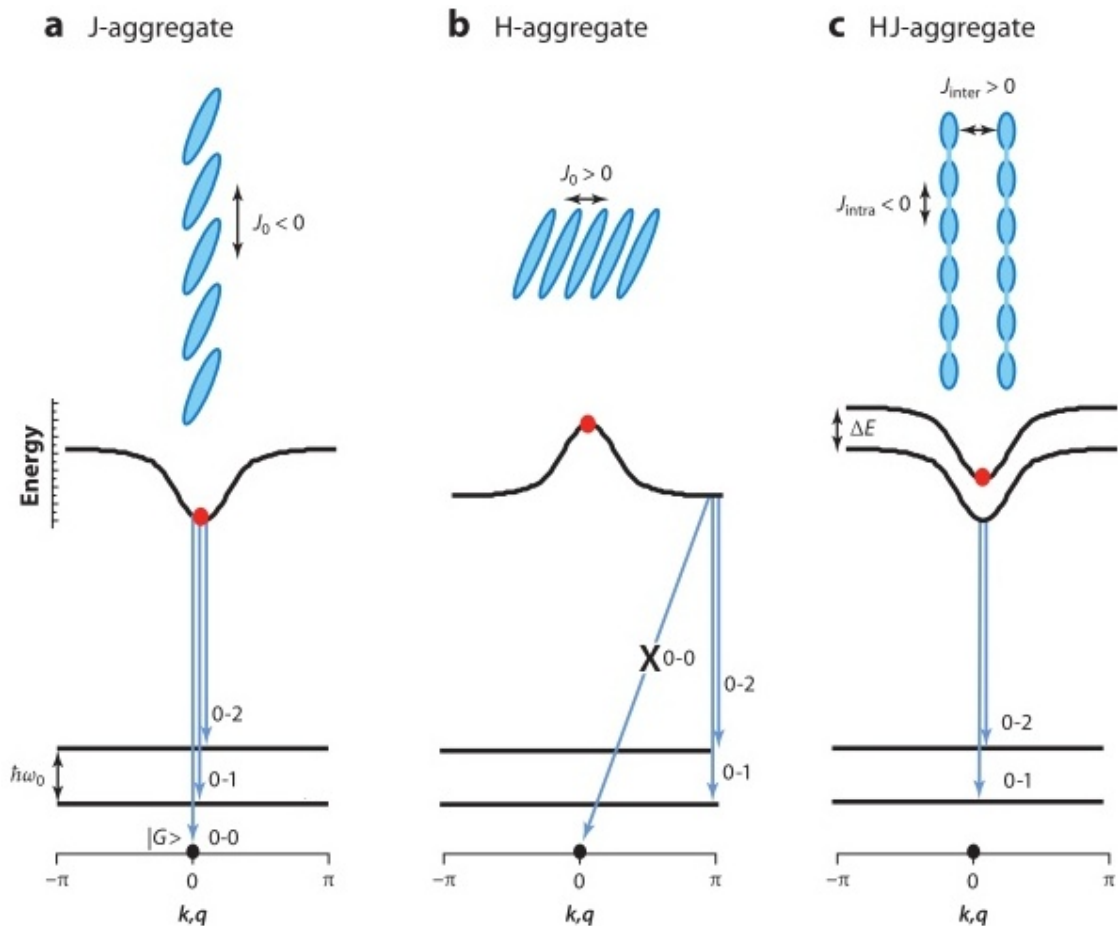


Figure 1.17 – Représentation des agrégats H, J et HJ selon leur couplage électronique et disposition spatiale dans la partie supérieure. Dans la partie centrale est représentée l'énergie de dispersion  $E(k)$  qui représente la plus basse énergie de la bande vibronique de chaque agrégat (la bande supérieure a été supprimée pour plus de clarté). Les flèches indiquent les émissions permises depuis l'état de plus basse énergie d'exciton, à  $T=0K$  [67].

la figure 1.17a (dans la partie supérieure) .

Le modèle HJ est également un puissant outil afin de comprendre la relation entre les macro-caractéristiques et les micro-caractéristiques du polymère, menant à une compréhension plus approfondie du dynamisme des charges dans les polymères conjugués.

La structure du modèle HJ est hybride. L'empilement par interaction  $\pi$  suit des propriétés photophysiques hybrides dues aux compétitions entre le couplage inter et intra-



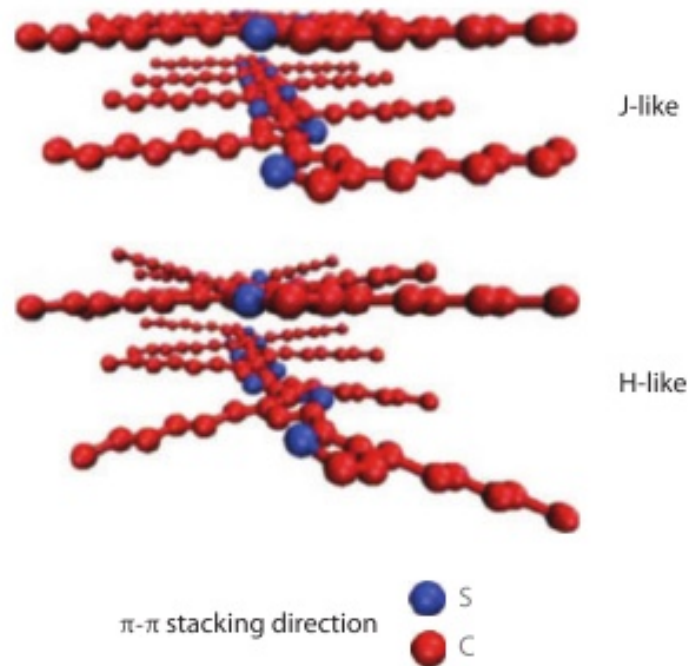


Figure 1.18 – Représentation des agrégats H et J selon leur changement de morphologie [67].

chaîne [67, 84].

Le modèle des agrégats H formulé par Spano [90] est un modèle en une dimension, où les excitons (Frenkl) délocalisés entre les interchaînes sont présents. L'excitation au long de la chaîne du polymère est négligée [67].

L'organisation des chaînes de polymères conjugués influence la nature de la disposition des électrons dans les intra et inter-chaînes. Les polymères dont la masse moléculaire est faible présentent des chaînes plus courtes et adoptent une morphologie monophasée, aussi identifiée comme polycristalline. Selon la figure 1.7 représentant les molécules dont la masse moléculaire est élevée, on peut identifier deux phases qui sont composées par des régions amorphes, liées par quelques régions cristallines [[91]. Le poids moléculaire est sans doute un facteur fondamental influençant la morphologie et par conséquent, «la nature» des excitons. À faible poids moléculaire, les chaînes sont très courtes et ordonnées, appelées monocristal. À masse moléculaire élevée, connue comme

semi-cristal, des cristaux sont au milieu des régions amorphes, formant des structures complexes. Spano avait déjà prédit et expliqué le couplage faible excitonique pour le modèle des agrégats H, très utilisé dans l'étude de rrP3HT [92, 93]. Étonnamment, il y a des évidences d'un couplage fort dans le P3HT [94, 95] ainsi que dans le PEHT :PEO d'après le modèle des agrégats H. Encore plus surprenant, la formation des excitons Wannier-Mott [96, 97] a été observé avec une longueur de plusieurs cellules unitaires [5]. Les excitons intra-chaînes qui sont du type Wannier-Mott, avec des liens caractéristiques de l'ordre rayon de Bohr, sont des excitons qui obéissent à la photophysique des agrégats J.

Cependant, ces excitons ont été observés parmi l'empilement par interaction  $\pi$  qui normalement étaient délocalisés. Il est connu que la photophysique parmi l'empilement par interaction  $\pi$  est plutôt caractérisée par les agrégats H [5]. Auparavant, tous les excitons étudiés dans les matériaux organiques suivaient plutôt les caractéristiques des excitons de Frenkel. Alors, dans ce modèle hybride, les intrachaînes présentent des excitons du type Wannier-Mott et les interchaînes présentent plutôt des excitons de type Frenkel.

Il y a une compétition entre les deux couplages, représentée par la figure 1.19. Au chapitre 3, l'analyse des spectres de photoluminescence sera présentée. Elle illustre bien cette théorie puisque les spectres présentent ce comportement hybride (voir la figure 1.19). Il y aura aussi quelques formules pour ce modèle qui permettront de comprendre le comportement des agrégats totalement dépendant de la morphologie du polymère.

Le modèle était vérifié d'une belle façon avec le P3HT formé par un refroidissement de P3HT/toluène où les comportements des agrégats J était dominants. Et alors, la grande différence pour former l'un ou l'autre agrégat est dûe au changement de la morphologie, comme il est illustré à la figure 1.18.

Les détails et démonstrations de ce modèle sont présentés à la référence [84].

Un survol sur les principales caractéristiques des polymères conjugués tel que l'influence de la morphologie, la masse moléculaire, ainsi que les espèces photogénérées (excitons, polarons) a été fait. La formation de polarons, par exemple, peut influencer l'efficacité de cellules photovoltaïques. De plus, l'introduction au nouveau modèle HJ est essentiel pour l'étude de semi-conducteurs organiques. Dans ce chapitre, il a été posé

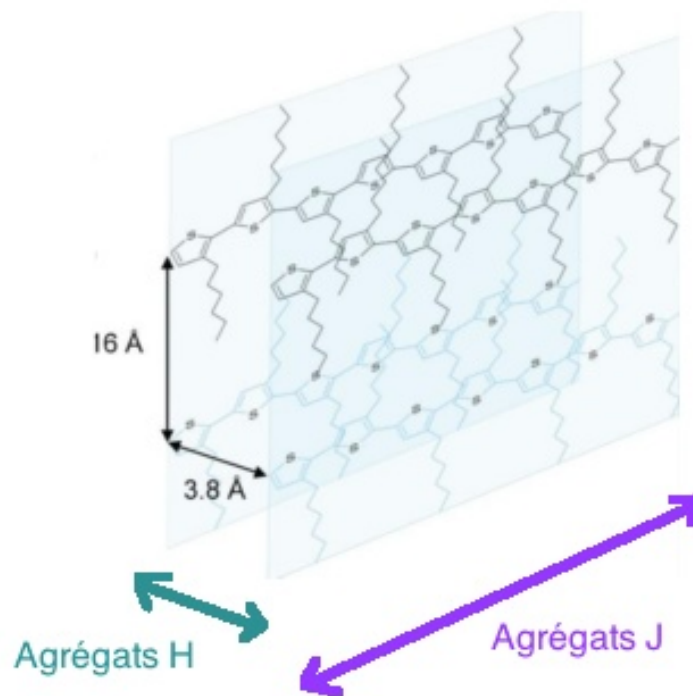


Figure 1.19 – Représentation du modèle HJ dans une chaîne de polymère P3HT. Selon le modèle des agrégats HJ, les excitons sont libre d’aller dans les inter et intra-chaînes [57]. Il représente aussi l’empilement par interaction  $\pi$  résultant de l’auto organisation du polymère, formant alors une structure lamellaire composée par des feuilles bidimensionnelles créées par des interactions fortes entre les chaînes conjuguées [98].

sible de faire une présentation des concepts de la photophysique, dont il faut tenir compte lors de l’analyse des résultats discutés au chapitre 3.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'étude de la structure (distance moléculaire, orientations, etc) et dynamique (réorientations moléculaires) représente la base de la compréhension du processus moléculaires des polymères conjugués ainsi que sa corrélation avec ses propriétés macroscopiques. Par exemple, la recherche de la dynamique dans les polymère P3EHT cristallin et amorphe, et les espèces photogénérées, comme les polarons, est le but de ce mémoire. Les mesures spectroscopiques en continu permettent de mieux comprendre l'influence de la morphologie dans le polymère.

Dans ce chapitre, il sera question de la préparation des échantillons et de la technique de *quenching* utilisée pour effectuer le changement de morphologie du polymère P3EHT. L'étude de la photophysique des polymères a été réalisée grâce à des méthodes spectroscopiques telles que la photoluminescence (PL) et l'absorption photo-induite en quasi équilibre (PIA). Il sera également question de la mesure du spectre d'absorption, car elle fournit des caractéristiques sur les états énergétiques du système à l'équilibre et sur la densité optique de l'échantillon. La spectroscopie est en effet au cœur de ce travail, puisque c'est en observant les interactions de la lumière avec la matière que l'on peut sonder la structure électronique des matériaux étudiés.

#### 2.1 Le *quenching* et la préparation des échantillons

Le polymère P3EHT a été synthétisé à l'Université de Berkeley. Il a d'abord été dissolu à l'aide du solvant chloroforme (99% pur). La solution était chauffée à 50°C pendant 15 minutes avec une concentration de 10mg/ml de P3EHT. Il faut faire attention pour ne pas la chauffer à une température supérieure au point d'ébullition du chloroforme (62°C). Les échantillons ont été préparés par *spin-coating* (1500 rpm pendant 60s). Le *quenching* est la technique par laquelle il est possible d'arrêter le processus de cristallisation du polymère. Fondamentalement, il y a trois paramètres qui pourraient être modifiés

afin d'effectuer le *quenching* : la température de chauffage, les conditions de refroidissement et la période durant laquelle l'échantillon est en contact avec une surface froide. Avant de faire le *quenching* d'un échantillon, il faut le chauffer au-dessus de son point de fusion ( $T < 120^{\circ}\text{C}$ ) [6]. Pendant le réchauffement de l'échantillon, un changement de couleur a été observé dans celui-ci, voir la figure 2.1.

L'échantillon est placé sur un support à l'intérieur d'un thermos fermé rempli d'azote, car c'est le choc thermique qui arrête le processus de cristallisation. Le changement de couleur en fonction de la température est appelé thermochronisme [99, 100]. L'origine de ce comportement provient de l'augmentation de la torsion le long de la chaîne principale du polymère. Il en résulte une diminution effective de la longueur de conjugaison du semi-conducteur organique. Ce phénomène est étudié en termes d'interactions intramoléculaire.

Un facteur essentiel à considérer est la période de refroidissement de l'échantillon. Par exemple, si l'échantillon ne reste que trente minutes dans le thermos, puis est laissé à température ambiante, il cristallise à nouveau, mais n'est plus exactement le même qu'avant. L'intensité de sa couleur est en effet différente : elle est plus claire. Encore une fois, le thermochronisme a été observé (voir la figure 2.1).

Les détails concernant l'arrêt du processus de cristallisation ne sont pas encore assez connus dans la littérature scientifique, raison pour laquelle la méthode de fabrication d'essais-erreurs a été utilisée. La meilleure méthode trouvée a été de laisser l'échantillon immergé dans l'azote pour une période supérieure à 4hr.

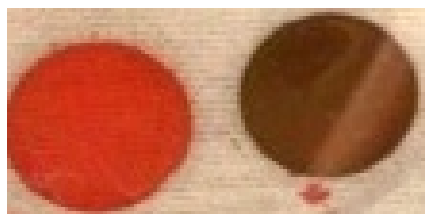


Figure 2.1 – À droite, est l'échantillon P3EHT cristallin et à gauche c'est l'échantillon P3EHT amorphe.

Il est important que le polymère P3EHT reste au réfrigérateur de la boîte à gants

avant d'être utilisé pour la préparation des échantillons. Il faut éviter, comme pour tous les échantillons organiques, qu'il soit exposé à l'air. C'est la raison pour laquelle, il doit rester dans la boîte à gants s'il n'est pas utilisé dans l'expérience. Les échantillons organiques sont très sensibles : des soins attentifs leur assurent un plus long temps de vie.

## 2.2 L'absorption

La résultante entre le transfert de l'énergie d'une onde électromagnétique avec les électrons du matériel où cette onde était dirigée reçoit le nom d'absorption. En d'autres mots, l'absorption est aussi une façon de mesurer l'atténuation du faisceau incidente par rapport à la mesure d'une référence donnée. L'absorption peut être quantifiée par la formule (2.1) suivante, provenant de la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log \frac{I_1}{I_0} \quad (2.1)$$

Le spectromètre utilisé est un 80V/Bruker Vertex, provenant du laboratoire du professeur Richard Martel. Il s'agit d'un spectromètre à transformée de Fourier. Il utilise un interféromètre similaire à l'interféromètre de Michelson qui module le faisceau de lumière. C'est donc un dispositif à faisceau unique, ce qui explique qu'un spectre de référence (verre) ait été nécessaire avant de mesurer les échantillons. Les mesures étaient prises dans le vide à température de la pièce. La bande de longueur d'onde mesurée varie de 900 nm à 2500 nm. Cependant, la mesure pour les échantillons de P3EHT a été faite dans la région du visible seulement.

## 2.3 La photoluminescence

La photoluminescence est l'énergie issue des processus de relaxation de l'échantillon excité avec une énergie précise. L'énergie d'excitation est déterminée par les bandes d'absorption, déterminées grâce aux spectres d'absorptions des échantillons. Le laser continu (532nm) suit un parcours optique (voir le montage à figure 2.2) jusqu'à l'arri-

vée au cryostat (sur vide et à 1mTorr). En arrivant, le faisceau laser excite l'échantillon. Ceci dit, un photon avec une énergie supérieure à l'énergie de gap (2 eV pour l'échantillon avant le *quenching*, 2.2 eV après le *quenching* est absorbé). Ensuite, des électrons de l'HOMO se dirigent vers LUMO. Lorsque ces électrons retournent à leur état d'équilibre, l'excès d'énergie est libéré et l'énergie alors perdue est convertie en photons par un processus radiatif. La PL est mesurée par le détecteur (EOS System S/PBS 2-Color Photodetector). Ce dernier est lié à un monochromateur dont les longueurs d'onde varient entre 550nm et 1050nm et est contrôlé par le programme LabViem à l'ordinateur.

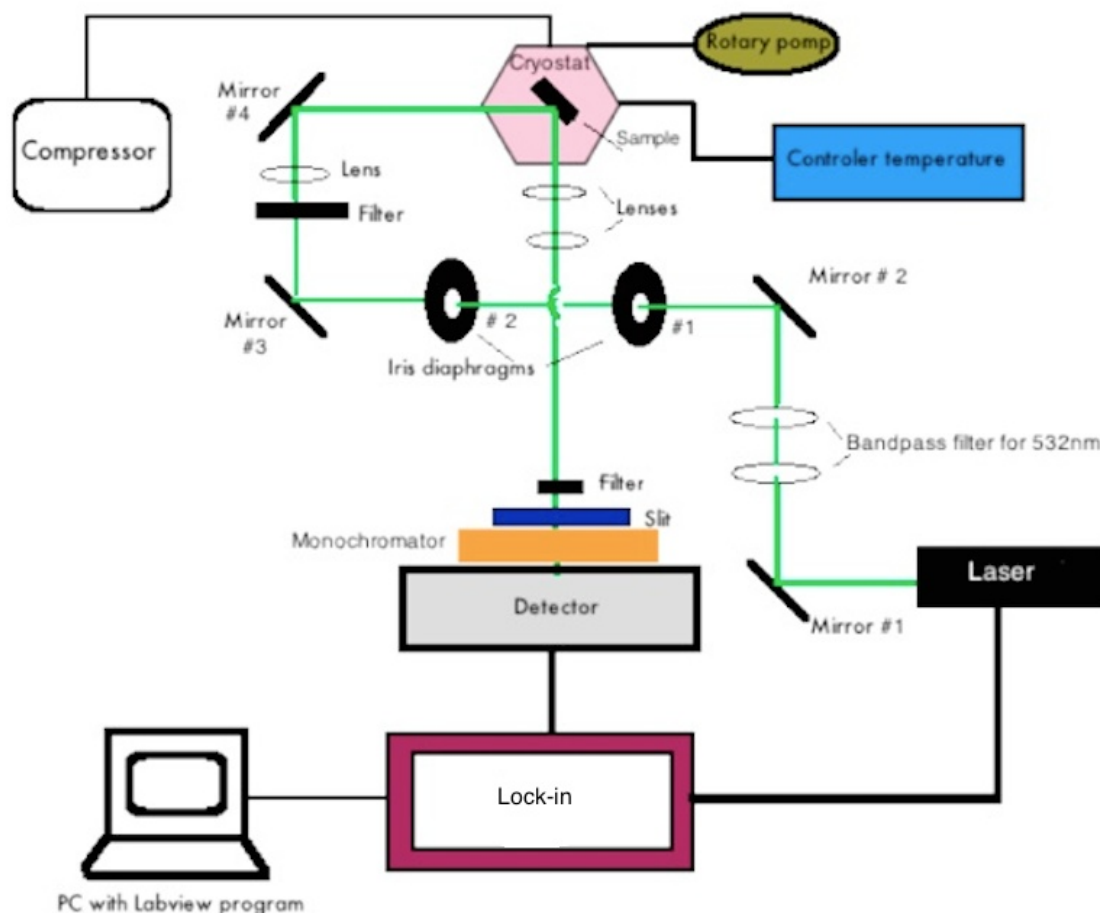


Figure 2.2 – Montage de l'expérience de photoluminescence.

Les résultats de la photoluminescence (PL) permettent de comprendre l'intensité des transitions vibroniques dans un polymère [101], grâce au principe Franck-Condon[58].

Également, quelques caractéristiques du matériau peuvent être extraites par la PL pour comprendre le couplage ou découplage des excitons dans les polymères.

Les mesures de PL en fonction de la température (10 - 290K) ont été prises par intervalles de 20K. L'influence de la température sur les changements de PL est également un facteur important, car cela intervient dans le processus de recombinaisons non radiatives.

## 2.4 L'absorption photo-induite en quasi équilibre (PIA)

La modulation en spectroscopie est un outil fondamental pour caractériser des espèces photogénérées et examiner la structure électronique des matériaux. Dans cette expérience, l'échantillon est excité par un laser continu à 532 nm modulé par un *chopper* mécanique. La sonde est utilisée pour mesurer les changements de l'absorbance qui était induite par la pompe grâce au lock-in car l'absorption photo-induite qui se produit a une très faible intensité de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ .

Une difficulté rencontrée dans cette expérience est le signal de la photoluminescence qui est plus intense que le signal de PIA, car il est de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$ . La double modulation permet de résoudre cette problématique. La sonde est modulée à une fréquence différente de la pompe et le signal est analysé à la fréquence de référence résultante (309 Hz).

L'échantillon est placé dans le cryostat (Cyro Industries, model 350). La pompe est un laser continu (50mW,  $\lambda=532\text{nm}$ ) modulé à 170Hz par un *chopper* optique (Teraherts Technologies, modèle C-995). La sonde est une lampe (Oriel, tungstène-halogène) attachée à un monochromateur (PI-Acton SP-2300i, distance focale de 300mm). La lumière de la sonde est modulée à 139 Hz par un *chopper* identique à celui de la pompe. Le signal résultant provenant de l'échantillon post-excité et sondé se dirige vers la fente du deuxième monochromateur (PI-Acton SP-2300i, distance focale de 300mm) qui a été assemblé avec un détecteur composé à la fois d'une diode de Si et de PbS (Electro-Optical Systems S/PBS-025/020-TE2-H). La sélection parmi les deux peut être faite manuellement ou par ordinateur. Il faut faire une remarque importante : pour la double modulation avec l'échantillon P3EHT, le Si a été choisi comme détecteur. Par contre,



pour la modulation simple, où on ne module pas la sonde, le détecteur APD (Avalanche Photodiode Detector/Détecteur Photodiode à Avalanche), plus sensible pour mesurer le signal dépendant en fréquence, a plutôt été sélectionné.

Ensuite le signal détecté est divisé et envoyé aux deux lock-ins (Stanford Research Systems SR830 et SR810). Cet équipement, le lock-in, est fondamental pour la réalisation de cette expérience, car les signaux sont très faibles. Son fonctionnement consiste à amplifier le signal d'entrée qui sera multiplié par une porteuse. Cette dernière peut provenir du TTL (interne) ou d'une autre source externe. Il utilise la propriété d'orthogonalité des fonctions sinusoïdales, ce qui rend possible la détection sensible de la phase pour séparer la composante du signal à une phase et fréquence de référence précises.

Il est connu et prouvé dans l'article[102] que le signal mesuré par le détecteur dans l'expérience de PIA est le même avec la simple modulation (seulement celle de la pompe) et double modulation (pompe-sonde).

#### 2.4.1 PIA avec double modulation

L'absorption photo-induite utilise une modulation optique double dont le but est de mesurer des espèces photogénérées de longue vie, telles que les polarons et les excitons triplets retrouvés par exemple dans des matériaux organiques. Dans les échantillons de P3EHT, seuls des polarons ont été observés.

Dans cette expérience, une pompe (laser continu à 532 nm) modulée à 170Hz et une lampe modulée à 139Hz ont été utilisées. La première va exciter l'échantillon et la deuxième va le sonder. Ensuite, le changement fractionnaire ( $\frac{\Delta T}{T}$ ) est mesuré. En utilisant la loi de Beer-Lambert, on peut quantifier mathématiquement cette mesure qui représente la densité des espèces photogénérées absorbées (9) :

$$-n\sigma z = \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) \approx \frac{\Delta T}{T} \quad (2.2)$$

Où  $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$

Dans la formule (2.2)  $\rho$  est l'absorption à travers les sections transversales et  $z$  épaisseurs de l'échantillon.

Il est intéressant de décrire la dynamique qui a pu être modélisée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dn}{dt} = \kappa\rho G(t) - \gamma n - \beta n^2 \quad (2.3)$$

Où  $\kappa$  est le nombre des espèces photogénérées par photon,  $\rho$  est le taux de photons absorbés par unité de volume,  $\gamma$  et  $\beta$  sont constantes de désintégration pour un processus moléculaire et biomoléculaire respectivement.  $G(t)$  fonction qui décrit la modulation de la pompe.

Toutes les détails, démonstrations mathématiques de ce modèle et toutes démonstrations pour la modulation optique double sont montrés dans l'article [102].

Les deux signaux du chopper (170 and 139Hz) vont dans une boîte fabriquée pour générer le signal de sortie TTL (Transistor–transistor logic). L'un a une fréquence de 309Hz (résultante de la somme de la fréquence de la pompe avec celle de la sonde) et constitue la référence pour le lock-in (SR830) qui mesure  $\Delta T$ , le changement fractionnaire de la transmission. L'autre a seulement la fréquence de la sonde, 139Hz, référence (SR810) pour mesurer la transmission (T) de la lumière de la sonde via l'échantillon.

La température du cryostat peut être contrôlée par l'ordinateur (10 K à 290 K). Les longueurs d'ondes auxquelles sélectionnent les monochromateurs (plage spectrale s'étendant de 500 et 2800 nm) sont aussi contrôlées par le programme Labview à l'ordinateur. Évidemment, les lock-in ont aussi l'interface avec l'ordinateur, raison pour laquelle on peut mesurer  $\frac{\Delta T}{T}$  en fonction de la longueur d'onde. Les détails sont présentés dans l'article [102].

Par exemple, pour cette expérience, la plage spectrale utilisée est de 550nm jusqu'à 1150nm à 10K. Après, avoir la région où il y avait le photo blanchiment (800nm-1150nm), le signal de PIA dans cette plage spectrale en fonction de la température a été mesuré.

Avec cette méthode, il était possible de ne pas mesurer la photoluminescence qui vient de l'excitation de l'échantillon par le laser.

### 2.4.2 PIA avec modulation simples

Le montage de cette expérience est similaire à celui utilisé pour une modulation double. Par contre, la sonde n'est plus modulée et le détecteur APD est utilisé. On utilise donc seulement un lock-in (SR830). La modulation du laser est interne (connectée à la sortie TTL du lock-in) et sa fréquence varie entre 10Hz à 30KHz, car le but est de mesurer la dépendance de fréquence afin de trouver la durée de vie des polarons.

La physique derrière l'expérience pompe-sonde( voir la FIG. 2.4) est la suivante :

L'absorption photo-induite en quasi équilibre (PIA) et la dépendance de fréquence constituent une expérience pompe-sonde. Si la sonde est bloquée, seule la photoluminescence sera acquise. Avec cette technique, l'échantillon sera excité par le pompage optique. Un laser continu (532 nm) a été utilisé. Cette excitation modifie le niveau d'énergie et crée un nouveau niveau d'énergie qui n'existait pas avant. Ce nouveau niveau (voir figure ) est appelé espace sous-bande de transitions énergétiques ou polaron [103]. Ce processus pourrait se produire dans une seule dimension, générant des (P) polarons localisés, et en deux dimensions, générant alors des polarons délocalisés (DP). Les polarons normaux sont localisés et restent dans la même chaîne de polymère. Les polarons délocalisés, pour leur part, sont dans plusieurs chaînes dans une région cristalline du polymère.

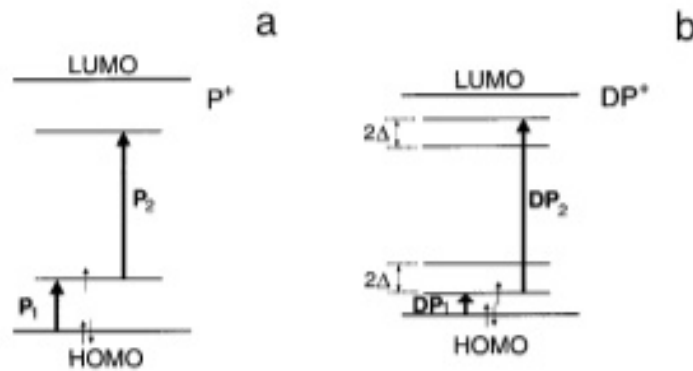


Figure 2.3 – Schéma des niveaux d'énergie représentant les transitions optiques permises de polarons localisés intra-chaîne (P) et polarons délocalisés inter-chaînes (DP). La figure 2.3a représente le polaron dans une seule chaîne et la figure 2.3b, le polaron en lamelles 2-D,  $2\Delta$  est un espace sous-bande [103] et [104].

Dans l'expérience d'absorption quasi-stationnaire photo-induite (PIA), la sonde envoie une lumière vers l'échantillon. La lumière incidente sera choisie dans le deuxième monochromateur (voir le montage aux FIGS. 2.4). Lorsque la lumière de la sonde a la même énergie que la transition des polarons, le polymère P3EHT va l'absorber. Il y a alors une diminution de l'intensité de signal de PIA. La phase d'amplificateur lock-in a été réglée de façon à obtenir un signal totalement positif dans le canal de x pour la sonde et pour la pompe. L'amplificateur lock-in utilise une technique dite de détection, sensible à la phase pour isoler la composante du signal à une fréquence et phase de référence précises. Il est utilisé pour détecter et mesurer des signaux AC très faibles. De cette manière, une absorption rapide générée par le laser ( $\Delta T$ ) apparaît comme un signal de  $\Delta T/ T$  négatif dans le canal x. [103]

Pour l'expérience d'absorption photo-induite en fonction de la fréquence, le second monochromateur a été fixé à une longueur d'onde spécifique (950 nm et 1050 nm, où nous avons trouvé les transitions de polarons, voir l'analyse). Comme il était dit auparavant, la pompe est modulée à l'interne (1 à 30 kHz  $\pm 0,005$  Hz). La fréquence a été modifiée graduellement pour amener le système progressivement hors phase. L'observation de la diminution d'intensité de l'absorption lorsque la fréquence du laser atteint la durée de vie moyenne permet d'identifier des polarons. Par conséquent, la relation (2.4) observée est la suivante :

$$\omega_{laser} \approx \frac{1}{\tau_{polarons}} \quad (2.4)$$

Dans les deux cas, la variation relative de la pompe ( $\Delta T$ ) qui normalise la sonde ( $T$ ) (valeurs  $\Delta T/ T$ ) est mesurée par le second amplificateur lock-in [102]. Des corrections ont été apportées pour soustraire la photoluminescence de la PIA en fonction de la fréquence. Le faisceau de la sonde a été bloqué à 950 nm et à une longueur d'onde de 1050 nm. C'est aux deux longueurs d'onde 950 et 1050 nm que des polarons ont été identifiés pour l'échantillon avant et après le *quenching* respectivement.

Dans ce chapitre, étaient présentées la préparation des échantillons, la technique pour changer la morphologie (le *quenching*), ainsi que les expériences en spectroscopie conti-

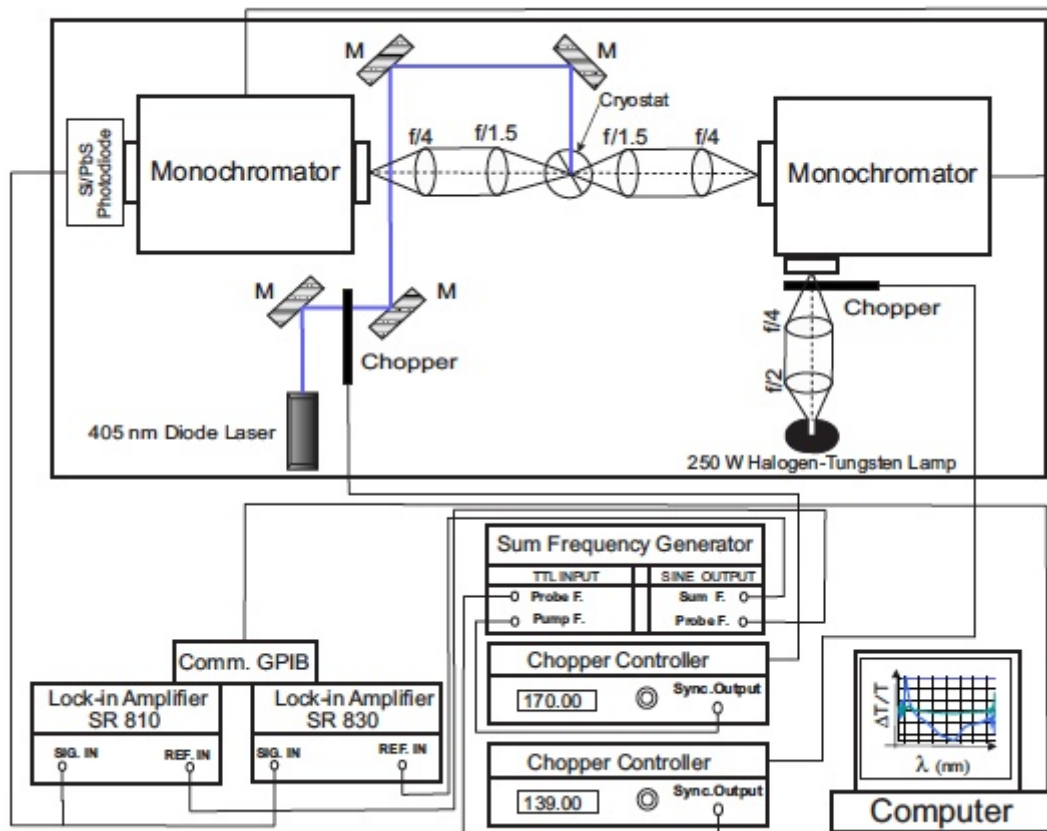


Figure 2.4 – Double modulation pompe-sonde (PIA). Le laser utilisé dans cette expérience était à 532 nm au lieu de 405 nm. Pour mesurer la photoluminescence (PL) on utilise seulement la pompe [102].

nue. C'est grâce à ses expériences qu'il a été possible de vérifier l'influence de la morphologie dans les propriétés optico-électroniques des polymères conjugués. Il s'est avéré une fois de plus que la spectroscopie optique est un outil fondamental, lors de l'étude des espèces photogénérées au niveau moléculaire dans les semiconducteurs organiques.

## CHAPITRE 3

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Au premier chapitre, une analyse théorique des polymères conjugués fut présentée : les semi-conducteurs organiques, le modèle HJ et les espèces photogénérées, excitons et polarons . Dans ce chapitre, cette théorie sera exploitée conjointement à des techniques de spectroscopie optique en continu pour procéder à l'analyse de données expérimentales. Dans ce chapitre, il est question de l'étude de l'impact de la morphologie des échantillons P3EHT. Afin de connaître les principales caractéristiques photoélectriques de ces échantillons, plusieurs mesures de leur absorption et de leur photoluminescence, ont été prises. D'autres mesures, comme celle de l'absorption photo-induite (PIA) ont été effectuées afin de réaliser une étude plus approfondie de la dynamique de polymères conjugués analysés, par exemple, l'étude de polarons. Pour déterminer la durée de vie de polarons, l'absorption photoinduite a été mesurée en fonction de la fréquence. Cette méthode exploite la modélisation mathématique réalisée par Österbacka et ses collaborateurs [105].

#### 3.1 Le spectre de l'absorption

Il est connu que la constante diélectrique des semiconducteurs inorganiques (l'ordre de  $\epsilon \approx 10$ ) est plus grande que celle des semiconducteurs organiques ( $3 < \epsilon < 4$ ). Cet écart a des implications physiques liées à la formation des excitons. Pour la plupart des matériaux, l'effet d'écrantage est très fort, ce qui empêche l'attraction électrostatique. À basse température, puisqu'il y a diminution de l'énergie cinétique, une attraction coulombienne entraîne la formation d'un exciton. En ce qui concerne les polymères conjugués, à cause du faible  $\epsilon$ , il n'y aura pas d'écrantage de charges comme dans le cas de l'absorption, mais plutôt une forte attraction coulombienne, et cela même à température ambiante [106]. Il est important de connaître ces caractéristiques lors de l'étude des transitions vibroniques.

Le diagramme de Jablonski permet une meilleure compréhension des spectres d'absorption et de photoluminescence. Les transitions vibroniques représentées par le spectre d'absorption ( $A_{0-0}$  et  $A_{0-1}$ ) et de photoluminescence (0-0, 0-1 et 0-2) sont bien illustrées dans la figure 3.1.

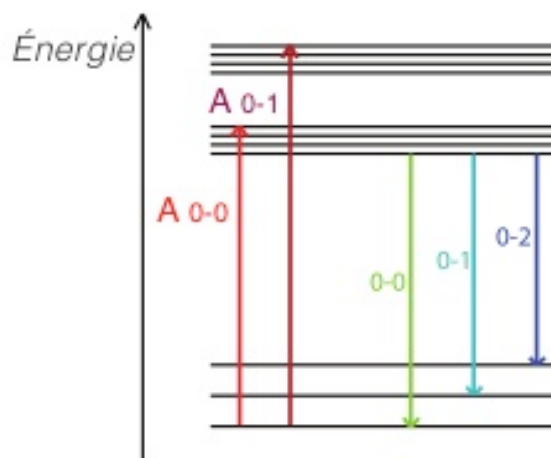


Figure 3.1 – Diagramme de Jablonski représentant l'absorption et la photoluminescence. Les transitions vibroniques  $A_{0-0}$ , et  $A_{0-1}$  de l'absorption et toutes les transitions 0-0, 0-1 et 0-2 de la photoluminescence sont représentées dans les figures 3.2, 3.4 et 3.5. Adapté de [107].

Des structures vibroniques sont observées dans le spectre d'absorption du P3EHT cristallin. Spano et ses collaborateurs [108] ont développé une méthode pour trouver la longueur d'onde d'un exciton à partir de l'intensité relative entre les pics ( $A_{0-0}$ , et  $A_{0-1}$ ), illustrée dans la figure 3.2.

Comme expliqué dans la littérature [58, 96, 109] la forme du spectre d'absorption (voir la figure 3.2) peut être interprétée grâce au modèle des agrégats H de couplage faible. Les pics d'absorption vibronique culminent à  $A_{0-0}$ , et  $A_{0-1}$ . Normalement, les chaînes qui interagissent faiblement formant les agrégats H ont ce comportement dû, entre autres, à des chaînes à l'état cristallin [110–112].

Selon ce modèle, la forme du spectre d'absorption est le résultat du couplage faible entre les chaînes (J). Ce couplage provient d'une dispersion électronique des niveaux moléculaires pour former les bandes vibroniques avec un exciton libre. Ce dernier a une

largeur de bande  $W$  (voir la figure 1.12).  $W$  est la largeur de bande de l'exciton définie par la différence d'énergie vibronique entre  $E_{0-0}$  et  $E_{0-1}$ . Où  $A$  représente l'intensité du pic d'absorption à transition indiquée,  $\hbar\omega_0$  est l'énergie du phonon couplé avec la transition électronique, donné par [109, 110] :

$$\frac{A_{0-0}}{A_{0-1}} \approx \left( \frac{1 - 0.24W/\hbar\omega_0}{1 + 0.73W/\hbar\omega_0} \right)^2 \quad (3.1)$$

Il est ainsi possible d'affirmer que le mélange entre domaines amorphes et cristallins de l'échantillon, en opposition à un échantillon complètement amorphe, semble présenter une diminution de la moyenne du couplage électronique intermoléculaire. Seulement en observant l'équation, lorsque la transition  $A_{0-1}$  est plus élevée que  $A_{0-0}$ , on obtient une largeur de bande d'excitons plus large.  $W$  est lié à la longueur de conjugaison. L'augmentation de la longueur de la conjugaison implique la diminution de  $W$  [4, 113–116]. À la limite où il y a présence de chaînes de polymères hautement ordonnées, le couplage interchaîne est complètement nul. Le spectre d'absorption est lié au couplage excitonique interchaîne [117].

Chaque agrégat a des particularités pour la règle de sélection du couplage excitonique lors de l'absorption et de l'émission de la lumière. La nature du couplage peut être identifiée à travers les particularités du spectre d'absorption [117]. Par exemple, selon la figure 1.12, la transition 0-0 pour les agrégats H est interdite. Cependant, à cause du désordre thermique cette transition devient permise [90, 117, 118]. C'est ce qui est observé au spectre de P3EHT cristallin de la figure 3.2.

L'absorption mesurée correspond à la somme de tous les pics gaussiens. Cette somme, dans le cas du polymère cristallin, rehausse les transitions vibroniques  $A_{0-0}$  et  $A_{0-1}$  auxquelles correspond l'absorption des régions cristallines [119]. Le rapport  $A_{0-0}/A_{0-1}$  de l'échantillon P3EHT cristallin est petit, ce qui signifie qu'il y a un exciton avec une plus grande bande passante d'exciton. Les longueurs de conjugaison sont donc également petites [10, 69].

Les spectres d'absorption caractérisent la composition cristalline du polymère. Pour la majorité des polymères conjugués, la cristallisation est caractérisée par la formation



d'empilement par interaction  $\pi$  à l'anneau de thiophène, entraînant ainsi une croissance anisotrope des agrégats. Cet empilement se forme lorsque le polymère est déposé sur un substrat. C'est également à ce moment qu'il adopte une direction déterminée dans le plan (voir la figure 1.19). Les chaînes d'alkyles latérales sont alors alignées perpendiculairement à cette direction. Par contre, les longues lamelles cristallines sont séparées par des régions amorphes contenant de chaînes pliantes [120–123].

Il est possible d'identifier deux échelles morphologiques déterminant les propriétés de transport dans les polymères [121, 123] :

- ★ le degré d'ordre des intrachânes macromoléculaire qui reflète la force interactions  $\pi$  ;
- ★ la morphologie mésoéchelle comprenant la taille et l'orientation relative des domaines microcristallins séparés par des zones amorphes moins ordonnées [122, 124].

En ce qui concerne l'absorption, les polymères avec un bas poids moléculaire représentent un plus grand pourcentage des chaînes de polymères non couplées. Les chaînes latérales (alkyle) du polymère P3EHT sont responsables des petites torsions dans la structure du thiophène, perturbant ainsi la conjugaison du polymère [17, 125, 126]. Le spectre du P3EHT avant le *quenching* est décalé vers le rouge par rapport à celui effectué après le *quenching*. Il présente également un épaulement vibronique à énergie plus faible (à 2,2 eV).

Ici, pour faciliter l'écriture, il sera plutôt dit cristallin avant le *quenching*, et amorphe après le *quenching*. Cette classification n'est pas très rigoureuse, car après le *quenching*, l'échantillon présente aussi des régions cristallines, mais avec une prédominance de régions amorphes. Ce comportement est communément observé dans tous les spectres de P3EHT. Ce petit épaulement d'absorption représente l'interaction faible intermoléculaire - dans les chaînes des polymères [127]. Le décalage vers le bleu du polymère dont le domaine amorphe est plus grand a été causé par une diminution de la longueur de conjugaison du polymère.

Le spectre d'absorption du P3EHT cristallin est légèrement différent de celui du P3EHT amorphe. Le premier présente des structures vibroniques dont il sera question par la suite. De plus, le pic du P3EHT amorphe (2.75eV) a un écart vers le bleu par rapport au P3EHT cristallin. Le pic d'absorption indique une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  [21].

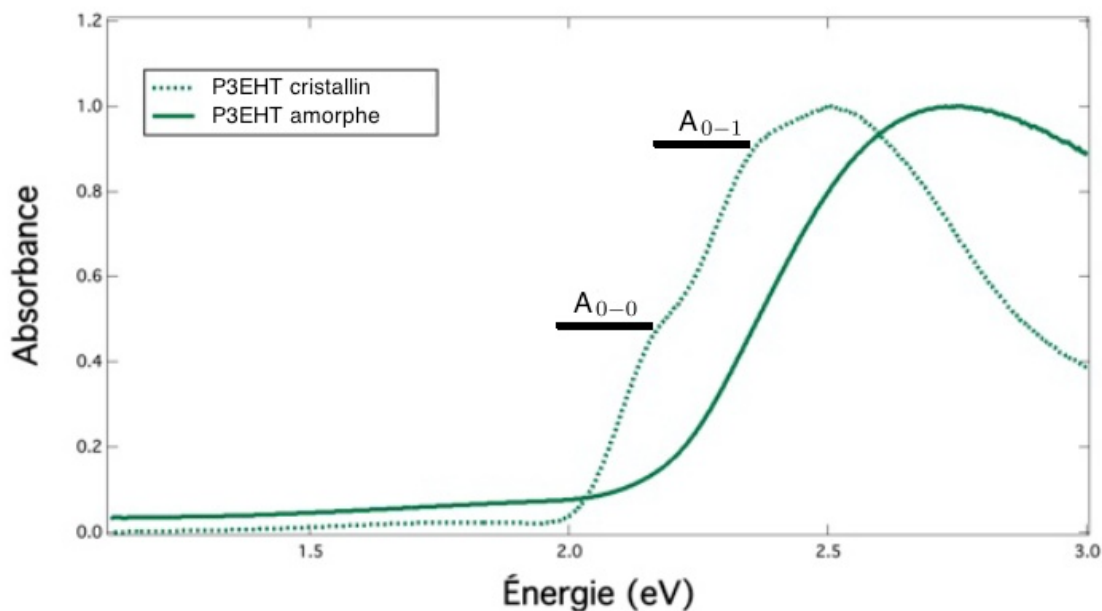


Figure 3.2 – Spectres d’absorption de l’échantillon de P3EHT cristallin (en pointillé) et amorphe (ligne pleine). Décalage vers le rouge observé dans le cristallin par rapport à ce qui est devenu amorphe. Les films minces ont été faits de *spin-coating* 10 mg de polymère par 1 ml de chloroforme à 1500 rpm pour 60s sur un substrat de verre.

L’énergie de l’écart (gap energy) est plus petite pour P3EHT cristallin (2 eV), cela est dû à une réduction du désordre entropique [128, 129].

Le spectre d’absorption du P3EHT cristallin présente des structures vibroniques, ces deux épaules sont aussi trouvées à P3HT [128]. L’absorption d’un photon dans l’état amorphe présente un plus grand nombre d’états excités en comparaison à l’état cristallin. C’est la raison pour laquelle les transitions vibroniques ne sont pas présentées au spectre du P3EHT amorphe. Dans le spectre d’absorption pour le P3EHT cristallin, les transitions  $A_{0-1}$  et  $A_{0-0}$  présentent des pics à 2,4 eV et 2,2 eV respectivement (voir la figure 3.2). De plus, l’élargissement du spectre d’absorption est plus prononcé dans la structure amorphe. Ce comportement est dû à l’absence des structures vibroniques.

Le début de l’absorption (1,9 eV) pour la famille P3AT est la même pour tous les polymères, à l’exception du P3EHT, qui commence à 2,0 eV. Cette différence est probablement causée par les effets stériques (le volume occupé par une partie d’une molécule

rend difficile l'approche d'une autre partie de la molécule) responsables de l'inhibition de la planéité du squelette du polymère [130].

En ce qui concerne le spectre, l'échantillon P3EHT amorphe a une prédominance amorphe, car il présente des signatures spectroscopiques typiques des chaînes de P3AT amorphes, c'est-à-dire un pic élargi et un décalage vers le bleu [58, 131]. Le manque de structures vibroniques dans le spectre du P3EHT amorphe est un indice significatif suggérant que l'absorption a été faite pour un polymère amorphe [132]. L'étude de rayons X a été effectuée pour des polymères amorphes présentant le même comportement pour l'absorption [133]. Le spectre d'absorption contient deux informations typiques [90] :

- ★ à basse énergie : région où il y a des interactions faibles typiques aux agrégats H.
- ★ à haute énergie : région où il y a plus de désordre entre les chaînes avec la formation des états d'intrachaîne [110].

Il est connu que la région cristalline d'un polymère dépend de sa masse moléculaire [134]. En fonction de cette dernière, il est possible de déterminer le mode de cristallisation d'un polymère par la présence ou l'absence de chaîne pliante [122]. Cette influence de la masse moléculaire est plutôt vérifiée avec le changement de morphologie de nos échantillons (P3EHT cristallin et amorphe).

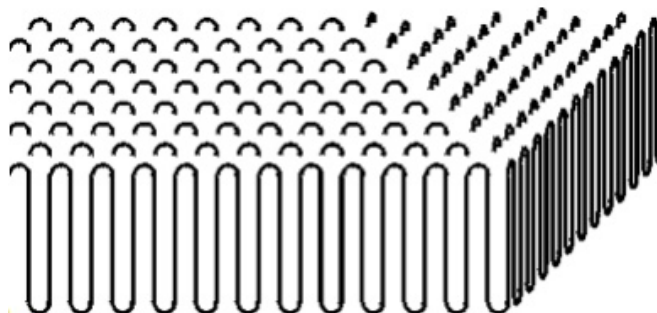


Figure 3.3 – Représentation des chaînes pliées, leur présence est fondamentale dans la formation des régions cristallines [11].

Pour la famille de P3AT, les spectres d'absorption ont la forme d'une distribution non poissonnienne, parce qu'ils sont formés pour des espèces interchaînes [119, 135]. Ceci dit, les couplages faibles, agrégats H (interchaîne), ont des transitions vibroniques

à basses énergies et une structure vibronique bien définie, ainsi qu'une augmentation de la longueur de conjugaison [119, 135].

### 3.2 Les spectres de photoluminescence (PL)

Le spectre de photoluminescence permet d'observer la relaxation des état d'émission caractérisé par un exciton intrachaîne (voir la figure 3.1). Ces états sont plus localisés que les états excités durant l'absorption, ce qui explique que le comportement de son spectre soit plus structuré que celui de l'absorption en comparaison avec la température ambiante.

L'observation des deux graphiques (3.4) et (3.5) de la PL en fonction de la température, permet de constater qu'avec l'augmentation de cette dernière, les transitions vibroniques deviennent moins étroites [136]. Cela s'explique par l'accroissement de l'énergie permettant l'accès à un niveau de plus haute énergie. À température élevée, il y a davantage de niveaux vibratoires de l'état du fondamental qui sont remplis selon la distribution de Boltzmann.

En conséquence, il y a plus de transitions du niveau fondamental ( $S_0$ ) à des niveaux vibratoires plus élevées du premier état électronique excité ( $S_1$ ). Il y a donc élargissement du spectre de PL résultant de la superposition de différents niveaux d'états vibroniques de chaque bande. Cependant, à basse température, il y a plus d'informations vibratoires, avec des spectres plus étroits, voir la figure 3.4. À très basse température, à 10 K par exemple, on «gèle» le système dans un état tel que l'énergie thermique n'influence presque plus les transitions. À basse température, il y a une progression, connue sous le nom de progression vibronique Franck-Condon [58].

Les changements de la photoluminescence qui varient selon la température permettent une compréhension plus approfondie du comportement des excitons intra-chaîne du polymère. Un décalage vers le bleu est observé dans la figure 3.4. Lorsque la température augmente, la transition vibronique 0-0 s'élargit pour le P3EHT cristallin. Par exemple, la comparaison des deux courbes à 290 K et 10 K permet de détecter des différences par rapport à la largeur du pic à basse température, laquelle est la moitié de celle

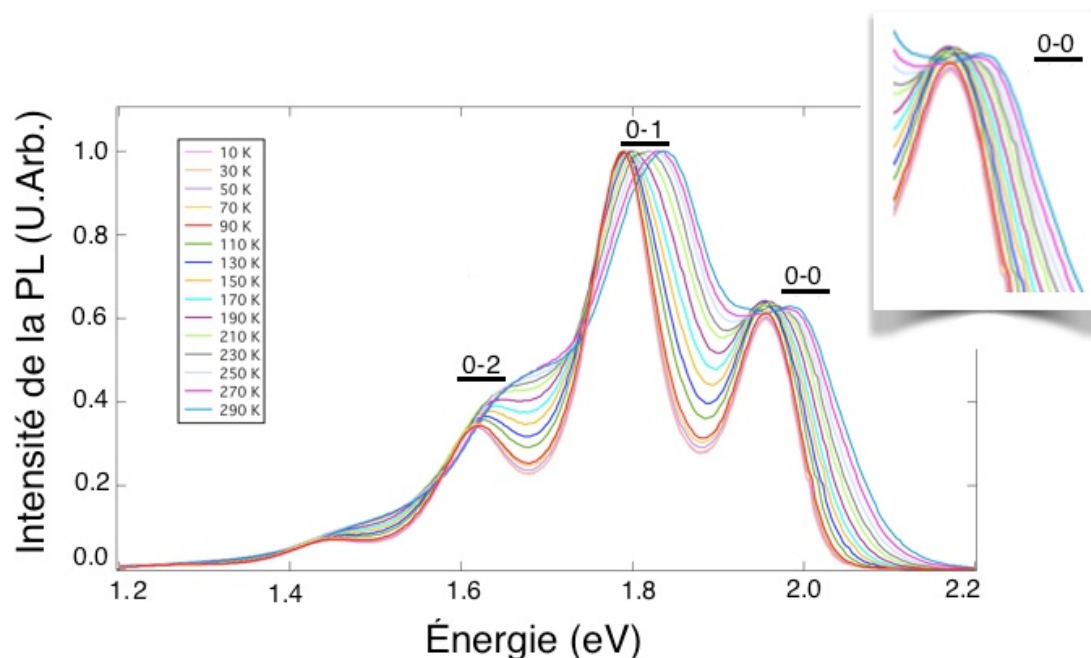


Figure 3.4 – Photoluminescence dépendante de la température pour le polymère P3EHT cristallin. Ces spectres ont été normalisés par rapport à la transition vibronique 0-1. Excitation laser à 532 nm, 50mW. Les températures sont représentées par différentes couleurs.

mesurée à 290 K. La chaleur donne ainsi accès aux plus hauts niveaux d'énergie dans la bande dont les niveaux vibroniques plus bas sont normalement interdits. La plupart des transitions deviennent permises, ce qui explique la croissante de l'énergie et la raison pour laquelle on observe le décalage vers le bleu. Cette caractéristique est typique des agrégats H [58].

Le spectre d'émission de la PL a une transition vibronique basse 0-0 et obéit à une augmentation de bandes latérales Franck-Condon avec quelques modifications [57].

Au chapitre 1, il est mentionné que le P3EHT est habituellement un agrégat H et théoriquement, la transition 0-0 est interdite par symétrie. Le désordre thermique affecte la loi de sélection, ce qui fait que la transition vibronique 0-0 est permise. Comme discuté auparavant, la transition 0-0 n'est pas permise pour les agrégats H. Cependant, dans les spectres de photoluminescence, cette transition est toujours présente, tel qu'illustré à la

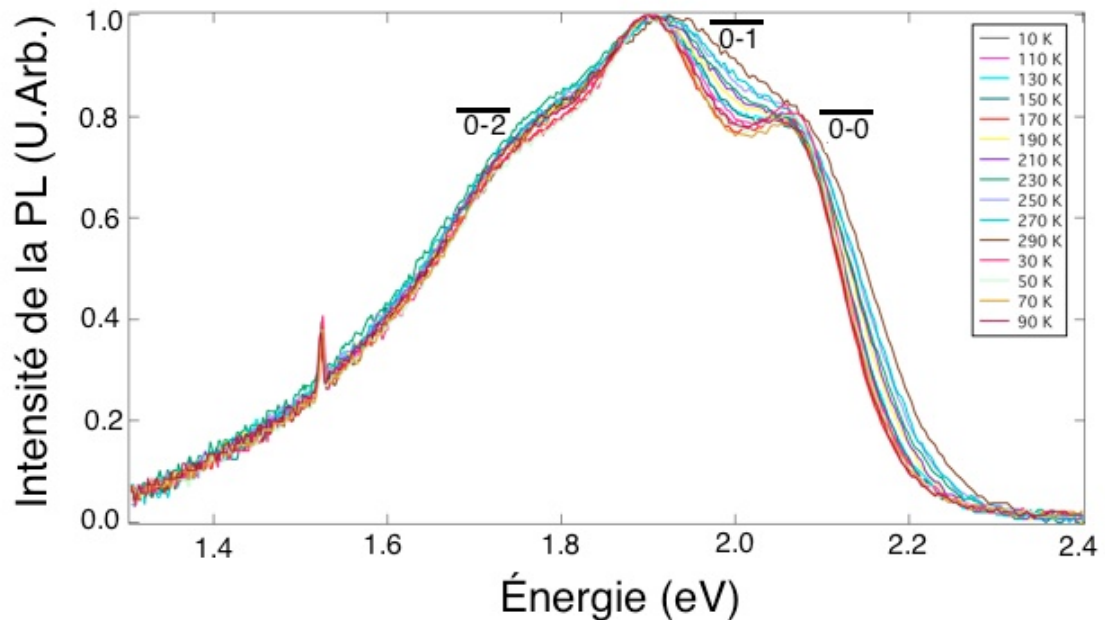


Figure 3.5 – Photoluminescence dépendant de la température pour le polymère P3EHT à l'état amorphe. Ces spectres ont été normalisés par rapport à la transition vibronique 0-1. Excitation à 332nm, 50mW. Les températures sont représentées par des couleurs différentes.

figure 3.4. La symétrie du système était probablement brisée dû à des défauts chimiques ou à des torsions qui brisent la symétrie de la chaîne du polymère [137].

Dans la famille P3AT, un décalage vers le bleu lorsque la température augmente (voir les spectres des figures 3.4 et 3.5) est typiquement observé. À la figure 3.7, il a été observé que le format et le rapport entre les transitions vibroniques sont maintenus constants lors d'une variation de la température (P3EHT cristallin), ce qui suggère que la contribution relative des excitons et des agrégats intra-chaîne sont les mêmes et ne changent pas avec la température. Le spectre normalisé de PL (figure 3.4) affiche un caractère hybride : le rapport 0-0 par rapport à la première bande vibronique (0-1) augmente avec la température de manière caractéristique aux agrégats H. Les deux spectres de photoluminescence présentent des structures vibroniques. Cependant, pour le P3EHT cristallin, cela est plus prononcé jusqu'à la température 130K, ce qui est un clair indicateur d'émission à une seule chaîne, reflétant une fois de plus les caractéristiques des

agrégats H. Cependant, à 150 K la courbe ne suit pas le comportement attendu, c'est-à-dire selon l'augmentation de la température ce rapport allait accroître s'il suivait l'allure des agrégats H. On peut attribuer cela à l'apparition des agrégats J [57]. Pour les agrégats J, le rapport de PL diminue normalement avec l'augmentation de la température. L'élévation de la température augmente en effet l'entropie et le désordre. Il y a donc une transition pour le modèle J.

Sans le désordre, l'émission 0-0 est typique pour les agrégats H. Selon la figure 3.5, la forme du spectre décrit de manière évidente le caractère amorphe de notre échantillon. Les pics sont bien plus étendus pour le polymère cristallin, même à basse température. L'élargissement des pics résulte de l'augmentation de l'entropie causé par un désordre thermique [138].

À la figure 3.6, deux caractéristiques du spectre mentionnées ci-haut peuvent être observées : l'augmentation de température est compensée par un décalage vers bleu (*bleu-shift*) et l'élargissement des pics résultent de l'augmentation de l'entropie causée par un désordre thermique. Ce mode caractéristique du couplage excitonique pour nos échantillons des films minces a été observé dans les régions amorphes (ceux qui réduisent le couplage intra-chaîne et interchaîne) ainsi que les longueurs de conjugaison des polymères [94].

La figure 3.7 se compare aux recherches antérieures pour lesquelles des échantillons (méthode *spin-coating*) de polymères conjugués ayant un rapport 0-0/0-1 inférieur à 1 (facteur indicatif du couplage interchaîne observé dans les agrégats H) [139].

En regardant la figure 3.7, on constate que le rapport 0-0/0-1 pour le P3EHT cristallin est inférieur à celui qui est amorphe. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la transition vibronique 0-0 est interdite. Cependant, il était déjà discuté qu'elle devient permise à cause du désordre thermique. Donc, il est évident que les transitions 0-0 pour le P3EHT amorphe doivent avoir une valeur supérieure que celles du P3EHT cristallin, car il présente un plus grand désordre dû à sa morphologie. De plus, cette constatation est présente dans le graphique qui représente la PL (figure 3.4), car les transitions vibroniques sont bien plus étroites et définies que pour le P3EHT cristallin. Il faut également remarquer que le rapport 0-0/0-1 augmente l'intensité de la photolumi-

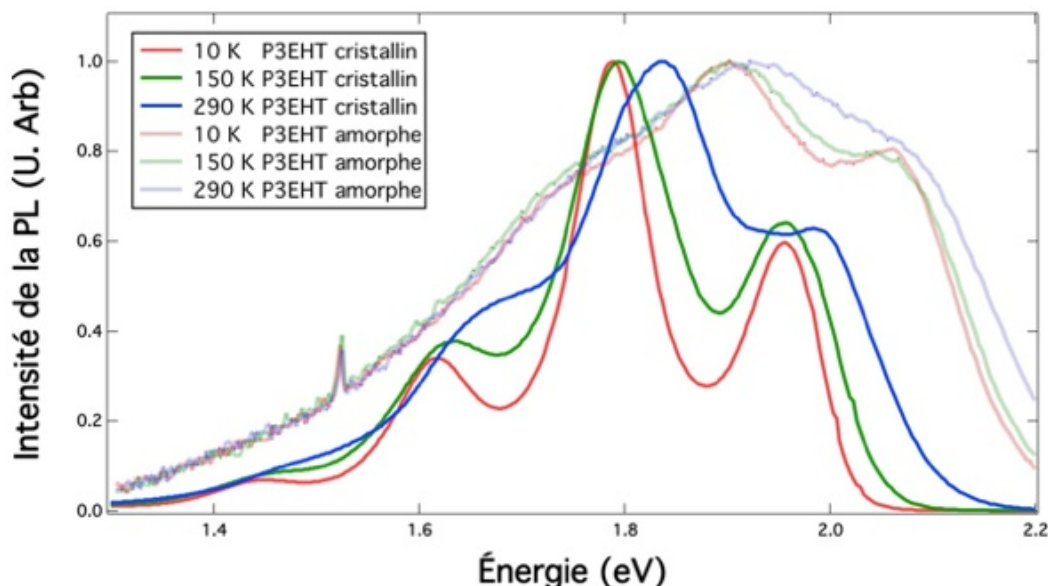


Figure 3.6 – Comparaison pour la photoluminescence dépendant de la température pour le polymère P3EHT à l'état cristallin et amorphe. Il y a un décalage vers le bleu pour le P3EHT à l'état cristallin par rapport à celui qui est dans l'état amorphe. La gamme de température choisie pour ce graphique est composée par les extrêmes 10 K et 290 K ainsi que pour une température moyenne entre ces deux extrêmes (150 K).

nescence pour l'échantillon amorphe. Cela correspond à notre hypothèse qu'à la suite de la trempe, il y a plus de régions amorphes. Le rapport 0-0/0-1 de la photoluminescence diminue (augmente) pour les agrégats J (agrégats H) avec l'augmentation de température ou la diminution du désordre [90]. Effectivement, l'augmentation du désordre ou de la température a pour conséquence que les excitons sont localisés. L'augmentation des rapports 0-0/0-1 de la PL suit l'augmentation de la température. À basse température, il y a augmentation des interactions intrachânes. Le modèle des agrégats H devient alors inadéquat [90].

Une analogie peut être faite au niveau de la morphologie, avec des polymères qui ont un plus grand poids moléculaire, tel qu'observé par Silva et al [140]. Enfin, la diminution du rapport 0-2/0-1 de la transition vibronique du P3EHT cristallin est attribuée à la diminution du facteur Huang-Rhys, car il représente l'intensité du couplage entre les électrons et les modes de vibration d'une molécule [140] et il indique le degré de



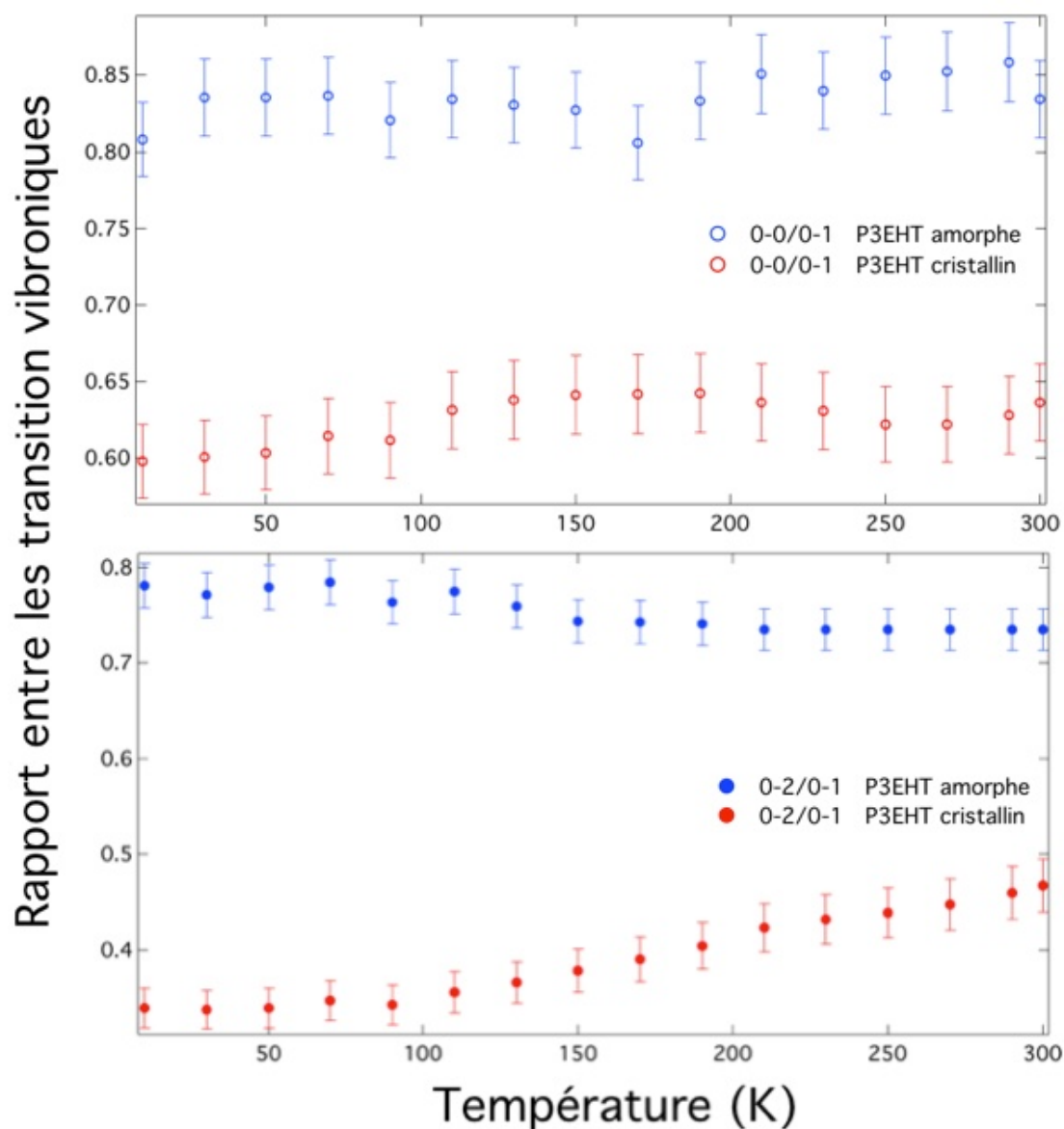


Figure 3.7 – Rapport entre les transitions 0-0/0-1 et 0-2/0-1 pour le polymère P3EHT cristallin (en rouge) et amorphe (en bleu). Ces transitions sont présentées dans les spectres de PL (figures 3.4 et 3.5). Les résultats expérimentaux possèdent son incertitude ( $\pm 5\%$ ) représentée seulement pour le rapport entre les transitions vibroniques, car pour la température elle était négligeable.

désordre torsional le long de la chaîne du polymère.

En général, selon la littérature scientifique [57], le rapport entre les transitions vibro-

niques est :

★ 0-0/0-1 : il est proportionnel au poids moléculaire. Plus le poids est grand, plus grand sera ce rapport. De plus, il est un indicatif de la dépendance du couplage excitonique intrachaîne [108, 135].

★ 0-0/0-2 : il y a aussi une dépendance par rapport au poids.

Donc, pour des échantillons avec un grand poids moléculaire (et un facteur HR petit) le rapport sera faible.

Toutes ces remarques se sont avérées vraies dans la figure 3.4 si on se souvient que les polymères avec les grands poids moléculaires ont une grande région amorphe. Ceux-ci sont équivalents aux échantillons amorphes qui présentent cette même morphologie.

Normalement, le rapport 0-0/0-1 de la PL augmente lorsque la masse moléculaire augmente, car la quantité de chaînes planaire diminue et donc le couplage excitonique interchaîne diminue aussi [141]. À titre d'exemple, à 50 K, ce même comportement est observé à la figure 3.7 pour le P3EHT amorphe (0.85) en comparaison au P3EHT cristallin (0.60). C'est encore un indice favorable à l'hypothèse initiale voulant que le changement de morphologie du P3EHT soit équivalente à une augmentation de masse moléculaire. Le rapport 0-0/0-1 < 1 est un fort indice pour détecter la présence des agrégats H, couplage interchaînes [112]. Lorsque le rapport 0-0/0-1 du P3EHT amorphe diminue, la transition vibronique 0-1 augmente en raison de la diminution du couplage intrachaîne [117]. Les échantillons P3EHT cristallin et amorphe ont eu le rapport 0-0/0-1 < 1. Par contre, le rapport pour le P3EHT amorphe (moyenne de 0.85) est dû à des défauts qui sont introduits aux chaînes des polymères intrachaîne et interchaîne [142].

À l'opposé, pour agrégats J, ce même rapport est supérieur à un, cela est dû à la transition 0-0 permise [112]. Ce rapport n'est pas observé dans les échantillons utilisés pour cette expérience. Cependant sa contribution à la compréhension du modèle HJ est importante. La nouveauté de ce modèle consiste au fait que pour un même polymère conjugué, il est possible d'observer la présence de ces deux agrégats à la fois.

Par exemple, la présence des agrégats J est expliquée par la croissance du chevauchement des orbitales  $\pi$ , qui ont une longueur de conjugaison supérieure à celle présentée par des agrégats H [119, 135, 143]. La raison pour laquelle  $A_{0-0}/A_{0-1} > 1$ , selon

quelques auteurs [118], est dû au processus de cristallisation où quelques fractions des longues molécules peuvent s'attacher au cristal. Des recherches ont été faites avec le monocristal PEHT lorsque la conformation moléculaire est très étirée en chaîne soit avec une augmentation de la longueur de conjugaison, caractéristiques habituellement trouvées dans les agrégats J [144].

Selon l'équation 3.1 et le graphique 3.4, il est possible de déterminer la valeur la largeur de bande de l'exciton  $W = 0.168$  eV du P3EHT cristallin. Pour le P3HT, polymère conjugué le plus étudié, qui présente beaucoup de similarités au P3EHT a un  $W = 0.12$  (masse moléculaire non-élève) [5]. Ce même comportement était observé pour Paquin et ses collaborateurs [5], lors de l'étude de la cohérence des excitons du PEHT, sujet qui ne sera pas abordé dans cette recherche. Cela est encore un fort indice de la validité du modèle HJ, raison pour laquelle  $W$  a une valeur plus grande que la valeur attendue si c'était simplement des agrégats H.

La valeur maximale (0.64) du rapport de transition vibronique 0-0/0-1 du spectre d'absorption du P3EHT cristallin se trouve à 150 K. Cette valeur est importante, car à partir de cette température le rapport 0-0/0-1 est en train de diminuer. Ce rapport à 150 K était 1.95 eV. Il est connu que la transition 0-0 est un indice de désordre, degré de torsion des polymères. Cette transition décroît selon l'augmentation de la température pour les agrégats J et augmente pour les agrégats H. Selon la figure 3.7, les deux comportements sont observés, car il y a la compétition entre les agrégats H et J.

Il y a une augmentation du rapport 0-0/0-1 du P3EHT cristallin selon la température jusqu'à 150 K (égal à 1.96 eV). Selon la théorie des agrégats H cela implique une réduction de  $W$ . Cependant ce comportement n'était pas observé. La valeur de  $W = 0.16$  est plus grande que la valeur attendue. Cela c'est un autre résultat positif qui favorise la véracité du modèle HJ. Lors que  $(\Delta T k_b)$ , où  $k_b$  est la constante de Boltzmann, est dans l'ordre de la partition de l'énergie  $\Delta E$ , le rapport 0-0/0-1 diminue avec l'augmentation de la température (voir la figure 3.7). Ce qui est caractéristique des agrégats J. Ce comportement est dû à l'élongation des chaînes causée par l'alignement entre les transitions de dipôles ; ce qui augmente le rapport 0-0/0-1 de la PL.

La comparaison du spectre d'absorption (figure 3.2) (environ 290 K) et celui de pho-

toluminescence mesurés à température ambiante (figures 3.4 et 3.5) permettent d'observer que les spectres de PL ont une largeur de bande plus étroite que celle de l'absorption. Cela est dû au fait que les spectres d'absorption des échantillons ont une plus large gamme de longueurs de conjugaison, et ainsi une large gamme d'énergies, résultant en un spectre plus large. Cependant, lors de l'émission, les excitons se dirigent d'un état de plus haute énergie à un état de plus basse énergie, résultant ainsi en une largeur de bande de spectres plus étroite.

Pour conclure cette section, il s'avère que la PL est très sensible à la morphologie [84]. Le comportement H et J dépend de la morphologie. Par exemple, les longues chaînes ordonnées ont une faible interaction interchaîne (J). Les courtes chaînes, pour leur part, ont un couplage plus fort entre chaînes (H). C'est pour cela que la PL est une bonne mesure pour observer le modèle HJ. Selon le modèle HJ, il est possible d'affirmer que les propriétés générales sont similaires à celle trouvées dans une chaîne simple.

### 3.3 L'étude de polarons à travers l'absorption photo-induite

Lors de l'expérience de PIA, la molécule excitée par le laser passe à l'état excité  $S_1$ . Ensuite, la lumière utilisée pour sonder l'échantillon ne fait que diminuer l'absorption de cet état excité [21].

Après l'excitation de la molécule dans un état vibronique déterminé ( $S_1$ ), la relaxation rapide laisse la molécule dans le plus bas état vibronique de  $S_1$ . L'étude de PIA dans les domaines de matériaux organiques est intéressante pour comprendre la nature de la recombinaison cinétique des espèces générées dans ces échantillons [145, 146]. En général, il y a deux différents mécanismes pour changer la transmission des espèces excitées, lors de l'étude de l'absorption photo-induite :

- ★ le photoblanchiment ;
- ★ l'absorption photo-induite.

Le photoblanchiment est observé lorsque l'état fondamental de l'échantillon en étude est presque dépeuplé, ce qui diminue l'absorption de l'état fondamental. Cependant, cela entraîne une augmentation de la transmission dans la région du spectre d'onde d'ab-

sorption de l'état fondamental, ce qui cause  $(\frac{\Delta T}{T}) \gg 0$ . Lorsqu'il y a une transition de polarons, l'absorption photo-induite diminue la transmission de l'échantillon dans les régions spectrales sondées, et dans ce cas,  $\frac{\Delta T}{T} \ll 0$ .

Les matériaux organiques, comme ils sont porteurs de charges, peuvent être polarisés. Cette polarisation change la distribution de charges du milieu, comme il est présenté au premier chapitre avec la formation de polarons. C'est l'intensité du couplage entre l'électron et le matériau auquel il est entouré qui détermine les propriétés des polarons [147]. À partir des spectres de l'absorption photo-induite quasi-équilibre (PIA) en fonction de l'énergie (voir le spectre de 3.8), des transitions de polarons à environ 1.18 eV ont été observées pour P3EHT cristallin et 1.36 eV pour P3EHT amorphe.

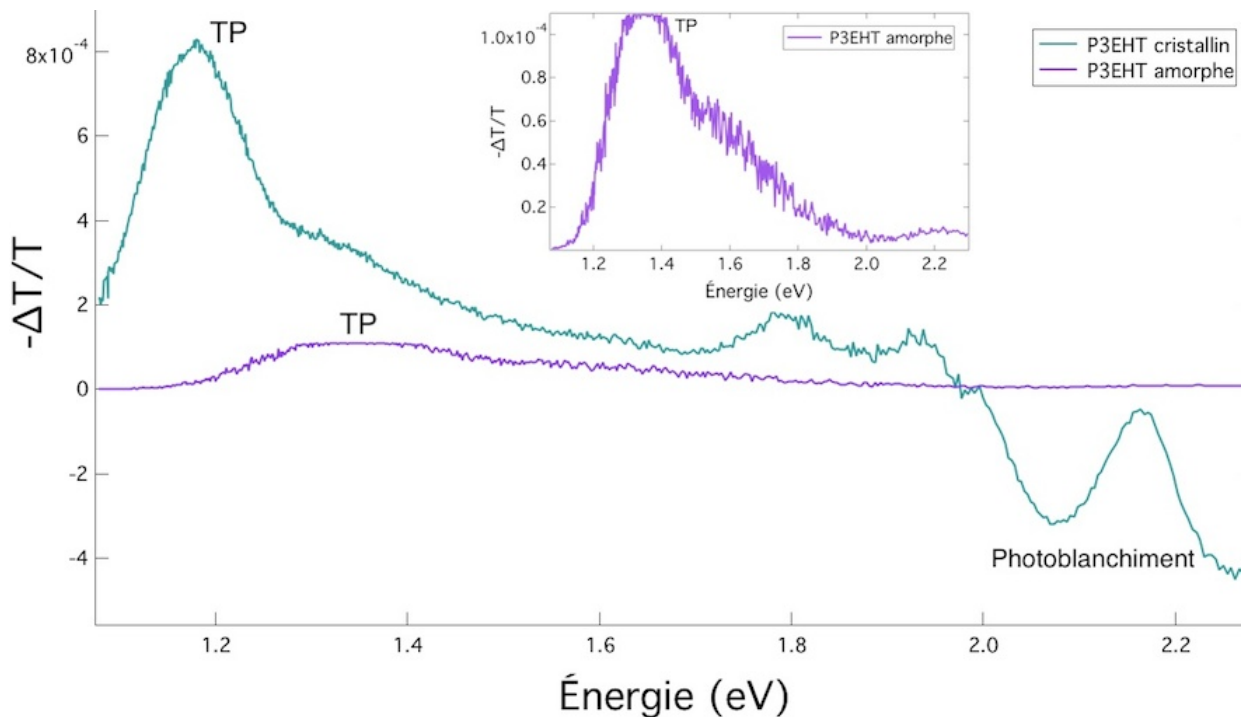


Figure 3.8 – Pour l'échantillon P3EHT cristallin (en vert), l'absorption photo-induite a un pic à environ 1.18 eV, qui représente une transition de polarons (TP). PIA spectre pour P3EHT amorphe (en violet) avec une TP à 1.36 eV. Un agrandissement de la région de TP est présenté dans la partie supérieure centrale. Ces échantillons étaient à  $T = 10$  K, excités à 2.33 eV. Le signal négatif à partir de 1.93 eV est attribué au photoblanchiment.

Selon la figure 3.8, la variation du taux de transmission  $(\frac{\Delta T}{T})$  est négative lorsqu'il

Il y a présence de polarons et d'excitons singulets [148, 149]. Les transitions abruptes dans le spectre d'absorption photo-induit quasi-équilibre (PIA) sont de bons indices de la présence de polarons. La seule partie positive est causée par le photoblanchiment à une énergie supérieure à 1.93 eV. Ce phénomène coïncide avec la position spectrale de l'absorption de l'état fondamental, causé par le blanchiment de l'état fondamental, c'est-à-dire la transition 0-1. Contrairement à ce qui était observé au P3EHT cristallin, le photoblanchiment ne pouvait être observé pour le P3EHT amorphe (figure 3.8). Il est probable que cette région se trouve à une plus haute énergie, supérieure à la plage d'énergie utilisée pour réaliser le montage de cette expérience. Cependant, il est possible d'observer une transition de polarons à 1.36 eV pour l'échantillon P3EHT amorphe. Mesurer le PIA en fonction de la fréquence à cette énergie constitue un bon moyen de confirmer la présence de polarons. En effet, si la transition de polaron est présente, sa durée de vie pourra être calculée grâce à cette mesure, comme il sera expliqué par la suite. Environ à 1,4 eV, les deux courbes de la figure 3.8 vont avoir l'absorption. Cela est une similarité entre les deux échantillons, P3EHT cristallin et amorphe.

Dans le spectre de PIA (voir la 3.8), il y a essentiellement des excitons singulets et des polarons. Les deux pics de l'échantillon P3EHT cristallin à 1.82 eV et à 1.95 eV se réfèrent à des transitions électroniques de l'exciton à l'état singulet. Pour l'autre échantillon, ces transitions n'étaient pas observées. Les états excités ne sont pas tous identiques pour toutes les espèces optiques excitées qui se trouvent dans les polymères conjugués. Par exemple, la transition dans un exciton est différente à celle d'un polaron. Le schéma ci-dessous illustre bien cette différence. La création d'un polaron permet l'apparition d'un niveau d'énergie, en provenance de l'énergie d'écart. Il y a trois sous-écarts d'énergie de transition ( $P_1, P_2, P_3$ ). La mesure de ces transitions permet de déterminer l'énergie de réorganisation. Cependant, pour l'exciton il y a seulement deux transitions électroniques disponibles ( $X_1$  et  $X_2$ ) [75].

Grâce à la modulation en fréquence du spectre de la figure 3.10 du signal de PIA ( $\frac{\Delta T}{T}$ ) pour les deux échantillons, il sera possible de déterminer le temps de vie des polarons. La durée de vie du polaron a été mesurée avec la sonde fixe à 1.18 eV (P3EHT cristallin) et à 1.30 eV, parce qu'en variant le signal de la sonde, c'est à ces valeurs que le maximum

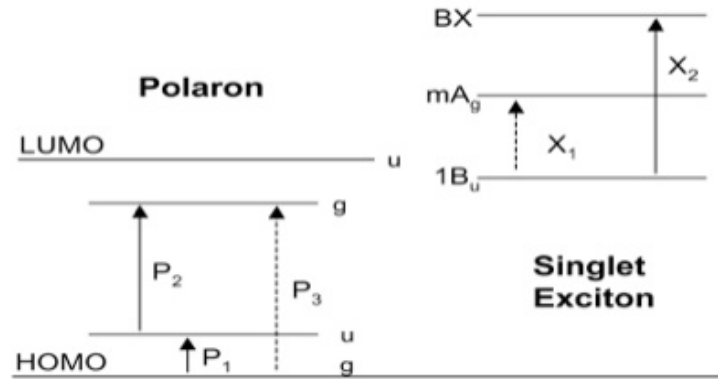


Figure 3.9 – Diagramme de niveau d'énergie pour une transition de polaron et pour l'exciton singulet. La lettre g signifie qu'il y a une transition paire et une transition impaire. P<sub>3</sub> est une parité qui n'est pas permise et X<sub>1</sub> représente un faible chevauchement des intégrales. (Adapté de [75]).

d'intensité de la valeur du signal de PIA a été mesuré. Pour mieux comprendre l'origine de la durée de vie des polarons, il est important d'analyser la cinétique de recombinaison des photoexcitations dans les semiconducteurs organiques. Il existe deux sortes de recombinaisons : monomoléculaire et bimoléculaire. La recombinaison de dispersion a été obtenue de façon empirique, où la réponse à l'excitation est fonction de la fréquence. Epshtein et al. [150] ont utilisé l'équation 3.2 pour les polymères conjugués, où  $\omega = 2\pi f$  est la fréquence de modulation, G le taux de génération,  $\gamma$  est le paramètre de dispersion,  $\sigma$  est la section transversale d'absorption de la photo-excitation et d est l'épaisseur du film :

$$-\frac{\Delta T(\omega)}{T} = PIA(\omega) = PIA_I(\omega) + iP_{IA_Q}(\omega) = \left(\frac{G\tau^*}{2}\right) \frac{\sigma d}{1 + (i\omega\tau^*)\gamma} \quad (3.2)$$

Le signal de PIA est représenté dans la forme complexe. Il peut donc être réécrit de la façon suivante :

$$PIA(\omega) = PIA_R(\omega)e^{i\phi(\omega)} \quad (3.3)$$

Et alors, la phase sera :

$$\phi(\omega) = \arctan(PIA_Q(\omega)/PIA_I(\omega)) \quad (3.4)$$

Pour le cas non-dispersif ( $\gamma = 1$ ), la phase sera :

$$\phi(\omega) = -\arctan(\omega\tau^*) \quad (3.5)$$

Par contre, pour le cas dispersif  $0 < \gamma < 1$ :

$$\phi(\omega) = -\arctan\left(\frac{\sin(\pi\gamma/2)(\omega\tau^*)^\gamma}{1 + \cos(\pi\gamma/2)(\omega\tau^*)^\gamma}\right) \quad (3.6)$$

En sachant que cette phase est trouvée expérimentalement, le temps de vie  $\tau^*$  pourra être isolé dans les équations 3.5 et 3.6. Donc, la durée de vie sera respectivement :

Pour le cas sans dispersion :

$$\tau^* = \omega^{-1} \tan(-\phi) \quad (3.7)$$

Pour le cas avec dispersion :

$$\tau^* = \omega^{-1} \left( \frac{\sin(-\phi)}{\sin(\frac{\pi\gamma}{2} + \phi)} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (3.8)$$

Normalement, il y a contribution de différentes excitations qui vont superposer le signal du PIA. Afin de comprendre ces différentes contributions des composants individuels à la phase totale, voici un exemple avec deux composantes :

$$PIA_{tot} = |PIA_1| e^{i\phi_1} + |PIA_2| e^{i\phi_2} = |PIA_{tot}| e^{i\phi_{tot}}$$

Et alors, la phase totale  $\phi_{tot}$  sera :

$$\phi_{tot} = \arctan\left(\frac{|PIA_1| \sin\phi_1 + |PIA_2| \sin\phi_2}{|PIA_1| \cos\phi_1 + |PIA_2| \cos\phi_2}\right) \quad (3.9)$$

On peut montrer que cela est toujours vrai pour  $\phi_1 < \phi_{tot} < \phi_2$  et  $-\pi/2 < \phi_1, \phi_2 < \pi/2$  tant que  $\phi_1$  et  $\phi_2$  ont le même signe. L'arctan est défini comme étant dans le quatrième quadrant, car cette valeur est donnée par le lock-in. Normalement, les excitations avec un



temps de vie plus long vont avoir une phase plus négative que celles qui ont un temps de vie plus court. En faisant l'approximation  $\alpha_L d \gg 1$ , où  $\alpha_L$  est le coefficient d'absorption linéaire à longueur d'onde d'excitation, ce qui équivaut à la remplacer dans l'équation  $\alpha_{-1}^L$ . En résumé l'équation 3.2 sera :

$$PIA(\omega) = \sum_{k=1}^2 \frac{PIA_k(0)}{1 + (i\omega\tau^*)^{\gamma_k}} \quad (3.10)$$

$$\text{où } PIA_k(0) = \frac{G_k \tau_k^* \rho_k}{2\alpha_L}.$$

Enfin, il ressort essentiellement des résultats de l'émission de la dépendance de fréquence que le PIA diminue plus rapidement avec la fréquence à environ 1.18 eV (cristal) et 1.30 eV (amorphe), voir la figure 3.8. La diminution rapide de la PIA identifie les polarons avec une longue durée de vie moyenne. La prochaine étape sera de trouver la durée de vie moyenne des polarons en ajustant les données expérimentales dans la formule de l'équation de recombinaison dispersive, réécrite avec une autre nomenclature que celle présentée à [150] :

$$-\frac{\Delta T}{T} = \frac{\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_o}{1 + (\omega\tau)^{\gamma}} \quad (3.11)$$

Où  $\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_o$  est le signal de PIA à la fréquence initiale,  $-\frac{\Delta T}{T}$  est le signal de PIA mesuré,  $\omega$  est la fréquence de modulation de la pompe,  $\gamma$  ( $0 < \gamma \leq 1$ ) est le facteur qui indique le degré de dispersion du temps de vie et finalement  $\tau$  est le facteur qui détermine le temps de vie des polarons.  $\gamma$  et  $\tau$  sont des valeurs extraites de l'analyse du signal mesuré (en ajustant l'équation 3.11 avec les valeurs expérimentales). La démonstration mathématique de l'équation 3.2 est présentée en détails dans l'article [150] par Österbacka et collaborateurs.

Pour le PEHT cristallin et amorphe, l'intensité du rapport  $\frac{\Delta T}{T}$  est maximale à très basse fréquence, ce qui correspond à l'absorption maximale de l'absorption photo-induite à l'excitation du laser continue. À haute fréquence, il y a décroissance du signal  $\frac{\Delta T}{T}$  pour les deux échantillons. Le P3EHT cristallin décroît plus rapidement, ce qui donne une

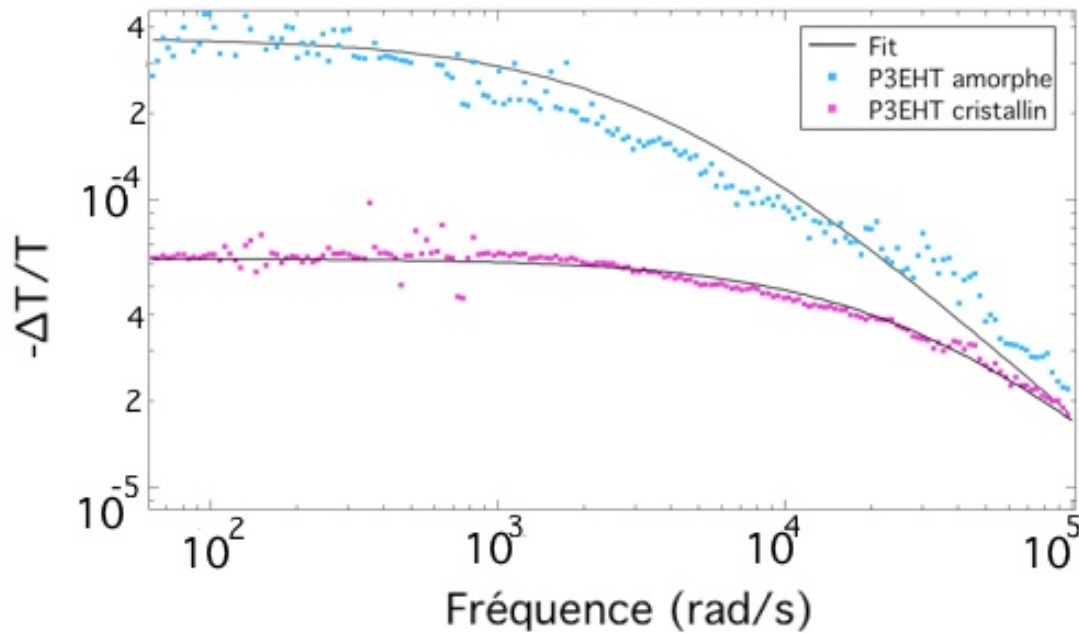


Figure 3.10 – Modulation en fréquence pour le signal de PIA de PE3HT cristallin (en rose) et PE3HT amorphe (en bleu). L'échantillon PE3HT cristallin présente les polarons à 1050 nm et une durée de vie moyenne de 33  $\mu$ s. Ainsi que l'échantillon PE3HT amorphe avec la présence de polarons, à 950 nm et une durée de vie moyenne de 293  $\mu$ s. Température : 10 K. Excités à 2.33 eV.

information directe sur la durée de vie des polarons, tel qu'obtenu avec un ajustement du spectre mesuré à la courbe de l'équation 3.2.

Les polarons localisés (à 1.30 eV) du polymère P3EHT amorphe vivent plus longtemps 293  $\mu$ s que ceux qui ont été localisés dans ce même échantillon, mais pour P3EHT cristallin 33  $\mu$ s. Ce dernier sera probablement un polaron délocalisé. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, il est connu dans la littérature scientifique [17, 151–153] que les polymères avec des domaines amorphes prédominants ont une plus grande mobilité de charges. Comme on l'observe avec nos résultats, cela est aussi favorable à la formation de polarons ayant une plus longue durée de vie. On constate donc que la morphologie du polymère est un facteur important pour la formation et la durée de vie des polarons. Ces résultats sont prévisibles, car plus le mouvement de polarons est grand, plus la probabi-

lité de tomber dans les pièges d'énergie sera grande. Les domaines cristallins sont alors liés pour de très petites régions amorphes qui constitueront probablement ces pièges. Une faible dépendance à la fréquence est un indice de temps de vie réduit.

Le niveau d'excitation sous bande est fondamental dans le processus de création de polarons délocalisés et la formation de structure lamellaire en P3HT. Une façon d'augmenter la mobilité des porteurs est d'augmenter le couplage en lamelles 2D dans l'empilement- $\pi$  ( $\pi$ -stacking) [154], créant ainsi des polarons 2D sur les chaînes voisines [61, 155].

Les spectres photo-induits de mélanges donneur-récepteur sont bien connus et présentent de polarons délocalisés (interchaîne) [61], mais les polarons trouvés sont localisés (chaîne isolée) pour les deux échantillons étudiés, car ils sont donneurs d'électrons.

À la lumière de la comparaison de masse moléculaire entre les deux échantillons, il est clair que la fraction de volume occupé par l'amorphe présente une plus grande masse moléculaire due à sa morphologie. Cela indique que les P3EHT amorphes ont une plus grande interaction entre les chaînes. Ceci suggère que les interactions interchaîne sont perturbées par la morphologie.

La figure 3.11 confirme que le signal de PIA est directement proportionnel à la puissance, c'est-à-dire que l'augmentation de l'intensité de la puissance du laser augmente l'intensité du signal de PIA [156]. La dépendance du signal PIA à la puissance électromagnétique a été utilisée pour déterminer la nature de la recombinaison, moléculaire ou bimoléculaire. Où  $I$  est l'intensité du signal, et  $k = 1$  indique une recombinaison monomoléculaire et  $k = 0.5$  représente une recombinaison bimoléculaire dans une échelle logarithmique, comme observé à la figure 3.11. Selon cette même figure, l'échantillon P3EHT amorphe, présente seulement une recombinaison bimoléculaire ( $k$  à peu près 0.5). Cependant, l'échantillon P3EHT cristallin a une recombinaison monomoléculaire ( $k$  approximativement égal à 1). Les deux courbes sont linéaires à certains intervalles de puissance, même en variant ces intervalles, les valeurs de  $k$  seront approximativement dans le même ordre de grandeur, c'est-à-dire, 0,5 ou 1 selon le cas.

Dans ce chapitre, il était possible de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques et la dynamique du polymère P3EHT dans l'état cristallin et amorphe, ainsi

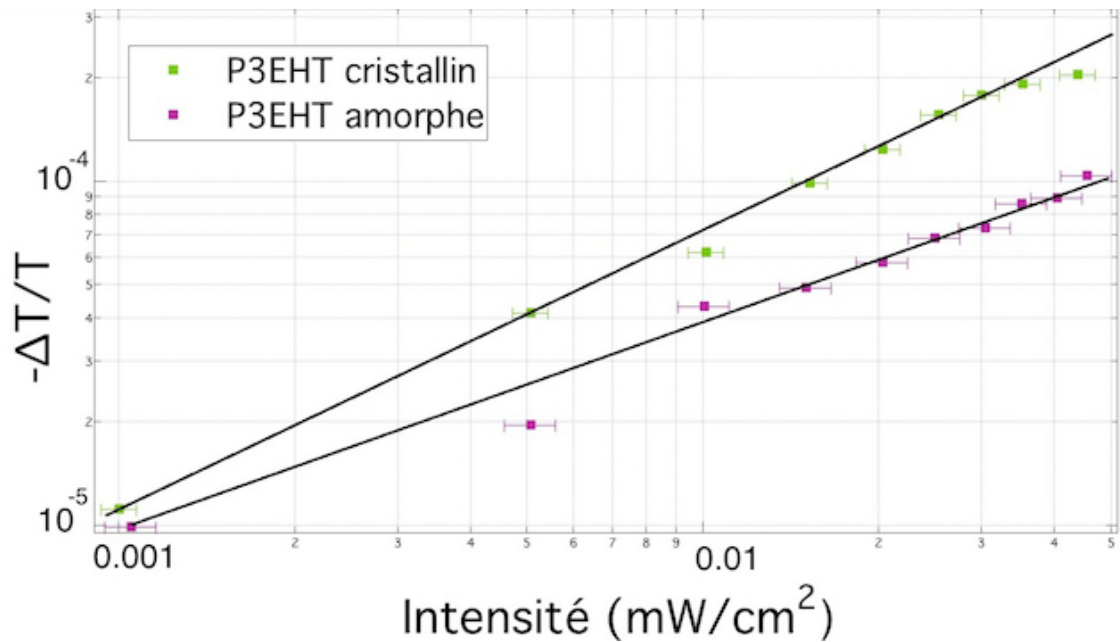


Figure 3.11 – L’absorption photo-induite en fonction de la puissance du polymère P3EHT, excité à 2.3 eV et à 10 K. La partie de droite (en vert) illustre l’absorption de l’échantillon cristallin à 1050 nm et à gauche (en magenta), celle de l’échantillon amorphe à 950 nm. Les droites en noir sont un repère visuel pour pouvoir identifier la recombinaison monomoléculaire ( $k \approx 1$ , pour les points verts) et bimoléculaire ( $k \approx 0.5$ , pour les points roses) dans une échelle logarithmique. Les résultats expérimentaux possèdent son incertitude représentée seulement pour les valeurs des abscisses (l’intensité). Elle provient des imprécisions de mesures de l’intensité de la puissance.

que de comprendre l’influence de la morphologie sur plusieurs de ses caractéristiques. La cristallisation est un facteur qui a une influence fondamentale dans les propriétés physiques, mécaniques ainsi que dans la performance des polymères dans leurs applications telles que cellules photovoltaïques, etc. Grâce à ces mesures, il était possible de confirmer les changements de la morphologie des échantillons avant et après le *quenching*. Dans toutes ces mesures, la différence entre les comportements cristallin et amorphe était évidente.

## CONCLUSION

Le but de cette recherche était d'étudier la dynamique des polarons dans les échantillons de P3EHT qui présente des morphologies différentes. L'une des influences de la morphologie aux polymères conjugués est la séparation des excitons, en conséquence, le transfert de charges [157]. Plusieurs raisons justifient l'intérêt et l'actualité de ce sujet dans le domaine de la photophysique des matériaux organiques. Il a tout d'abord été possible de vérifier la véracité du modèle hybride, connu comme modèle HJ, dans lequel des comportements a priori complètement opposés sont observés dans un même polymère. C'était la première fois que cela était vérifié avec le polymère P3EHT. Ce mémoire explique également pourquoi, par exemple, on a pu vérifier le modèle HJ et obtenir des caractéristiques tellement différentes pour notre échantillon avant et après le *quenching* ainsi que des changements dans la durée de vie de nos polarons.

Les polymères forment des microstructures semi-cristallines, en résultant ainsi des couplages intra et interchaîne qui affectent directement les propriétés des transports électroniques [158–163]. L'étude du transfert de charge des excitons pour ces deux échantillons de P3EHT a permis de mieux comprendre la dynamique des espèces photogénérées.

Par exemple, le fait de vérifier que la phase amorphe dans des régions semi-cristallines est étroitement liée à la formation des polarons [67]. Enfin, le modèle HJ a pour but de concilier les deux modèles et de réconcilier les différents comportements de photophysique [67, 164].

Comme on l'a vu, la photophysique des polymères conjugués est complexe, car il y a plusieurs facteurs qu'il faut considérer. Par exemple, les propriétés optico-électriques des semi-conducteurs organiques sont fortement influencées par la conformation de chaînes. Tous les changements qui occasionnent le désordre de la structure conformationnelle des polymères vont déterminer les propriétés électroniques. Il nous montre aussi un aspect plus essentiel, soit la liaison des macro-caractéristiques et micro-caractéristiques démontrée grâce aux études de la dynamique de la durée de vie des polarons. Il a été vérifié que le *quenching* a changé la morphologie du polymère P3EHT, par conséquent, cela a

changé sa masse moléculaire et les caractéristiques des espèces photogénérées, le temps de vie des polarons par exemple.

Par exemple, le polymère avant le *quenching* a eu une durée de vie plus petite ( $33\mu\text{s}$ ) que celui trouvé après le *quenching* ( $293\mu\text{s}$ ). Ce n'était pas une surprise sachant que le P3EHT cristallin présente des régions à prédominance cristalline. Selon la littérature actuelle, cela signifie une faible mobilité de charges en comparaison au polymère ayant des régions amorphes. Ces dernières facilitent en effet la mobilité des charges. Comme le polaron est fondamentalement une déformation des charges qui se propage dans le polymère, il est compréhensible que la morphologie facilitant le transport de charge présente une plus longue durée de vie pour les polarons.

Auparavant, il était possible d'étudier différentes caractéristiques du polymère pour le changement du poids moléculaire. Grâce à la nouveauté qui consiste à utiliser la technique pour faire le *quenching*, il est possible d'étudier le changement de la structure dans un même échantillon. Alors, la morphologie influence la performance et les propriétés optico électriques sont dues à la formation de régions de contact (*bulk*) lors du mélange de semi-conducteurs donneurs et récepteurs. Ce mélange est dicté par les deux phases présentes dans la conformation des polymères des longues chaînes. Il a été démontré par Silva et collaborateurs que les processus excitoniques sont extrêmement dépendants de la microstructure. Par conséquent, la masse moléculaire ainsi que le processus par lequel les polymères conjugués sont préparés sont des caractéristiques qui déterminent la microstructure des semi-conducteurs organiques [5]. Il est fondamental de continuer les recherches sur les nanostructures, car la compréhension de la structure et la dynamique sont fondamentales lors de l'élaboration et de l'optimisation de cellules photovoltaïques et d'autres applications en utilisant les semi-conducteurs organiques.

Comprendre plus en profondeur la dynamique des polarons, c'est aussi comprendre mieux la photophysique moléculaire. Une meilleure compréhension de la théorie, grâce à l'étude de la spectroscopie en continu, permet l'atteinte d'un but plus lointain, soit d'augmenter l'efficacité des matériaux organiques pour les utiliser dans la production d'énergie solaire, pour la production de cellules photovoltaïques. De plus, on sait que les polarons font partie d'un processus fondamental qui réalise la conversion de l'énergie

solaire en charges, qui génèrent ainsi l'énergie électrique.

Évidemment, dans ce type de recherche, toutes les informations sur la caractérisation du polymère peuvent enrichir et approfondir notre compréhension. On peut penser, par exemple, au DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). S'il existait un microscope par lequel il serait possible d'observer la création, la dissociation et le transport en fonction du temps, ce serait idéal. Cependant, comme cela n'est pas possible, la façon plus complète d'étudier les caractéristiques sur la dynamique des espèces photogénérées est de les étudier parmi les techniques résolues dans le temps. Ceci dit, pour la suite de cette recherche, il serait enrichissant d'utiliser ces techniques. Les mesures résolues en temps comme l'expérience d'absorption transitoire femto-seconde, la photoluminescence résolue en temps, profiteront à l'amélioration de notre connaissance sur la dynamique des polarons.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Hoppe et N. S. Sariciftci. *J. Mater. Res.*, 19 :1924–1945, 2004.
- [2] S.H. Park , A. Roy , A. J. Heeger et al. *Nat. Photon.*, 3 :297–303, 2009.
- [3] Renewable electricity futures study, Janvier 2013. URL : [http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/ATO-L3/slides\\_uel\\_spectro\\_electr-C.pdf](http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/ATO-L3/slides_uel_spectro_electr-C.pdf).
- [4] C. Scharsich , R.H. Lohwasser et al. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 50 :442–453, 2012.
- [5] F. Paquin , M. Cote , F. Spano and C. Silva et al. *Phys. Rev.*, B88 :155202, 2013.
- [6] B. Boudouris , V. Ho et al. *Macromolecules*, 44 :6653–6658, 2011.
- [7] A. Moliton. *Electronique et optoélectronique organiques*. Springer Paris, 2011.
- [8] Y. Zhang , K. Tajima et al. *Journal of the American Chemical Society*, 130 :7812–3, 2008.
- [9] J. J. Apperloo. *Interactions between  $\pi$ -Conjugated Molecules in their Charged and Photoexcited States*. Technische Universiteit Eindhoven, 2001.
- [10] G. Dellepiane , C. Cuniberti et al. *A. Phys. Rev. B.*, 48 :7850, 1993.
- [11] Représentation des chaînes pliantes des polymères, octobre 2013. URL : [http://www.materials.dept.shef.ac.uk/liquid\\_crystal/minim/pesc.gif](http://www.materials.dept.shef.ac.uk/liquid_crystal/minim/pesc.gif).
- [12] J. P. Jog. *Adv. Polym. Tech.*, 12 :281, 1993.
- [13] M. A. Baklar , N. Stingelin et al. *Adv. Mater.*, 22 :3942, 2010.
- [14] B. A. Collins , C. R. Mcneill , H. Ade et al. . *Phys. Chem. Lett.*, 1 :3160, 2010.



- [15] F. C. Jamieson , J. R. Durrant et al. *Chem. Sci.*, 3 :485, 2012.
- [16] F. Pascui. *Investigation of slow dynamic processes in amorphous and crystalline polymers by 1D-MAS NMR spectroscopy. PhD thesis.* ULB Sachsen-Anhalt, 2003.
- [17] V. Ho , B.W. Boudouris et R. A. Segalman. *Macromolecules*, 43 :7895–7899, 2010.
- [18] H. Shirakawa , E.J. Louis et A.G MacDiarmid. *J.C.S. CHEM. COMM*, pages 578–580, 1977.
- [19] O. Mikhnenko. *Singlet and Triplet Excitons in Organic Semiconductors.* Zernike Institute PhD Thesis Series, 2012.
- [20] W. A. Luhman , R. J. Holmes. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :153304–3, 2009.
- [21] T. E. Dykstra. *Photophysics of Conjugated Polymers. PhD thesis.* University of Toronto, 2008.
- [22] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids.* Oxford Clarendon Press, 1955.
- [23] Polymers, Mai 2013. URL : <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/polymers.htm/doi/>.
- [24] H. Wang , Y. Xu , X. X. Yu , R. Xing , J. Liu et Y. Han. *Polymers*, 5(4) :1272–1324, 2013.
- [25] J. Grimme and U. Scherf et al. *Adv. Mater*, 7 :292–295, 1995.
- [26] C.L. Gettinger , D.J. Pine et al. *J. Chem. Phys.*, 101 :1673, 1994.
- [27] S. V. Chasteen. *Exciton dynamics in conjugated polymer photovoltaics : steady-state and time-resolved optical spectroscopy. PhD thesis.* University of California Santa Cruz, 2005.
- [28] M. Heeney , I. McCullough et al. *Nat.*, 5 :328, 2006.

- [29] M. Tian. *Understanding the Organization and Reorganization of Polymer Cryst. PhD thesis*. Technische Universiteit Eindhoven, 2003.
- [30] C. Bailey , M. Heeney et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 127 :1078, 2005.
- [31] K. Rahimi. *Controlling the Crystal Growth and Morphology of Conjugated Polymers. PhD thesis*. University of Freiburg, 2013.
- [32] S. Mannsfeld , A. A. Virkar et al. *Adv. Mater*, 22 :3857, 2010.
- [33] B. J. Schwartz. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 54 :141–172, 2003.
- [34] S. Heun , A. B. Holmes et al. *J. Phys. : Condens. Matter*, 5 :247–260, 1993.
- [35] R. Chang , S.A. Chen et al. *Chem. Phys. Lett*, 317 :142–152, 2000.
- [36] Barbara J. Yu , D. Hu et P. F. *Science*, 289 :1327–1330, 2000.
- [37] K. S. Schweizer. *J. Chem. Phys.*, 85(2) :1156–1175, 1986.
- [38] M. Schreiber et S. Abe. *Synth. Met.*, 55 :50–55, 1993.
- [39] O. Lhost et J. L. Bredas. *J. Chem. Phys.*, 96(7) :5279–5288, 1992.
- [40] Z. G. Soos , S. Etemad et al. *Phys. Rev. B*, 47 :1742, 1993.
- [41] D. S. Galvao , S. Etemad et al. *J. Chem. Phys.*, 98(4) :3016–3021, 1993.
- [42] Biochimie, Mars 2012. URL : <http://www.life.illinois.edu/govindjee/biochem494/Abs.html>.
- [43] *IUPAC - Compendium of Chemical Terminology*. 2e ed., Blackwell Scientific, Oxford, 1997.
- [44] J. Franck. *Trans. Faraday Soc.*, 21 :536–542, 1926.
- [45] E. Condon. *Phys. Rev.*, 28 :1182–1201, 1926.
- [46] E. Condon. *Phys. Rev.*, 32 :858–872, 1928.

- [47] Spectroscopie électronique, Janvier 2013. URL : [http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/ATO-L3/slides\\_ue1\\_spectro\\_electr-C.pdf](http://www.ressources-pedagogiques.ups-tlse.fr/cpm/ATO-L3/slides_ue1_spectro_electr-C.pdf).
- [48] T. E. Dykstra , V. Kovalevskij , X. J. Yang et G. D. Scholes. *Chemical Physics*, 318(1-2) :21–32, 2005.
- [49] G. D. Scholes , P. L. Burn et al. *Physical Review B*, 61(20) :3670–13678, 2000.
- [50] Z. G. Soos et K. S. Schweizer. *Chemical Physics Letters*, 139(2) :196–200, 1987.
- [51] E.T. Niles , F. C. Spano et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 :259–63, 2012.
- [52] B. E. Kohler et I. D. W. Samuel. *Journal of Chemical Physics*, 103(14) :6248–6252, 1995.
- [53] B. E. Kohler et J. C. Woehl. *Journal of Chemical Physics*, 103(14) :6253–6256, 1995.
- [54] G. Rossi , R. R. Chance et R. Silbey. *Journal of Chemical Physics*, 90(12) :7594–7601, 1989.
- [55] S. N. Yaliraki et R. J. Silbey. *Journal of Chemical Physics*, 104(4) :1245–1253, 1996.
- [56] C. M. Byron et T. C. Werner. *J. Chem. Ed.*, 68 :433, 1991.
- [57] Interplay between intrachain and interchain interactions in semiconducting polymer assemblies, Juillet 2013. URL : [http://www.frias.uni-freiburg.de/matter\\_research/veranstaltungen/black-forest-focus/bff8/videos/video-spano/view?set\\_language=en](http://www.frias.uni-freiburg.de/matter_research/veranstaltungen/black-forest-focus/bff8/videos/video-spano/view?set_language=en).
- [58] J. Clarck , C. Silva , R. Friend et al. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :206406, 2007.
- [59] J. Vogelsang et J. M. Lupton. *Phys. Chem. Letters*, 3 :1503–1513, 2012.

- [60] I. D. W. Samuel , G. Rumbles et R. H. Friend. *Luminescence efficiency and time-dependence :insights into the nature of the emitting species in conjugated polymers*. World scientific publishing company, 1997.
- [61] D. Beljonne , J. Cornil , H. Sirringhaus et al. *Advanced Functional Material*, pages 229–234, 2001.
- [62] M. Yan et al. *Physical review letters*, 72 :1104–1107, 1994.
- [63] M. Yan , L. J. Rothberg , E. W. Kwock et T. M. Miller. *Physical review letters*, 75(10) :1992–1995, 1995.
- [64] R. Jakubiak ,C. Collison ,W. C. Wan et al. *Journal of physical chemistry A*, 103 :2394–2398, 1999.
- [65] B. Kraabel , V.I. Klimov , R. Kohlman et al. *Physical review B*, 61(12) :8501–8515, 2000.
- [66] I. B. Martini , A. D. Smith et B. J. Schwartzr. *Physical review B*, 69 :35204, 1999.
- [67] C. F. Spano et C. Silva. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 65 :477–500, 2014.
- [68] T. U. Eindhoven. *Exciton-polarons in self-assembling helical aggregates : relating optical properties to supramolecular structure. PhD thesis*. Eindhoven University of Technology Library, 2010.
- [69] Y. Gao. *Probing Morphology-Dependent Aggregation and Photocurrent Generation in Polymer/Fullerene Photovoltaic Devices. PhD thesis*. University of New Mexico,, 2011.
- [70] Formation d'un exciton, Avril 2014. URL : <https://www.lanl.gov/science/1663/june2010/story2a.shtml>.
- [71] F. G. D. Scholes et G. Rumbles. *Nat. Mater.*, 5 :683, 2006.
- [72] Z. Yu et P. F. Barbara. *J. Phys. Chem. B*, 108 :11321–11326, 2004.

- [73] L. Rothberg. *Semiconducting Polymers :Chemistry*, volume 1. Wiley-VCH, 2006.
- [74] P. F. Barbara , Y. J. Lee et al. *Acc. Chem. Res.*, 38 :602–610, 2005.
- [75] Paul D. Cunningham. *Optical pump terahertz probe studies of semiconducting polymers. PhD thesis*. University of Maryland, 2010.
- [76] T. Holstein. *Annals of Physics*, 8 :325–342, 1959.
- [77] T. Holstein. *Annals of Physics*, 8 :343–389, 1959.
- [78] Polarons, Février 2013. URL : [http://en.wikipedia.org/wiki/File:Polaron\\_scheme1.svg](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Polaron_scheme1.svg).
- [79] K. Campbell , A. R. Bishop et K. Fesser. *Physical review B*, 26 :6862, 1982.
- [80] X. Wei , Z. V. Vardeny et al. *Physical review B*, 53 :2187, 1996.
- [81] M. Wohlgenannt , X.Jiang et Z. Vardeny. *Physical review B*, 24 :241204, 2004.
- [82] A. Bakulin , A. Rao et al. *Science*, 335 :1340–4, 2012.
- [83] E.L. Frankevich , H.H. Horhold et al. *Phys. Rev. B*, 46 :320, 1992.
- [84] H. Yamagata et F. C. Spano. *J. Chem. Phys*, 136 :184901, 2012.
- [85] R.M. Hochstrasser et M. Kasha. *Photochem. Photobiol.*, 3 :317–331, 1964.
- [86] M. Kasha. *Radiation Research*, 20 :55–70, 1963.
- [87] E. G. McRae et M. Kasha. *J. Chem. Phys.*, 28 :721–722, 1958.
- [88] H. Yamagata et F. C. Spano. *J. Chem. Phys*, 135 :054906, 2011.
- [89] W. Barford. *J. Phys. Chem. A*, 117 :2665–71, 2013.
- [90] F. Spano. *J. Chem. Phys.*, 122 :234701, 2005.
- [91] M. Brinkmann et P. Rannou. *Advanced Functional Materials*, 17 :101–108, 2007.

- [92] F.C. Spano. *J. Chem. Phys.*, 122 :234701, 2005.
- [93] F.C. Spano. *Chem. Phys.*, 325 :22–35, 2006.
- [94] E. T. Niles , J. D. Roehling , H. Yamagata , A. J. Wise , F. C. Spano , A. J. Moule et J. K. Grey. *J. Phys. Chem.*, 3 :259–263, 2012.
- [95] C. Hellman , F. Paquin , C. Silva , N. Stingelin et al. *Advanced Materials (in press)*.
- [96] W. Barford. *Electronic and optical properties of conjugated polymers*. Clarendon Press - Oxford, 2005.
- [97] A. Horvath , S. Spagnoli et al. *Phys. Rev. B*, 53 :13507–13514, 1996.
- [98] J. Clark. *Intermolecular Interactions in Conjugated Molecules : Optical Probes of Chain Conformation*. University of Cambridge PhD Thesis Series, 2007.
- [99] W. R. Salaneck , O. Inganäs et al. *S. J. Chem. Phys.*, 89 :4613, 1988.
- [100] J. O. Nilsson , G. Gustafsson et al. *J. Synth. Met.*, 28 :C445, 1989.
- [101] F. Spano , J. Clarck , C. Silva et al. *J. Chem. Phys.*, 130 :074904, 2009.
- [102] H. Kallel , G. Latini , C. Silva et al. *Review of Scientific Instruments*, 07 :1–17, 2010.
- [103] T. Kobayashi , K. Kinoshita , T. Nagase et H. Naito. *Phys. Rev. B*, 83 :035305, 2011.
- [104] W. Jeon , J. Park et al. *Organic Electronics*, 13 :1031–1037, 2012.
- [105] H. Aarnio , R. Österbacka et al. *Chemical Physics*, 321 :127–132, 2006.
- [106] Ralf Mauer. *Transport and Recombination in Organic Solar Cells*. Max Planck Graduate Center, 2012.

- [107] E. Couderc. *Charge transport in hybrid films of  $\pi$ -conjugated polymers and semiconductor nanocrystals. PhD thesis.* Université de Grenoble, 2006.
- [108] F. C. Spano , J. Clark , C. Silva et R. H. Friend. *J. Chem. Phys.*, 130 :074904, 2009.
- [109] J. Clark , J. F. Chang , F. C. Spano et R. H. Friend. *Applied Physics Letters* 94, 94 :163306, 2009.
- [110] C. Silva , R. H. Friend , F. C. Spano et J. Clark. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :206406, 2007.
- [111] J. Chang , F. C. Spano , F. H. Friend , C. Silva et J. Clark. *Appl. Phys. Lett.*, 94 :163306, 2009.
- [112] I. Arslan , A. J. Moule et J. D. Roehling. *J. Mater. Chem.*, 22 :2498, 2012.
- [113] E.S.Manas , F. C. Spano. *J. Chem. Phys.*, 109 :8087–101, 1998.
- [114] J. Cornil , J.L. Bredas et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 :1289–99, 1998.
- [115] J. Gierschner , D. Beljonne et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 130 :044105, 2009.
- [116] C. J. Collison , Y.Li et al. *Macromolecules*, 34 :2346–52, 2013.
- [117] F. C. Spano. *Acc. Chem. Res.*, 43(3) :429, 2010.
- [118] J. D. Roehling , J. K. Grey et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, 3 :259, 2012.
- [119] F. C. Spano. *Chemical Physics*, 325 :22–35, 2006.
- [120] A. Zen , P. Pingel et al. *Adv. Func. Mater.*, 20 :2286, 2010.
- [121] M. F. Toney , L. H. Jimison et al. *Adv. Mater.*, 21, 2009.
- [122] P. Rannou et M. Brinkmann. *Macromolecules*, 42(4) :1125, 2009.
- [123] P. Pingel , S. Joshi et al. *Macromolecules*, 42 :4651, 2009.

- [124] A. Zen , R. D. Abellón et al. *Adv. Func. Mater.*, 20 :2286, 2010.
- [125] R. H. Baughman et R. R. Chance. *J. Appl. Phys.*, 47 :4295– 4300, 1976.
- [126] K.Tashiro , Y.Minagawa et al. *J. Polym. Sci Part B : Polym. Phys.*, 29 :1223–1233, 1991.
- [127] Y. Zhang , K. Tajima et K. Hashimoto. *Macromolecules*, 42 :7008, 2009.
- [128] N. Banerji , S. Cowan , E. Vauthey et A. J. Heeger. *J. Phys. Chem. C*, 115(19) :9726, 2011.
- [129] O. Epshtein , E. Ehrenfreund et al. *Phys. Rev. B*, 63 :125, 2001.
- [130] B. Burkhart , P. Khlyabich et al. *Macromolecules*, 45(9) :3740–3748, 2012.
- [131] C. A. Sandstedt , R. D. Rieke et C. J. Eckhardt. *Chem. Mater.*, 7 :1057–1059, 1995.
- [132] R. Hildner. *A Study by Non-Linear, Time-Resolved, and Single-Molecule Spectroscopy. PhD thesis.* Bayreuth, 2008.
- [133] J. F. Yu , F. P. Orfino et S. Holdcroft. *Chem. Mat.*, 13 :526, 2001.
- [134] M. Brinkmann. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys*, 49(17) :1218, 2011.
- [135] J. Clark , C. Silva , R. H.Friend et F. C. Spano. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :206406/1, 2007.
- [136] A. B. Koren , M. D. Curtis , A. H. Francis et J. W.Kampf. *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :5040, 2003.
- [137] Faiz Mohammad. *Speciality Polymers, Materials and Applications.* I. K. International Publishing House, 2007.
- [138] N. Y. Canli , S.Gunes et al. *Solar Energy Materials Solar Cells*, 94 :1089–1099, 2010.



- [139] P. J. Brown , D. S. Thomas et al. *Phys. Rev. B*, 67 :064203/1–064203/16, 2003.
- [140] F. Paquin , M. Sakowicz , N. Stingelin et C. Silva. *Acc. Chem. Res.*, 1603 :845904–6, 2012.
- [141] Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductor, octobre 2013. URL : <http://arxiv.org/abs/1310.8002v1>.
- [142] L. Wang , C. Wang , W. Long , Z. Shuai et X. Yang. *Chem. Mater.*, 20 :3205, 2008.
- [143] F. C. Grozema , L. D. A. Siebbeles. *J. Chem. Phys. Lett.*, 2 :2951, 2011.
- [144] R. Melet , V. Voliotis et al. *Nat. Phys.*, 2 :32–35, 2006.
- [145] E. Mulazzi , S. Lefrant et al. *Phys. Rev. B*, 65 :085204, 2002.
- [146] R. H. Friend , W. R. Salaneck et al. *Nature*, 397 :121–128, 1999.
- [147] D. Moses , A. Dogariu , A. Heeger et al. *Phys. Rev. B*, 61 :9373, 2000.
- [148] C. Winder. *To Increase the Photon Harvesting in the Photoactive Layer of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. PhD thesis*. Universität Linz, 2004.
- [149] N. Y. Canli , S. Gunes et al. *Solar Energy Materials Solar Cells.*, 94 :1089–1099, 2010.
- [150] H. Aarnio , R. Österbacka et al. *Chemical Physics*, 321 :127–132, 2006.
- [151] Y.F. Tao , B. McCulloch , S. Kim et R. A. Segalman. *R. A. Soft Matter*, 5(21) :4219–4230, 2009.
- [152] V. Ho , B. W. Boudourisand , B. L. McCulloch , C. G. Shuttle , M. Burkhardt , M. L. Chabinyc et R. Segalman.
- [153] R. A. Segalman. *Mater Sci Eng R*, 48 :191–226, 2005.

- [154] T. Chen , X. Wu et R. Rieke. *J. Amer. Chem. Soc.*, 177 :233–244, 1995.
- [155] H. Sirringhaus et al. *Nature*, 401 :685–688, 1999.
- [156] K. M. Noone , D. S. Ginger et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 10 :2635–2639, 2010.
- [157] R. Mauer. *Charge Generation , Transport and Recombination in Organic Solar Cells. PhD thesis*. Max Planck Graduate Venter, 2012.
- [158] R. J. Kline , M. F. Toney et al. *Macromolecules*, 38 :3312–19, 2005.
- [159] R. J. Klin , J. M. J. Frechet et al. *Adv. Mater.*, 15 :1519–22, 2003.
- [160] C. Goh , J. M. J. Frechet et al. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :122110, 2005.
- [161] F.P.V. Koch , J. Downing et al. *Prog. Polym. Sci. (in press)*, 2013.
- [162] A.M. Ballantyne , F.M. Braun et al. *Adv. Funct. Mater.*, 18 :2373–80, 2008.
- [163] R. Noriega , N. Stingelin et al. *Nat. Mater. Inpress.*, 10.1038/nmat :3722, 2013.
- [164] F. Paquin , L. Karsenti et al. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :197401, 2011.
- [165] R.Y. Tsien et A. Waggoner. *Fluorophores for confocal microscopy photophysics and photochemistry In : Handbook of Biological Confocal Microscopy*. 2nd edn, (ed. J.B. Pawley) Plenum Press, New York, 1995.
- [166] Basic principles of fluorescence spectroscopy, Juin 2012. URL : [http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527316698\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527316698_c01.pdf).
- [167] R. Zhang , G. Sauve et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 :3480–81, 2006.
- [168] G. Li , V. Shrotriya et al. *Nat. Mater*, 4 :864, 2005.
- [169] C. Chueha , T. Higashihara et al. *Organic Electronics*, 10 :1541–1548, 2009.
- [170] N. Kleinhenz. *Recent Advances in Liquid Crystalline Conjugated Polymers for Organic Electronics Applications*. Georgia Institute of Technology, 2012.

- [171] M. Alibrahim , H. Roth M. Schroedner et al. *Org. Electron*, 6 :65–77, 2005.
- [172] A. Gadisa , W. Osterbaan et al. *Adv. Funct. Mater.*, 19 :3300–3306, 2009.
- [173] J. M. Szarko , J. Guo et al. *Adv. Mater*, 22 :5468–5472, 2010.
- [174] P. Wu , G. Ren et S. A. Jenekhe. *Macromolecules*, 43 :3306–3313, 2010.
- [175] Y. Zhang , K. Tajima et K. Hashimoto. *Synthetic Metals*, 161 :225–228, 2011.

## Annexe I

### Interaction matière-lumière et les détails des calculs du facteur Franck-Condon

#### I.1 Interaction matière-lumière

L'interaction de la matière avec la lumière est un sujet fondamental pour être en mesure de bien comprendre les caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission des polymères et d'autres phénomènes physiques. Il y a trois types de transitions : électriques, vibroniques et rotationnelles. La variation d'énergie selon lequel ces transitions se produisent respecte l'ordre suivant :

$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot} \quad (\text{I.1})$$

Où :  $\Delta E_{el}$  : taux d'énergie pour les transitions électroniques ;  $\Delta E_{vib}$  : taux d'énergie pour les transitions vibroniques ;  $\Delta E_{rot}$  : taux d'énergie pour les transitions rotationnelles ;

La plupart des mesures étaient faites dans une largeur de bande qui varie de 550 nm à 1200 nm. Considérons l'absorption d'un photon. Pour étudier les transitions électronique qui sont permises il faut déterminer les états propres du système. Voici l'équation de Schroedinger dépendante du temps, où  $\Psi(x,t)$  est la fonction d'onde,  $h$  est la constante de Planck :

$$\hat{H}\Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} \quad (\text{I.2})$$

Où l'hamiltonien est :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V(t) \quad (\text{I.3})$$

Avec un potentiel dépendant du temps ( $V(t)$ ), où  $\mu$  représente l'interaction du dipôle avec l'oscillation du champ électrique,  $E_0$  l'amplitude initiale du champ électrique,  $\omega$  est la fréquence angulaire :

$$V(t) = -\mu E_0 \cos \omega t \quad (\text{I.4})$$

Les états propres ou stationnaires sont les solutions de l'équation de Schrödinger indépendantes du temps :

$$\hat{H}_0 \Phi_n = E_n^0 \Phi_n \quad (\text{I.5})$$

Où  $\Phi_n$  et  $E_n^0$  sont fonctions et valeurs propres respectivement.

Voici les solutions en fonction du temps :

$$\Phi_n(t) = \Phi_n \exp(-iE_n^0 t / \hbar) \quad (\text{I.6})$$

Alors, la solution générale pour l'équation de Schrödinger est une combinaison linéaire d'états stationnaires :

$$\Psi_{tot}(t) = \sum_n C_n(t) \Phi_n \exp(-iE_n^0 t / \hbar) \quad (\text{I.7})$$

Où  $C_n(t)$  sont les termes dépendants du temps. Enfin, après quelques calculs et selon un certain système qui représente ce niveau le résultat est :

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = \frac{E_0}{2i\hbar} \left( \exp \frac{(E_m^0 - E_j^0 + \hbar\omega)it}{\hbar} + \exp \frac{(E_m^0 + E_j^0 - \hbar\omega)it}{\hbar} \right) \int \Phi_m^* \hat{\mu} \Phi_j d\tau \quad (\text{I.8})$$

où  $\hat{\mu}$  c'est l'opérateur de moment dipolaire.

Voici les détails du calcul pour arriver à l'expression I.8 :

Considérons l'Hamiltonien qui a un potentiel dépendant du temps ( $V(t)$ ), où  $\mu$  représente l'interaction du dipôle avec l'oscillation du champ électrique,  $E_0$  l'amplitude initiale du champ électrique,  $\omega$  est la fréquence angulaire :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (\text{I.9})$$

Où le potentiel est :

$$\hat{V}(t) = \hat{\mu} E_o \cos(\omega t) \quad (\text{I.10})$$

L'équation de Schrodinger s'écrit :

$$-i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (\text{I.11})$$

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi_n(t)\rangle = \hat{H}_o |\phi_n(t)\rangle \quad (\text{I.12})$$

En réécrivant l'équation statique :

$$\hat{H}_o |\phi_n\rangle = E_n |\phi_n\rangle \quad (\text{I.13})$$

$$|\phi_n\rangle = e^{-iE_n t/\hbar} |\phi_n\rangle \quad (\text{I.14})$$

Selon la théorie des perturbations dépendant du temps :

$$|\phi_n\rangle = C_n(t) |\phi_n\rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) |\phi_m\rangle \quad (\text{I.15})$$

Où  $|\phi_n\rangle$  est une base complète, raison pour laquelle elle était décomposée comme ci-haut et les  $C_n(t)$  sont des fonctions complexes non déterminées de t. Dans la représentation de Dirac, cette fonction est appelée amplitude. En écrivant  $|\Psi_n\rangle$  dans l'équation de Schrodinger :

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \left[ C_n(t) |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) |\phi_m(t)\rangle \right] = [\hat{H}_o + \hat{V}(t)] \left[ C_n(t) |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) |\phi_m(t)\rangle \right] \quad (\text{I.16})$$

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \left[ \dot{C}_n(t) |\phi_n(t)\rangle - \frac{iE_n}{\hbar} C_n(t) |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} \left( \dot{C}_m(t) |\phi_m(t)\rangle - \frac{iE_m}{\hbar} C_m(t) |\phi_m(t)\rangle \right) \right] \quad (\text{I.17})$$

$$= C_n(t) E_n |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) E_m |\phi_m(t)\rangle + \hat{V}(t) \left[ C_n(t) |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) |\phi_m(t)\rangle \right] \quad (\text{I.18})$$

$$-i\hbar \dot{C}_n(t) |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} i\hbar \dot{C}_m(t) |\phi_m(t)\rangle = C_n(t) \hat{V}(t) |\phi_n(t)\rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) \hat{V}(t) |\phi_m(t)\rangle \quad (\text{I.19})$$

Ensuit, il faut le projeter sur les états  $\langle \phi_n(t) |$  et  $\langle \phi_m(t) |$  :

Pour  $\langle \phi_n(t) |$  :

$$i\hbar \dot{C}_n(t) = C_n(t) \langle \phi_n(t) | \hat{V}(t) | \phi_n(t) \rangle + \sum_{m \neq n} C_m(t) \langle \phi_n(t) | \hat{V}(t) | \phi_m(t) \rangle \quad (\text{I.20})$$

Pour  $\langle \phi_m(t) |$  :

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = C_n(t) \langle \phi_m(t) | \hat{V}(t) | \phi_n(t) \rangle + \sum_{m' \neq n} C_{m'}(t) \langle \phi_m(t) | \hat{V}(t) | \phi_{m'}(t) \rangle \quad (\text{I.21})$$

On peut calculer les termes à tout ordre, mais cela devient compliqué très facilement. Pour ce problème, la correction en premier ordre à l'énergie c'est déjà suffisant. Les approximations pour le potentiel V deviennent :  $O(C_n) \sim 1$  et  $O(C_m) \sim O(V)$

Et alors, l'équation I.21 se réduit à :

$$i\hbar \dot{C}_m(t) = C_n(t) \langle \phi_m(t) | \hat{V}(t) | \phi_n(t) \rangle \quad (\text{I.22})$$

On remplace  $C_n(t) \rightarrow 1$  que c'est la plus bas ordre en  $O(V)$  :

$$|\phi_n(t)\rangle \rightarrow e^{-iE_n t/\hbar} \quad (\text{I.23})$$

$$\hat{V}(t) \rightarrow E_0 \hat{\mu} \cos(\omega t) \quad (\text{I.24})$$

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = \frac{-i}{\hbar} (E_0 \cos(\omega t)) e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} \langle \phi_m(t) | \hat{V}(t) | \phi_n(t) \rangle \quad (\text{I.25})$$

$$\frac{dC_m(t)}{dt} = \frac{E_0}{2i\hbar} e^{i(E_m - E_n)t/\hbar} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \langle \phi_m(t) | \hat{\mu}(t) | \phi_n(t) \rangle \quad (\text{I.26})$$

L'équation I.26 est à égal l'équation I.8. Cette dernière était écrite avec notation d'intégrale.

Pour que les transitions soient permises, il faut que trois contraintes soient respectées dans cette équation :

$$\frac{E_0}{2i\hbar} \Rightarrow E_0 \neq 0 \quad (\text{I.27})$$

$$\left( \exp \frac{(E_m^0 - E_j^0 + \hbar\omega)it}{\hbar} + \exp \frac{(E_m^0 + E_j^0 - \hbar\omega)it}{\hbar} \right) \Rightarrow E_m^0 - E_j^0 = \pm \hbar\omega \quad (\text{I.28})$$

$$\int \Phi_m^* \hat{\mu} \Phi_j d\tau \neq 0 \quad (\text{I.29})$$

De l'équation I.29 découle que l'opérateur de moment dipolaire ( $\hat{\mu}$ ) doit être non-nul. Ainsi, on peut représenter le moment de transition dipolaire (MTD) avec la notation de Dirac :

$$R_{21} = \int \Psi_2^* \hat{\mu} \Psi_1 d\tau = \langle \Psi_2 | \hat{\mu} | \Psi_1 \rangle \quad (\text{I.30})$$

Où l'opérateur de moment dipolaire, est défini par :



$$\hat{\mu} = \sum_i q_i \hat{r}_i \quad (\text{I.31})$$

Avec  $q_i$  en étant la charge de l'ième particule et  $\hat{r}_i$  la position vectorielle de l'ième particule.

Alors le MTD  $R_{21}$  décrit l'amplitude de transition de se retrouver dans notre état particulier  $\Psi_2$  définie par l'intégrale de chevauchement de  $\Psi_2$  avec  $\Psi_1$ . Si  $R_{21}$  est nul, la transition ne sera pas permise.

L'intensité de transition est proportionnelle à :

$$R_{21}^2 = \left( \int \Psi_2^* \hat{\mu} \Psi_1 d\tau \right)^2 = (\langle \Psi_2 | \hat{\mu} | \Psi_1 \rangle)^2 \quad (\text{I.32})$$

Avec la règle de sélection suivante : les transitions interdites ont  $R_{21} = 0$  et les permises ont  $R_{21} \neq 0$ .

D'autres configurations électroniques créent de nouveaux états électroniques de corrélation avec l'énergie potentielle. Les transitions entre les différents états sont accompagnées par la structure de bande de vibration.

Einstein a développé différents mécanismes à l'aide de coefficients qui expriment les probabilités de chacun des processus (absorption et émission). Ces coefficients sont connus comme coefficients d'Einstein et ils sont liés au MTD de la façon suivante :

$$B_{21} = \frac{8\pi^3}{(4\pi\epsilon_0)3h^2} R_{21}^2 \quad (\text{I.33})$$

$\epsilon_0$  : constante de permittivité du vide ;  $h$  : constante de Planck.

## I.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

À ce point du développement, il est important d'introduire l'approximation Born-Oppenheimer. Elle est fondamentale pour pouvoir étudier les molécules, parce que sans elle, même pour la molécule d'hydrogène, il serait impossible de faire les calculs pour les fonctions d'onde moléculaire. Cette approximation repose sur l'hypothèse que les mouvements électronique et nucléaire de la moléculaire peuvent être séparés. Sachant

que le proton est bien plus massif que l'électron (1870 fois), l'hypothèse que les mouvements électronique et nucléaire peuvent être séparés est valide. Également, on considère qu'il existe une séparation adiabatique entre les électrons et le noyau. Par conséquent, la fonction d'onde moléculaire est formée par les composantes nucléaires et électroniques de la fonction d'onde et elles sont indépendantes entre elles, selon la formule suivante :

$$\Psi_{tot} = \psi_{el}(r)\psi_{vib}(R) \quad (\text{I.34})$$

En réécrivant le MTD après avoir utilisé l'approximation B-O :

$$R_{21} = \langle \psi'_{el} \psi'_{vib} | \hat{\mu} | \psi''_{el} \psi''_{vib} \rangle \quad (\text{I.35})$$

$$R_{21} = -e \int \int \psi'^*_{el}(r) \psi'^*_{vib}(R) r \psi''_{el}(r) \psi''_{vib}(R) dr dR \quad (\text{I.36})$$

$$R_{21} = -e \int \psi'^*_{el}(r) r \psi''_{el}(r) dr \int \psi'^*_{vib}(R) \psi''_{vib}(R) dR \quad (\text{I.37})$$

La première intégrale du terme droit de l'équation est la transition électronique et la deuxième intégrale est le chevauchement vibratoire. En sachant que l'intensité de transition est proportionnelle au carré de  $R_{21}$  :

$$R_{21}^2 \propto \left( \int \psi'^*_{el}(r) r \psi''_{el}(r) dr \right)^2 \left( \int \psi'^*_{vib}(R) \psi''_{vib}(R) dR \right)^2 \quad (\text{I.38})$$

La deuxième intégrale de l'équation I.38 est la définition du facteur Franck-Condon (FC) :

$$FC : \left( \int \psi'^*_{vib}(R) \psi''_{vib}(R) dR \right)^2 \quad (\text{I.39})$$

## Annexe II

### Le diagramme de Jablonski

Le diagramme de Jablonski est un bon outil permettant de mieux comprendre les possibles états électroniques d'une molécule isolée, ainsi que les transitions entre ces états. En regardant la figure II.1, tous les axes verticaux sont des axes en énergie, et les états sont assemblés horizontalement conformément à leur multiplicité de spin. Les transitions peuvent être radiatives ou non radiatives et sont représentées par des flèches ondulées et flèches droites, respectivement. L'état vibrationnel fondamental est facilement identifié par une ligne plus épaisse que les autres états vibrationnels.

L'absorption d'un photon ( $S_0$  à  $S_1$ ), illustrée par la transition 1, amène le photon pour le premier état singulier excité. La transition 2, c'est l'émission d'un photon, processus appelé «fluorescence».

L'état excité  $T_1$  est créé par conversion inter-système (l'excitation vibratoire d'une molécule qui est dans son état électronique de plus basse énergie, puis à sa relaxation dans son état vibratoire de plus faible énergie). La transition 6 est ce que l'on appelle fluorescence (pertes d'énergie par des électrons qui ont été excités et qui retournent à des niveaux d'énergie plus bas, raison pour laquelle l'émission de lumière qui se prolonge après l'excitation). Les transitions 2 et 6 peuvent aussi être appelées photoluminescence, car ce sont des transitions où il y a absorption d'un photon. Les transitions 3 et 5 consistent aussi en l'émission d'un photon. Enfin, la transition 7 est l'absorption d'un photon ( $T_1$  à  $T_n$ ) par un état triplet excité.

Le travail nécessaire pour séparer les charges d'un exciton singulet (énergie de liaison) est d'environ 0.3-0.5 eV . Cependant, on a besoin d'une plus haute énergie de liaison pour séparer les excitons triplets, car l'interaction électron-trou n'a pas la même orientation de spin. Une onde électromagnétique, dans le cas du photon, ne peut pas avoir une forte interaction avec le spin d'un électron, car la radiation n'a pas de moment. Le spin de l'électron (moment angulaire) doit être conservé. Ainsi, pour observer les transitions 4,5 et 6 de la figure II.1, il doit y avoir couplage spin-orbite et électron-phonon.

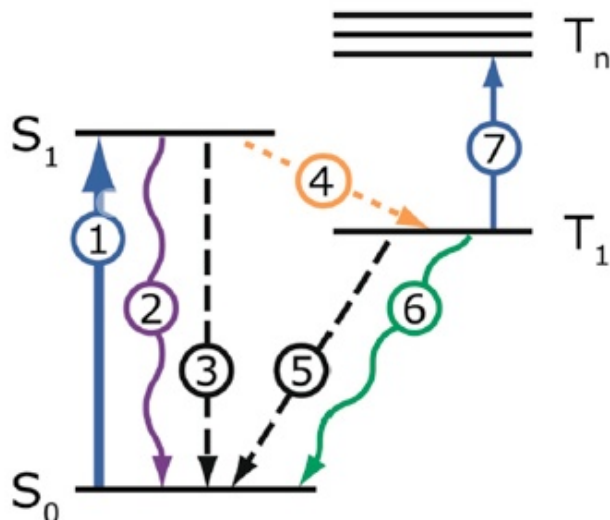


Figure II.1 – Représentation du diagramme de Jablonski pour les transitions électroniques dans les polymères conjugués. Les états singulets ( $S_0$  à  $S_1$ ) et les triplets ( $T_1$  à  $T_n$ ) sont représentés à la verticale. L'absorption (1), la fluorescence (2), le croisement intersystème (4), la phosphorescence (6), transitions non radiatives (3 et 5), et l'absorption photo-induite (7) sont présentés par des flèches [19].

Ici, avant de suivre l'explication, il faut introduire le concept de chromophore. Ce dernier est un groupement d'atomes dans une macromolécule ayant comme caractéristique de présenter une énergie au spectre visible et résultant de la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires. Une autre transition possible, mais non représentée dans le diagramme ci-dessus, consiste en l'absorption singulet-singulet ( $S_1$  à  $S_n$ ) qui ionise la molécule qui pourra causer le photoblanchiment (*photobleach*). Photoblanchiment désigne la perte des propriétés de fluorescence des chromophores due à une réaction irréversible. Ainsi, les états excités sont en général plus réactifs que leurs états fondamentaux, raison pour laquelle ils sont plus vulnérables au photoblanchiment [165]. Normalement, les polymères conjugués ont des atomes qui ne sont pas lourds. Par conséquent, ils n'ont pas un fort couplage spin-orbite. C'est pour cette raison que les transitions excitoniques avec une certaine variété de spins ne sont pas efficaces pour les matériaux organiques. Cela explique, par exemple, la raison pour laquelle la durée de vie d'un triplet est bien supérieure à celle d'un exciton singulet.

Après l'excitation, l'espèce excitée va vers un état de plus basse énergie. L'une des façons d'y arriver, c'est par la migration d'énergie, c'est-à-dire le déplacement de l'exciton sur différents chromophores d'un même polymère. Ce sont les chromophores qui permettent à une molécule d'absorber l'énergie à une certaine longueur d'onde, puis de l'émettre à une autre longueur d'onde spécifique [166]. Les systèmes à liaison  $\pi$ , c'est-à-dire les polymères conjugués, présentent toujours des chromophores. Le transport d'excitons s'effectue de deux façons : diffusion ou transfert d'énergie. Le transfert de charge (l'échange d'électrons ou de trous) est une interaction dipôle-dipôle (non radiative) par laquelle le transfert d'énergie s'effectue d'un chromophore donneur à un chromophore accepteur à l'état fondamental. Pendant le processus de migration, l'exciton perd son énergie.

## Annexe III

### La famille de Polythiophènes (P3AT)

Les polymères à base de thiophène (composé organique hétérocycle aromatique) sont les plus étudiés et sont utilisés pour les cellules photovoltaïques [167, 168]. Leurs caractéristiques optoélectroniques sont en effet très intéressantes pour cette application. Parmi celles-ci, il faut souligner leur grande mobilité de charges et leur structure régulière, ainsi que la structure moléculaire planaire le long de la chaîne principale et des chaînes latérales [169]. L'étude des principales caractéristiques du P3HT qui suivra dans les paragraphes ci-dessous, permet de développer une meilleure compréhension du polymère, le P3EHT, lequel est beaucoup moins étudié, leur représentation de la composition chimique sont à la figure 1.8.

Lors du processus de polymérisation, l'alternance des alkyles (dérivés de hydrocarbures saturés par la perte d'un atome d'hydrogène) n'est pas régulière, ce qui entraîne trois couplages différents, lesquels sont classifiés de la façon suivante :

- Couplage tête-à-queue HT (Head-to-Tail, couplage 2,2')
- Couplage tête-à-tête HH (Head-to-Head, couplage 2,2')
- Couplage queue-à-queue TT (Tail-to-Tail, couplage 5,5')

Ces couplages sont représentés à la figure III.1, Ils modifient la géométrie des molécules et les caractéristiques électroniques, étant donné la formation d'agrégats H et agrégats J.

Les chaînes latérales jouent un rôle essentiel dans le processus de cristallisation, et aident à la solubilité et à l'auto agglomération[170]. Elles influencent également la performance des polymères P3ATs utilisés pour les cellules solaires. Ici, il est important de bien comprendre le concept de circuit ouvert des cellules photovoltaïques, puisqu'il s'agit d'un paramètre important caractérisant les performances des cellules solaires. Lorsque les bornes de la cellule solaire ne sont pas reliées les unes aux autres, aucun courant électrique ne peut circuler à travers un circuit externe. La tension mesurée entre les bornes de la cellule solaire sous cette condition est nommée tension en circuit ouvert, Voc. Par exemple, des études démontrent une dépendance entre les chaînes alkyles et le

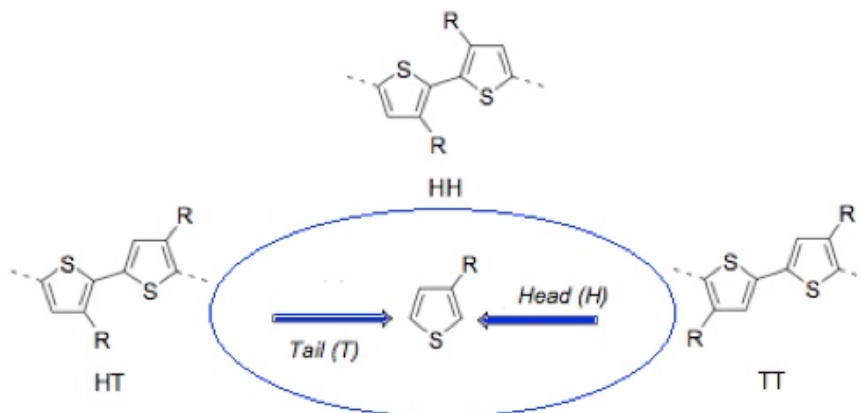


Figure III.1 – Représentation de différents couplages résultant du processus de polymérisation. Pour optimiser la capacité d’absorption et le transfert de charges d’un polymère, il doit être le plus régio-régulier possible. L’avantage du pourcentage élevé de régio-régulier tête-à-queue (HT), c’est qu’il entraîne un plus grand domaine des lamelles microcristallines, avec une auto organisation du polymère par de l’empilement par interaction  $\pi$  [61].

Voc du donneur:récepteur des cellules photovoltaïques. Ainsi, plus les chaînes latérales sont grandes, plus basse sera la limite d’HOMO du polymère (toutes choses étant égales au niveau de la bande interdite). Le Voc sera pour sa part augmenté [171, 172].

Enfin, les chaînes latérales ont un rôle crucial car elles influencent la morphologie, la transition vitreuse (en dessous de cette température, le polymère est vitreux, c.a.d. caractéristiques d’un corps solide élastique), le point de cristallisation et de fusion du polymère [173, 174]. À titre d’exemple, l’augmentation du nombre de chaînes résulte en la diminution de la température de fusion [17].

Le lecteur qui étudie les polymères conjugués se questionne peut-être à savoir pourquoi utiliser le P3EHT (poly[3-(2-ethylhexyl)thiophène]) plutôt que le PEHT (poly(3-hexylthiophène)), donneur semi-conducteur organique le plus étudié de nos jours ? Pour répondre à cette question, notons quelques différences entre les deux polymères. Premièrement, le PEHT a une plus grande mobilité de charges, soit environ deux ordres de grandeur supérieur à celle du P3EHT [175]. Ce résultat peut s’expliquer par la structure désordonnée du P3EHT induite par les chaînes latérales. Une deuxième différence se

situé au niveau de la bande-gap. En effet, le P3EHT a une plus large bande-gap que le PEHT [130]. Cette différence est due à un changement au niveau de l'énergie HOMO résultant de la réduction de la conjugaison  $\pi$  de la chaîne principale, causée par la ramification de la chaîne latérale (alkyles). De plus, le P3EHT a un point de fusion ( $79^{\circ}\text{C}$ ) bien inférieur à celui du P3HT ( $\sim 220^{\circ}\text{C}$ ). Enfin, le P3EHT est bien peu étudié [130]. Il a été démontré par Segalman et coll. que le P3EHT, bien qu'il ait des propriétés photoélectroniques similaires à celles du P3HT. Cependant, comme il en a été mentionné dans l'introduction, c'est le plus adéquat pour notre sujet de recherche. De plus, c'est un polymère incomparable pour étudier l'impact de la cristallisation et les propriétés optoélectroniques [6].