



HAL
open science

Etudes théorique et expérimentale de semi-conducteurs organiques pour l'élaboration d'un biocapteur destiné à la détection de la pollution de l'eau

Léa Farouil

► **To cite this version:**

Léa Farouil. Etudes théorique et expérimentale de semi-conducteurs organiques pour l'élaboration d'un biocapteur destiné à la détection de la pollution de l'eau. Biomatériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. NNT : 2018TOU30310 . tel-02072729v2

HAL Id: tel-02072729

<https://laas.hal.science/tel-02072729v2>

Submitted on 29 Jan 2020

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par :

Léa FAROUIL

Le 20 novembre 2018

Etudes théorique et expérimentale de semi-conducteurs organiques pour l'élaboration d'un biocapteur destiné à la détection de la pollution de l'eau

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Sciences et Génie des Matériaux**

Unité de recherche

LCPQ-IRSAMC - Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

Thèse dirigée par :

Fabienne ALARY et Elena BEDEL PEREIRA

Jury

M. Lionel HIRSCH, Rapporteur
M. Yannick CARISSAN, Rapporteur
Mme Claude DURRIEU, Examinatrice
M. Jesse GROENEN, Examineur
Mme Kathleen MOINEAU CHANE CHING, Examinatrice
Mme Fabienne ALARY, Directrice de thèse
Mme Elena BEDEL PEREIRA, invitée

REMERCIEMENTS

Ces trois années de thèse ont particulièrement été riches en émotions tant positives que négatives, aussi bien professionnellement que personnellement. A travers ces remerciements je souhaite montrer ma gratitude à ces personnes qui ont partagé ces trois années.

Au LCPQ : Je remercie ma directrice de thèse, Fabienne Alary, qui est l'une des plus belles rencontres de ma vie. Je ne te remercierai jamais assez pour toute l'écoute, la générosité, l'humour et la gentillesse dont tu as fait preuve.

Jean-Louis Heully pour m'avoir formé à la Chimie théorique. Ta façon d'être a embelli mes journées. Merci pour ta spontanéité, ta curiosité pour la Guadeloupe, ton art de vivre, ton soutien pendant les moments difficiles et bien sûr ton compagnon de route, Edwin, que je ne pourrai pas oublier.

Je remercie également les membres de mon équipe, PhotoTec, en particulier Stefano et Francesco, mes compagnons de bureau, ainsi qu'Adrien pour les bons moments de réflexion et rigolade.

Au LAAS : Je remercie ma co-directrice, Elena Bedel-Pereira ainsi qu'Isabelle Seguy pour l'ensemble de la partie expérimentale menée de mon travail. Merci pour votre disponibilité et l'ensemble de vos remarques et conseils au cours de ces trois ans.

Je souhaite également remercier Julien Roul pour les caractérisations optoélectroniques de mon travail de thèse. Merci pour ta disponibilité et pour ton aide face à ma détresse parfois juste par manque d'attention.

Je remercie les membres de l'équipe Team en particulier Benjamin Reig, Jean-Baptiste Doucet Fabien Mesnilgrete pour leurs disponibilités, aide et accompagnement en salle blanche.

Un grand merci à mes deux compagnons de bureau, Richard et Daya. Merci pour les bons moments passés ensemble, entre fou rire et moments de déprime. Merci à toi Richard en particulier pour m'avoir supporté pendant ces trois ans (XD) et pour tous ces bons moments passés ensemble qui ont embelli ma vie à Toulouse.

Je remercie particulièrement Vincent et Fadhila, sans qui, je ne serais peut-être pas arrivée jusque là. Merci pour votre aide, écoute, bonne humeur et patience. Merci pour

tout ce que vous m'avez apporté. Je remercie également les autres docteurs/doctorant du LAAS, Amel, Amani, Asma, Matthieu, Gabriel.

Je tiens à remercier également Katlheen Moineau-Chane-Ching, Corinne Routaboul et Victoria Shalabaeva du LCC pour leur aide dans les caractérisations par spectroscopie IR, Raman et Absorption.

Au cours de ces trois ans, j'ai également eu la chance de réaliser des enseignements à l'UPS et ceci grâce à la confiance de Michèle Brost que je tiens à remercier, ainsi que le reste de l'équipe « Chimie des solutions », Isabelle Hallery et Catherine Amien.

Je souhaite également remercier les anciens doctorants, maintenant docteurs du Laboratoire Laplace avec qui j'ai passé de très bons moments en stage de fin d'étude et durant ma première année de thèse : Johnathan, Louiza, Maellys, Benjamin et Abdé. Merci pour ces moments de réflexions, de rigolade et de détente.

Plus personnellement je voudrais remercier mes parents qui m'ont accompagnée et soutenue durant toute ma vie professionnelle et personnelle. Je suis particulièrement reconnaissante envers ma mère qui a été présente à chaque moment important, qui m'a été d'un grand soutien pendant les moments très difficiles et cela même à 8000 km.

Je remercie ma famille pour toute l'attention qu'elle m'a apportée en particulier celle de mes oncles qui nous ont quittés.

Ces années n'auraient pas été les mêmes sans mes amies « la bande de Paris », Anais, Maureen, Célia et Julie, avec qui les petits week-ends étaient à chaque fois un moment d'évasion et de bien-être. Merci à vous pour votre écoute, amitié et soutien.

Je remercie également celle qui a été présente pour moi à Toulouse, Clarence. Merci de ton écoute et des bons moments passés.

Je remercie également mes ami(e)s de longue date Samantha, Lenzy, Jocya pour les petits séjours organisés ensemble qui m'ont permis de m'évader. Merci pour votre gentillesse et votre joie de vivre. Merci en particulier Samymy d'être comme tu es après les moments qu'on a traversés.

Je remercie globalement tous mes ami(e)s et proches de loin comme de près, de l'hexagone jusqu'à la Guadeloupe. J'ai une pensée pour tous ceux qui ont contribué à me faire grandir à me remettre en question, mieux me connaître et savoir ce que voulait et ne voulait pas ; quand bien même nos chemins se sont éloignés je vous remercie pour ce que vous m'avez apporté et m'a permis d'être qui je suis aujourd'hui.

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	i
Table des matières	iv
Liste des figures.....	ix
Liste des tableaux	xv
liste d'Abreviations	xvi
Introduction générale	1
Chapitre I : Photodiodes organiques : généralités et fonctionnement.....	5
I. Photo-détecteurs et semi-conducteurs organiques.....	8
I.1. Photodiodes organiques et historique	8
I.2. Conduction, structure de bande et propriétés d'absorption des semi-conducteurs organiques.....	9
I.2.1. Les semi-conducteurs organiques et la conduction.....	9
I.2.2. Structure de bande.....	10
I.2.3. Gap optique et propriétés d'absorption	11
I.3. Représentation d'une photodiode.....	11
I.3.1. Schéma d'une photodiode organique	11
I.3.2. Schéma énergétique d'une photodiode organique.....	12
II. Principe de fonctionnement : la photo-conversion.....	12
II.1. Absorption des photons et génération de paires « électron-trou ».....	13
II.2. Diffusion et dissociation de l'exciton à l'interface des semi-conducteurs	14
II.3. Transport des charges libres vers les électrodes.....	15
III. Caractéristiques principales des photodiodes organiques.....	15
III.1. Courants d'obscurité et sous éclairage	16
III.1.1. Caractéristiques courant-tension (I-V)	16
III.1.2. Effet de la polarisation inverse de l'OPD sur les niveaux de bandes des matériaux constituant l'OPD	17
III.2. Sensibilité et efficacité quantique externe	18
III.2.1. Sensibilité.....	18
III.2.2. Efficacité quantique externe, EQE	18
III.3. Détektivité spécifique	19
III.4. Linéarité et plage dynamique.....	20
III.5. Autres figures de mérite.....	21
III.5.1. Temps de réponse et fréquence de coupure	21
III.5.2. Puissance équivalente de bruit.....	22
IV. Les matériaux usuels pour l'élaboration d'OPD	22
IV.1. Détermination des niveaux HOMO-LUMO	23
IV.2. Matériaux de la couche active	23
IV.2.1. Polymères π -conjugués : donneurs d'électrons.....	23
IV.2.1.1. Le P3HT	24
IV.2.1.2. Le PTB7.....	24

IV.2.1.3.	Le PTB7-Th	25
IV.2.2.	Molécules dérivées de fullerènes : accepteurs d'électrons	25
IV.2.2.1.	Découverte du fullerène : C ₆₀	26
IV.2.2.2.	Les dérivés de fullerènes PC ₆₀ BM et PC ₇₀ BM	26
IV.2.2.3.	Le dérivé IC ₆₀ BA.....	27
IV.2.3.	Molécules non-fullerène accepteurs d'électrons.....	27
IV.3.	Matériaux d'électrodes.....	28
IV.4.	Couche d'interface.....	29
V.	Architecture des OPD	30
V.1.	Hétérojonctions : bicouche, en volume ou interdigitée	30
V.1.1.	Hétérojonction en bicouche.....	31
V.2.	L'hétérojonction en volume	31
V.2.1.	Hétérojonction interdigitée	32
V.3.	Architectures d'OPD : directe ou inverse	32
VI.	Conclusion du chapitre I	33
VII.	Bibliographie	35
Chapitre II : Description des propriétés optoélectroniques de polymères		41
I.	Généralités en chimie quantique sur le calcul de la structure électronique d'un système	45
I.1.	Equations fondamentales et approximations.....	46
I.1.1.	Fonction d'onde, opérateur et équation de Schrödinger	46
I.1.2.	Approximation de Born-Oppenheimer	47
I.1.3.	Approximation orbitale	47
I.1.4.	Les bases d'orbitales.....	48
I.2.	Energie de corrélation électronique.....	49
I.3.	Méthode de calcul utilisée : La DFT	49
I.3.1.	La méthode Kohn-Sham.....	50
I.3.2.	Energie d'échange-corrélation	51
I.3.3.	Les fonctionnelles hybrides.....	51
I.3.4.	Interactions de dispersion	51
I.4.	Méthode utilisée la TD-DFT	52
II.	Outils de calculs et caractérisations expérimentales	52
II.1.	Outils de calculs.....	52
II.1.1.	Représentation des états excités - Diagramme de Jablonski.....	53
II.1.2.	Structure vibronique des spectres d'absorption et d'émission	54
II.1.3.	Les Orbitales Naturelles de Transition (NTO)	55
II.2.	Caractérisations expérimentales	56
II.2.1.	Spectroscopies vibrationnelles : FTIR et Raman.....	56
II.2.2.	Spectroscopies d'absorption UV-visible et de photoluminescence.....	57
III.	Etude des propriétés optoélectroniques du P3HT	58
III.1.	Oligomères et géométries	58
III.2.	Spectroscopies vibrationnelles théoriques et expérimentales	61
III.2.1.	Effet de la longueur de chaîne sur les spectres de vibrations IR et Raman	61
III.2.2.	Comparaison des spectres IR théorique et expérimental.....	62
III.2.3.	Comparaison des spectres Raman théorique et expérimental	64
III.2.4.	Un peu de dynamique vibrationnelle.....	65
III.3.	Etude des spectres d'absorption UV-visible.....	67
III.3.1.	Effet de la longueur de chaîne sur les spectres d'absorption UV-visible....	67
III.3.2.	Spectres d'absorption résolus en vibration.....	68

III.3.3.	Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption théoriques résolus en vibration.....	70
III.4.	Etude des spectres d'émission.....	72
III.5.	Nature des états excités.....	74
III.5.1.	Energies et géométries des états excités S_1^* et T_1	75
III.5.1.1.	Energies.....	75
III.5.1.2.	Géométries.....	75
III.5.2.	Orbitales Naturelles de Transition.....	76
III.5.3.	Densité de spin.....	77
III.6.	Conclusion sur les oligomères du P3HT.....	78
IV.	Etude des propriétés optoélectroniques du P3HT : les bi-oligomères.....	78
IV.1.	Bi-oligomères : géométries.....	79
IV.2.	Effet de la dimérisation sur les vibrations.....	80
IV.3.	Orbitales moléculaires et diagramme d'énergie.....	81
IV.4.	Effet de la dimérisation sur le spectre d'absorption UV-visible.....	82
IV.4.1.	Absorption verticale.....	82
IV.4.2.	Effets des vibrations sur le spectre d'absorption total.....	84
IV.5.	Effet de la dimérisation sur le spectre d'émission de fluorescence.....	85
IV.5.1.	L'état singulet le plus bas S_1^*	86
IV.5.2.	Comparaison des spectres d'émission de fluorescence expérimental et théorique pour chaque conformation.....	87
IV.6.	Lien avec les agrégats H et J.....	88
IV.7.	Conclusions bi-oligomères.....	89
V.	PTB7 Etude théorique des propriétés structurales, vibrationnelles et optoélectroniques du PTB7.....	90
V.1.	Optimisation de géométries d'oligomères du PTB7.....	91
V.2.	Spectroscopies vibrationnelles théoriques et expérimentales.....	93
V.2.1.	Effet de la longueur de chaîne sur les spectres de vibrations IR et Raman.....	93
V.2.2.	Comparaison des spectres IR et Raman théorique et expérimental.....	93
V.3.	Spectres optiques d'absorption et d'émission.....	97
V.3.1.	Effet de la longueur de chaînes sur les spectres d'absorption UV-visible.....	97
V.3.1.1.	Effet de la longueur des chaînes sur les spectres d'absorption.....	97
V.3.1.2.	Spectres d'absorption résolus en vibration (VRES).....	98
V.3.2.	Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption théoriques résolus en vibration.....	99
V.3.3.	Spectre d'émission de fluorescence.....	99
V.4.	Conclusion sur le PTB7.....	101
VI.	Bibliographie.....	102
Chapitre III : élaboration et optimisation des photodiodes à base de PTB7.....		109
I.	Elaboration des photodiodes.....	112
I.1.	Éléments d'optimisation des OPD.....	112
I.1.1.	Morphologie de la couche active.....	112
I.1.1.1.	Le matériau accepteur.....	113
I.1.1.2.	Le ratio D:A.....	113
I.1.1.3.	Un point sur les solvants et additifs : impact sur la couche active.....	114
I.1.1.4.	L'épaisseur du film de la couche active.....	116
I.1.2.	Les couches d'interface utilisées.....	118
I.1.2.5.	Le PEDOT:PSS.....	118
I.1.2.6.	Le ZnO et le Liq.....	119
I.1.3.	Tailles des surfaces actives.....	119
I.2.	De la préparation des substrats aux composants.....	120

I.2.1.	Préparation des substrats de verre couvert d'ITO pour la réalisation des composants	120
I.2.1.1.	Procédé de photolithographie.....	120
I.2.1.2.	Procédé de gravure chimique.....	122
I.2.2.	Nettoyage des substrats et préparation de la solution de couche active	122
I.2.3.	Dépôt des films minces.....	123
I.2.3.3.	Dépôt en phase liquide : spin-coating.....	123
I.2.3.4.	Dépôt par évaporation sous vide	124
II.	Caractérisations des photodiodes élaborées.....	125
II.1.	Influence du matériau A et du ratio D:A sur les propriétés d'absorption et optoélectroniques.....	125
II.1.1.	Effet du matériau accepteur	125
II.1.2.	Effet du ratio D:A.....	127
II.2.	Influence de l'épaisseur de la couche active	131
II.3.	Impact de différentes couches d'interfaces sur les propriétés optoélectroniques des OPD.....	133
II.3.1.	Cas du PEDOT:PSS	133
II.3.2.	Impact des couches de Liq et de PEDOT:PSS sur les courbes J-V	136
II.3.3.	Cas du ZnO.....	138
II.4.	Taille de la surface active et choix du composant final.....	140
II.4.1.	Influence de la taille des surface actives sur les figures de mérite	140
II.5.	Positionnement de la photodiode optimisée par rapport à l'état de l'art.....	142
III.	Conclusion du chapitre III	143
IV.	Bibliographie	145

Chapitre IV :	Mise au point de la détection d'un biocapteur optique pour la mesure de la pollution de l'eau.....	149
I.	Vers le <i>Lab-on-Chip</i> pour la surveillance de la pollution de l'eau.....	152
I.1.	Concept de « <i>Lab-on-chip</i> ».....	152
I.2.	LoC pour l'analyse de la pollution de l'eau	153
I.2.1.	LoC intégrant un biocapteur optique à base de micro-algues	154
I.2.2.	Polluants et éléments sensibles aux polluants.....	156
I.3.	Description du LoC utilisé	157
I.3.1.	Première génération de LoC élaboré au LAAS-CNRS	157
I.3.2.	Source d'excitation optique : la LED	159
I.3.3.	Les filtres optiques utilisés	160
I.3.3.1.	Filtre d'excitation	160
I.3.3.2.	Filtre d'émission	160
I.3.4.	Le système optique complet.....	161
II.	Micro-organismes sensibles aux polluants : les micro-algues.....	162
II.1.	Présentation des micro-algues utilisées.....	162
II.2.	Processus de photosynthèse	163
II.3.	Effet des polluants sur la fluorescence des micro-algues.....	165
III.	Protocole de culture des algues et caractérisations optiques.....	166
III.1.	Protocole de culture	166
III.1.1.	Préparation milieu de culture	166
III.1.2.	Mise en culture et repiquage des algues	167
III.2.	Etude de la croissance des algues par suivi des propriétés optiques	168
III.2.1.	Courbe de croissance des micro-algues	168
III.2.2.	Suivi de croissance par absorption	170
III.2.3.	Suivi de croissance par fluorescence.....	171

III.3.	Fluorescence détectée par photo-courant	172
IV.	Effet du Diuron sur la fluorescence des micro-algues	174
IV.1.	Préparation de la gamme de Diuron.....	174
IV.1.1.	Présentation du Diuron	174
IV.1.2.	Effet de l'éthanol sur la fluorescence algale	175
IV.2.	Résultats des mesures en présence de Diuron.....	176
IV.2.1.	Détection de la fluorescence algale par la mesure du photo-courant.....	177
IV.2.2.	Détermination de la plus faible concentration de Diuron détectable	178
IV.3.	Intérêt du multi-biocapteur	180
V.	Conclusion du chapitre IV	181
VI.	Bibliographie	182
	Conclusion générale et perspectives.....	187
	Annexes.....	193

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 - Schéma d'une photodiode organique. La flèche jaune indique le sens d'éclairement des photons lumineux.....	11
Figure I. 2 - Représentation des niveaux d'énergie des différents matériaux de l'OPD représentée sur le schéma de la Figure I.1. Φ_M , désigne le travail de sortie d'une électrode, PI et χ correspondent respectivement au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique des OSC organiques.....	12
Figure I. 3 - Schéma du principe de photo-conversion : les flèches jaunes épaisses représentent les photons incidents, les flèches jaunes fines correspondent à la diffusion de la paire électron-trou. Les flèches noires représentent la séparation des paires électron-trou. Les flèches rouges indiquent le sens de transport des charges libres. Les flèches vertes correspondent à la collecte de chaque type de charges à l'électrode correspondante. D et A indiquent les domaines formés par les matériaux donneur et accepteur. Adapté de [19].....	13
Figure I. 4 - Absorption d'un photon par le matériau D et génération d'une paire électron-trou localisée dans le matériau donneur.....	13
Figure I. 5 - Schémas de la diffusion de l'exciton D, du transfert de charge et de la dissociation de l'exciton D ⁺ /A ⁻	14
Figure I. 6 - Schéma de transport des charges libres.....	15
Figure I. 7 - Caractéristiques courant-tension d'une photodiode. Adaptée d'après [11]. I_{ill} , I_d et I_{ph} représentent le courant d'obscurité et le courant mesuré sous éclairement et le photo-courant.....	16
Figure I. 8 - Schémas énergétiques de transport des charges injectées aux électrodes lorsque l'OPD est dans l'obscurité a) sans polarisation appliquée et b) polarisée. Schémas énergétiques de transport des charges collectées aux électrodes lorsque l'OPD est éclairée c) sans polarisation appliquée et d) polarisée. Le courant d'obscurité est représenté par le déplacement des charges blanches, le photo-courant est illustré par celui des charges jaunes.....	17
Figure I. 9 - a) Courbes I-V obtenues dans l'obscurité et b) 'EQE en fonction de la longueur d'onde, à -0,5 V de plusieurs OPD à base de p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM pour différentes couches d'interfaces au niveau de l'électrode supérieure [14]. L'épaisseur du film de la couche active est de 320 nm.....	19
Figure I. 10 - Evolution de la détectivité spécifique en fonction de la longueur d'onde à -0,5 V de plusieurs OPD à base de p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM et de différentes couches d'interface au niveau de l'électrode supérieure [14]. L'épaisseur du film de la couche active est de 320 nm.....	20
Figure I. 11 - Evolution de la densité de photo-courant à -0,5 V en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente à 625 nm obtenue pour l'OPD à base de p-DTS(FBTTh ₂) ₂ :PC ₇₀ BM intégrant des couches d'interface de C ₆₀ et de Ca au niveau de la cathode [14]. L'épaisseur du film de la couche active est de 320 nm.....	21
Figure I. 12 - Détermination des temps de réponses de montée et de descente d'une photodiode soumise à une impulsion lumineuse. Adaptée de [13].....	21
Figure I. 13 - Motifs de répétitions de polymères donneurs d'électrons : a) le P3HT (1) associé à deux conformations, le P3HT régio-régulier (2) et le P3HT régio-random (3) extrait de [41]; b) le PTB7 et c) le PTB7-Th.....	23
Figure I. 14 - Structures moléculaires a) du fullerène C ₆₀ et de ses dérivés : b) le PC ₆₀ BM, c) le PC ₇₀ BM et d) l'IC ₆₀ BA.....	25

Figure I. 15 - Structures moléculaires a) du F5-SubPc et b) du DCV3T extraites de [15] et c) du cP4 et d) de l'aPn extraites de [32].....	27
Figure I. 16 - Travaux de sortie en eV de différents matériaux d'électrode. Adaptée de [59].	28
Figure I. 17 - Schéma de déplacement de charges sous l'effet d'une polarisation appliquée sans éclairage au sein d'une photodiode a) sans et b) avec couches bloquantes.	29
Figure I. 18 - Niveaux d'énergie de quelques matériaux utilisés comme couches d'interface. Adaptée de [59], [73].....	30
Figure I. 19 - Schémas d'hétérojonctions entre deux électrodes a) en bicouche, b) en volume et c) interdigitée.....	31
Figure I. 20 - Schémas d'architectures a) directe et c) inverse. Niveaux d'énergie HOMO-LUMO des différentes couches de matériaux et déplacements des charges associés aux architectures b) directe et d) inverse.	33
Figure II. 1 - Diagramme de Perrin-Jablonski.....	53
Figure II. 2 - Schéma des configurations électroniques pour un nombre d'électrons $N=4$, de l'état fondamental S_0 et des états excités singulet S_1 et triplet T_1	54
Figure II. 3 - Structure du rr-P3HT: a) unité monomère et longueurs de liaison annotées d1 à d6. b) Oligomère modélisé avec $n = 8$ unités.	59
Figure II. 4 - Evolution des longueurs de liaisons a) pour différents oligomères et b) pour chaque cycle de l'oligomère 8T dans son état fondamental.	59
Figure II. 5 - Profils de structures a) plane de l'oligomère 8T et courbées du b) 16T et c) 20T.	60
Figure II. 6 - Influence de la longueur de chaîne sur les spectres a) Infrarouge et b) Raman.	61
Figure II. 7 - Comparaison des spectres IR théorique (noir) et expérimental (bleu).	62
Figure II. 8 - Représentation du monde collectif \mathbf{A} du 8T.....	64
Figure II. 9 - Comparaison des spectres Raman expérimental (noir) et théorique (bleu).	64
Figure II. 10 - Spectre Raman simulé des 1T et Hexyl-1T.	65
Figure II. 11 - Fréquences impliquées dans les vibrations des liaisons a) C-S, b) C-CH ₃ des groupes latéraux, c) C=C intra-cycle, d) C-C intra-cycle et e) C-C inter-cycle.....	66
Figure II. 12 - Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'énergie pour chaque longueur de chaîne.	67
Figure II. 13 - Evolution du premier pic d'absorption en fonction de l'inverse du nombre de cycle thiophène $1/n$. Nos résultats sont comparés à ceux des références suivantes : [35] (a*), [65] (b*), [34](c*), [54] (d*) et [36] (e*).	68
Figure II. 14 - Spectres d'absorption résolus en vibration a) pour chaque nT modélisé et b) comparaison des spectres obtenus par simulation pour 8T et sur le film de rr-P3HT.	69
Figure II. 15 - Comparaison des spectres d'absorption expérimental obtenu par CMS [19] et théoriques : 8T en bleu et 12T en vert.	70
Figure II. 16 - Représentation des facteurs de Huang-Rhys de l'oligomère 8T.	71
Figure II. 17 - Allure des spectres d'absorption vibroniques obtenus en supprimant les contributions dues aux modes a) collectif \mathbf{A} , b) effectif \mathbf{E} et c) \mathbf{W} situé à 333 cm^{-1} . Le spectre obtenu à partir de la contribution de tous les modes est représenté en rouge.....	71
Figure II. 18 - Spectres d'émission relative de fluorescence a) pour chaque nT modélisé et b) comparaison des spectres obtenus pour les oligomères 8T et 12T et sur le film de rr-P3HT.	73
Figure II. 19 - Etats fondamental S_0 et excités S_1 et T_1 obtenus par différents calculs.....	74
Figure II. 20 - Illustration des structures a) aromatique et b) quinoïdale du rr-P3HT.	76
Figure II. 21 - Evolution des longueurs de liaisons pour chaque cycles des géométries de l'oligomère 8T a) dans son état fondamental S_0 et dans ses états excités b) singulet S_1^* relaxé et c) triplet T_1	76

Figure II. 22 - Orbitales frontières du 8T à l'état fondamental : a) HOMO et b) LUMO. Les orbitales naturelles de transition avec c) le trou et d) la particule.	77
Figure II. 23 - Densité de spin des oligomères 8T et 20T.	77
Figure II. 24 - Modélisation des deux conformations de bi-oligomères a) IC et b) SC.	79
Figure II. 25 - Comparaison de spectres théoriques a) Infrarouge et b) Raman obtenus pour les systèmes 8T, IC et SC.	80
Figure II. 26 - Représentations des quatre orbitales moléculaires frontières des bi-oligomères IC et SC.	81
Figure II. 27 - Diagrammes orbitales et d'énergies des conformations a) IC et b) SC. Les flèches représentent les transitions associées aux états excités.	81
Figure II. 28 - Comparaison des coefficients d'extinction molaire des trois systèmes 8T, IC et SC.	83
Figure II. 29 - Contributions des spectres d'absorption de chaque état excité au spectre total d'absorption de a) IC et b) SC.	84
Figure II. 30 - Comparaison des spectres d'absorption expérimental et théorique résolu en vibration du bi-oligomère IC.	85
Figure II. 31 - Comparaison des spectres d'émission de fluorescence expérimental et théorique de a) IC et b) SC.	87
Figure II. 32 - Comparaison des spectres d'émission expérimental et théorique avec les contributions de 50:50 pour a) IC et 12T et b) SC et 12T.	87
Figure II. 33 - Diagrammes orbitales des bi-oligomères a) IC et b) SC. Les flèches correspondent aux transitions électroniques.	88
Figure II. 34 - Spectres relatifs de fluorescence de micro-algues et d'absorption du PTB7.	90
Figure II. 35 - Monomère du PTB7 modélisé.	91
Figure II. 36 - Possibilités de géométrie pour un PTB7-2.	92
Figure II. 37 - Influence de la longueur de chaîne sur les spectres a) Infrarouge et b) Raman.	93
Figure II. 38 - Comparaison des spectres IR théorique et expérimental dans les régions a) 800 - 3200 cm^{-1} et b) 800-1800 cm^{-1}	95
Figure II. 39 - Représentation du monde collectif identifié du PTB7-6.	96
Figure II. 40 - Comparaison des spectres Raman expérimental et théorique.	96
Figure II. 41 - Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'énergie pour chaque longueur de chaîne.	97
Figure II. 42 - Spectres d'absorption résolus en vibration a) de chaque oligomère et b) comparaison des spectres du PTB7-6 et obtenu sur un film de PTB7 à 83 K.	98
Figure II. 43 - Représentation des facteurs de Huang-Rhys et en insert le spectre d'absorption résolu en vibration du PTB7-6.	99
Figure II. 44 - Spectres d'émission relative de fluorescence a) de chaque oligomère et b) comparaison des spectres du PTB7-6 et du film de PTB7.	100
Figure II. 45 - Représentation des HOMO et LUMO des oligomères PTB7-1, PTB7-2 et PTB7-4.	100
Figure III. 1 - Spectres d'absorption normalisés par rapport à l'épaisseur des films de PTB7, PC ₆₀ BM et PC ₇₀ BM.	113
Figure III. 2 - Schéma illustrant l'effet du DIO sur le mélange D:A. Adapté de [37].	115
Figure III. 3 - Topologie de surface obtenue par AFM de films de PTB7:PC ₆₀ BM réalisés à partir de solutions a) sans DIO et b) avec DIO.	115
Figure III. 4 - Exemples d'EQE et de courbes de courants d'obscurité de cellules à base de PTB7:PC ₇₀ BM en utilisant divers additifs. Adapté de [11].	116
Figure III. 5 - Principe du dépôt par spin-coating.	117

Figure III. 6 - Evolution de l'épaisseur du film de la couche active en fonction de la vitesse de rotation. Cette courbe, extraite de [8], est obtenue à partir d'une solution de PTB7 et PC ₇₀ BM (1:1,5) dissous dans du chlorobenzène (avec du DIO à 3% en volume).	117
Figure III. 7 - Structure chimique du PEDOT:PSS.	118
Figure III. 8 - Spectres d'absorption du PEDOT:PSS et de la couche active PTB7:PC ₆₀ BM utilisés.	118
Figure III. 9 - Matériaux de couche d'interface de transport d'électrons. a) Image de microscopie à balayage d'un film de ZnO. Extrait de [21] et b) structure chimique du Liq.	119
Figure III. 10 - Etapes de réalisation des substrats d'ITO photolithographié.....	121
Figure III. 11 - Dépôt par spin-coating de la résine photosensible sur les substrats d'ITO..	121
Figure III. 12 - Appareil de photolithographie du LAAS : MA6 Gen4.	121
Figure III. 13 - Photographie des boîtes à gants utilisées pour l'élaboration des composants en salle blanche. La numérotation correspond aux éléments suivants : (1) bâti d'évaporation sous vide, (2) tournette ou spin-coater, (3) SAS reliant les deux boîtes à gants et permettant l'insertion des échantillons, (4) panneau de contrôle de la tournette, (5) afficheurs de la pression et des concentrations en oxygène et eau des boîtes à gants pour les dépôts par évaporation (a) et à la tournette (b).	123
Figure III. 14 - Photographie des masques utilisés pour le dépôt par évaporation.....	124
Figure III. 15 - Etapes de dépôt des différentes couches minces constituant l'OPD.....	125
Figure III. 16 - Spectres d'absorption des films de PTB7:PC ₇₀ BM et PTB7:PC ₆₀ BM en proportion 1:1,5.	126
Figure III. 17 - a) Caractéristiques densité de courant-tension et b) EQE des OPD élaborées à partir des BHJ PTB7:PC ₇₀ BM et PTB7:PC ₆₀ BM en proportion 1:1,5. La densité de puissance d'éclairement est de $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$	126
Figure III. 18 - a) Topologie de surface et b) détermination de l'épaisseur par la mesure d'une marche d'un film de PTB7:PC ₆₀ BM de ratio 1 :1,5. Les trois coupes sont réalisées à différents niveaux de la marche afin d'obtenir une moyenne d'épaisseur.	127
Figure III. 19 - Spectres d'absorption des films, de $90 \pm 5 \text{ nm}$ d'épaisseur, obtenus à partir de différents ratios de PTB7:PC ₆₀ BM.....	128
Figure III. 20 - Courbes J-V des OPD à base de différents ratios de PTB7:PC ₆₀ BM. La densité de puissance d'éclairement est de $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$	129
Figure III. 21 - Effet du ratio sur les figures de mérites des OPD réalisées pour des polarisations de 0 V (gauche) et -2 V (droite): a) et b) la sensibilité, c) et d) l'EQE et e) et f) la détectivité spécifique.	130
Figure III. 22 - Courbes J-V des OPD de différentes épaisseurs de couches actives. La densité de puissance incidente est de $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.....	131
Figure III. 23 - Evolution en fonction de l'épaisseur de la couche active de a) la sensibilité, b) l'EQE, c) la détectivité spécifique et d) du ratio ON/OFF à 0 V (noir) et -2 V (rouge) de polarisation et pour 680 nm.....	132
Figure III. 24 - a) Niveaux d'énergie en eV des différentes couches composant l'OPD. b) Schéma de collecte des charges photo-générées aux électrodes lorsque l'OPD est polarisée à -2 V. Les charges photo-générées sont représentées en jaune.....	133
Figure III. 25 - Courbes J-V des OPD de structures ITO/BHJ/Al (noir) et ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Al (vert) obtenues à 680 nm. La densité de puissance incidente est de $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.....	134
Figure III. 26 - Figures de mérites des OPD réalisées à partir des empilements ITO/PTB7:PC ₆₀ BM/Al (noir) et ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC ₆₀ BM /Al (vert) : a) et b) la sensibilité, c) et d) l'EQE et e) et f) la détectivité spécifique. Les figures de mérite obtenues à 0 V et -2 V sont reportées respectivement à gauche et à droite.	135
Figure III. 27 - a) Niveaux d'énergie en eV des différentes couches composant l'OPD. b) Schéma d'injection des charges au sein des couches de PEDOT:PSS et de Liq. c) Schéma de collecte des	

charges photo-générées aux électrodes lorsque l'OPD est polarisée à -2 V. Les charges photo-générées sont représentées en jaune.	136
Figure III. 28 - Comparaisons des densités de a) courant d'obscurité et b) photo-courant des composants de structures ITO/BHJ/Al (noir), ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Al (vert) et ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Liq/Al (bleu). La densité de puissance incidente est de $4,2.10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.	137
Figure III. 29 - a) Niveaux d'énergie en eV des différentes couches composant l'OPD. b) Schéma de collecte des charges photo-générées aux électrodes lorsque l'OPD est polarisée à -2 V.	138
Figure III. 30 - Comparaisons à 0 V des a) sensibilités, b) EQE, c) détectivités spécifiques et d) courbes J-V des composants de structures ITO/BHJ/Al et ITO/BHJ/ZnO/Al dès leur sortie de la boîte à gants (jour + 0) et 4 jours après fabrication (jour +4). La densité de puissance incidente est de $4,2.10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.	139
Figure III. 31 - a) Schéma du motif du nouveau masque utilisé pour la photolithographie des substrats de verre couverts d'ITO. b) et c) Photographies du substrat d'OPD de différentes tailles de surfaces actives intégré dans son support de caractérisation : b) face avant et c) face arrière pour illustrer la prise des contacts.	140
Figure III. 32 - Evolution en fonction de la taille des surfaces actives de a) la sensibilité, b) l'EQE, c) la détectivité spécifique et d) du ratio ON/OFF à 0 V (noir) et -2 V (rouge) de polarisation à 680 nm. La densité de puissance incidente est de $1,4.10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$	141
Figure III. 33 - Vérification de la linéarité du composant optimisé. Le trait noir représente le niveau de la densité de courant d'obscurité.	142
Figure III. 34 - Comparatif des figures de mérite des OPD réalisées dans ce travail et celles reportées dans la littérature : a) la sensibilité, b) l'EQE, c) la détectivité spécifique et e) la densité de courant d'obscurité.	143
Figure IV. 1 - Schéma de la structure complète du biocapteur optique.	154
Figure IV. 2 - Schémas de LoC pour la détection optique de fluorescence chlorophylle de micro-algues. a) et b) extraits de [22] et [23] respectivement.	155
Figure IV. 3 - Schéma de LoC pour l'analyse de l'eau intégrant des mesures de pH, d'oxygène et de fluorescence produits par des micro-algues présentes sous forme de biofilms (extraits de [24]).	156
Figure IV. 4 - Schéma et photographie du LoC développé au cours des travaux de thèse d'Aliki Tsopela [33].	158
Figure IV. 5 - Photographie de la seconde structure micro fluidique développée par F. Sekli, intégrant les microélectrodes pour la détection électrochimique.	158
Figure IV. 6 - Spectres d'émission de la LED tracés en échelle linéaire et en échelle logarithmique en insert.	159
Figure IV. 7 - Spectres a) de transmission du filtre d'excitation utilisé et b) d'émission de la LED avant (bleu) et après (noir) le filtre d'excitation.	160
Figure IV. 8 - Spectres a) de transmission du filtre d'émission utilisé et b) d'émission de la LED après le filtre d'excitation (noir) et après les filtres d'excitation et d'émission (rouge).	161
Figure IV. 9 - Schéma du biocapteur optique du LoC avec les différentes caractéristiques des éléments optiques.	161
Figure IV. 10 - Photographies au microscope optique de a) la <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> , b) la <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> et c) la <i>Chlorella vulgaris</i> . Ces photographies ont été extraites du site web CCALA (Culture Collection of Autotrophic Organisms : http://ccala.butbn.cas.cz/en)	162
Figure IV. 11 - Schéma en Z du transport d'électrons entre les photosystèmes PSI et PSII. Les flèches jaunes représentent l'absorption de photons, les flèches roses représentent le passage de l'état fondamental à l'état excité de la chlorophylle a de chaque centre réactionnel. Les flèches noires fines représentent le transport d'électrons et les flèches noires épaisses représentent des réactions d'oxydo-réduction. Adapté de [52].	164

Figure IV. 12 - Cultures des algues Cr, Ps et Cv.....	168
Figure IV. 13 - Courbe de croissance théorique en culture « batch » d'une population de micro-algues en fonction du temps (extraite de [56]).	168
Figure IV. 14 - a) Schéma du principe de fonctionnement du Varioskan. b) Microplaque contenant les différentes solutions d'algues.....	169
Figure IV. 15 - a) Spectres d'absorption des algues Cr, Ps et Cv. b) Evolution du maximum d'absorbance à 440 nm des micro-algues au cours du temps. L'absorbance des milieux de culture HSM et M_PsCv est également reportée sur les courbes.....	170
Figure IV. 16 - a) Spectres de fluorescence pour une excitation à 440 nm des micro-algues. b) Evolution du maximum de fluorescence à 680 nm pour une excitation à 440 nm des micro-algues au cours du temps. La fluorescence des milieux de culture HSM et M_PsCv est également reportée.....	171
Figure IV. 17 - Schéma d'obtention de la solution C _{6x} d'algues à partir d'une solution de concentration C _{1x}	172
Figure IV. 18 - Exemple d'acquisition du photo-courant au cours du temps pour une solution de milieu.....	173
Figure IV. 19 - Densités de photo-courant générées par la fluorescence de chaque solution (C _{1x} et C _{6x}) de micro-algues : a) Cr, b) Ps et c) Cv, pour les deux puissances d'éclairage de la LED. La réponse des milieux de culture est représentée par les barres blanches. La ligne verte correspond au niveau de la densité de courant d'obscurité de notre OPD.	173
Figure IV. 20 - Structure chimique du Diuron.....	174
Figure IV. 21 - Evolution au cours du temps du maximum de fluorescence des micro-algues Cr et Cv relevé à 680 nm pour une excitation à 440 nm.....	176
Figure IV. 22 - Evolution de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron pour les algues a) et b) Cr, c) et d) Ps et e) et f) Cv. La ligne verte représente la densité de courant d'obscurité de la photodiode. Les graphes b), d) et f) sont un zoom des concentrations de Diuron jusqu'à 65 nM.	177
Figure IV. 23 - Variation de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron pour les algues a) Cr, b) Ps et cf) Cv. La ligne bleue représente le niveau de contrôle.	179

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1 - Différentes valeurs de facteur de Huang Rhys et rapport de pics et allure de spectre associés.....	55
Tableau II. 2 - Modes de vibrations actifs en spectroscopies IR et Raman.....	63
Tableau II. 3 - Energie des bandes des différents spectres d'absorption théoriques (oligomères 8T et 12T) et expérimentaux (absorption UV-visible sur le film de rr-P3HT et CMS extrait de [19]). Nous désignons la première bande comme étant celle située à l'énergie la plus faible.....	70
Tableau II. 4 - Energie des différentes bandes des spectres de fluorescence théoriques (oligomères 8T et 12T) et du spectre de fluorescence expérimental obtenu sur le film de rr-P3HT. Nous désignons comme première bande celle située aux énergies les plus élevées....	73
Tableau II. 5 - Energies des orbitales moléculaires formées suite à la dimérisation et leurs énergies de stabilisation (+) ou déstabilisation (-) par rapport aux énergies des orbitales frontières de l'oligomère 8T.....	82
Tableau II. 6 - Energies en eV des cinq premiers états excités singulets des bi-oligomères IC et SC et les forces d'oscillateur associées entre parenthèses.....	83
Tableau II. 7 - Moment de transition et force d'oscillateur (en gras) pour chaque bi-oligomère avant et après optimisation de l'état S ₁	86
Tableau II. 8 - Longueurs de liaisons des différents oligomères du PTB7 : ethylhexyl-PTB7, PTB7-2, PTB7-6 et de l'oligomère à 2 motifs obtenu par Razzell-Hollis et al. [96].....	92
Tableau II. 9 - Modes de vibrations actifs en spectroscopies IR et Raman.....	94
Tableau III. 1 - Paramètres d'optimisation des OPD étudiées.....	120
Tableau III. 2 - Rugosités des films de PTB7:PC ₆₀ BM de 90±5 nm d'épaisseur réalisés à partir des solutions de différents ratios 1:1,5, 1:1 et 1,5:1.....	128
Tableau III. 3 - Epaisseurs et rugosités obtenues sur des films de PTB7:PC ₆₀ BM déposés à différentes vitesses.....	131
Tableau III. 4 - Géométrie et valeurs des figures de mérite pour le composant utilisé.....	141
Tableau IV. 1 - Composition des milieux de culture des micro-algues Cr, Ps et Cv.....	167
Tableau IV. 2 - Positionnement des travaux de thèse par rapport à la littérature des LoC incluant une détection optique de Diuron par fluorescence de micro-algues.....	180

LISTE D'ABREVIATIONS

A	Accepteur	J_{ph}	Densité de photo-courant (mA/cm^2)
AFM	« Atomic Force Microscopy » : microscopie à force atomique	Liq	(8-Hydroxyquinoline) lithium
BC	Bande de conduction	LoC	« Lab-on-Chip » : Laboratoire sur puce
BDT	Benzo[1,2-b; 4,5-b']dithiophene	LUMO	« Lowest Unoccupied Molecular Orbital » : Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse en énergie
BV	Bande de valence	NTO	« Natural Transition Orbitals » : Orbitales naturelles de transition
CB	Chlorobenzène	(O)LED	« (Organic) Light Emitting Diode » : Diode électroluminescente (organique)
Chl	Chlorophyll	OPD	« Organic Photodiode » : Photoiode organique
Cr	Chlamydomonas reinhardtii	OPV	« Organic Photovoltaic » : Cellule photovoltaïque organique
Cv	Chlorella vulgaris	OSC	« Organic semi-conductor » : semi- conducteur organique
D	Donneur	P3HT	poly(3-hexylthiophène)
D*	Déductivité spécifique ($\text{cm.Hz}^{1/2}/W$)	PC ₆₀ BM (PC ₇₀ BM)	[6,6]-phenyl-C61(71)-butyric acid methyl ester
DCB	Dichlorobenzène	PEDOT:PSS	poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : poly(styrène sulfonate)
(TD)DFT	« (Time-Dependent) Density functional Theory » : Théorie de la fonctionnelle de la densité (dépendante du temps)	PI	Potentiel d'ionisation
DIO	1,8-diiodooctane	PL	Photoluminescence
EQE	« External Quantum Efficiency » : Efficacité quantique externe	Ps	Pseudokirchneriella subcapitata
ETL	« Electron Transport Layer » : couche de transport d'électrons	PTB7	poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2- b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2- [(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4- b]thiophenediyl})
FWHM	« Full Width at Half Maximum » : Largeur à mi-hauteur	R	Sensibilité (A/W)
HOMO	« Highest Occupied Molecular Orbital » : Orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie	SC	Conformation décalée
HTL	« Hole Transport Layer » : couche de transport de trous	TT	Thieno[3,4-b]thiophene
IC	Conformation inversé	ZnO	Oxyde de Zinc
ITO	« Indium Thin Oxide » : Oxyde d'indium étain	χ	Affinité électronique
J_d	Densité de courant d'obscurité (mA/cm^2)		

INTRODUCTION GENERALE

La détection de polluants présents dans les eaux de surface et souterraines constitue une problématique majeure. L'intérêt croissant pour l'évaluation de la qualité des eaux et les réglementations strictes mises en place par les gouvernements ont imposé la mise au point de systèmes de détection rapides, portables et fiables afin de fournir une première indication du niveau de pollution en amont des analyses classiques en laboratoire.

Pour répondre à cette problématique, un biocapteur optique est développé au sein du laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS). Le principe de la mesure repose sur les variations de fluorescence de micro-algues induites par la présence de pesticides dans l'eau.

Cette thèse a une approche pluridisciplinaire. Mon travail consiste à mettre au point une photodiode organique (OPD) destinée à la détection de la fluorescence des micro-algues lorsqu'elles sont éclairées par une diode électroluminescente.

Pour la conception des photodiodes, nous avons choisi de développer des composants à base de matériaux organiques. Ces composants requièrent un faible coût de fabrication, doivent être faciles à intégrer dans des dispositifs et efficaces pour détecter dans le domaine du visible. Leurs performances sont en partie dictées par le choix des matériaux semi-conducteurs organiques utilisés. Un des objectifs est de trouver l'association parfaite entre un polymère qui joue le rôle de donneur d'électrons et une molécule qui est l'accepteur d'électrons. Pour nous guider dans ce choix, nous avons pensé nous servir des outils modernes de la Chimie Quantique. L'étude théorique, effectuée au sein du Laboratoire de Chimie Physique Quantique (LCPQ), vise à mettre au point un protocole de calcul permettant de prédire les caractéristiques structurales et électroniques que doivent posséder les matériaux semi-conducteurs organiques pour prétendre à une augmentation des performances des OPD. Ce protocole de calcul, basé sur des calculs utilisant des méthodes DFT et TD-DFT, est développé à partir d'un matériau polymère modèle, le P3HT. Il s'avère qu'il n'existait aucune étude théorique, aux niveaux de calculs auxquels nous opérons, qui regroupe l'ensemble des propriétés optoélectroniques du P3HT. C'est dans l'optique de décrire parfaitement les propriétés de tels matériaux polymères que nous avons mené notre étude théorique pour ensuite la mettre à profit pour décrire le polymère utilisé pour l'élaboration de nos OPD, le PTB7.

Ce manuscrit de thèse intitulé, **Etudes théorique et expérimentale de semi-conducteurs organiques pour l'élaboration d'un biocapteur destiné à la détection de la pollution de l'eau**, comprend quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la description générale des photodiodes organiques. Leur mode de fonctionnement et leurs principaux paramètres de caractérisation sont présentés ainsi que les matériaux et l'architecture que nous avons choisi d'utiliser pour leur fabrication.
- Le second chapitre rassemble les résultats de l'étude théorique menée sur le matériau polymère étudié comme modèle, le P3HT, pour la mise au point de notre stratégie computationnelle. Nous présentons également dans ce chapitre les propriétés physico-chimiques obtenues en appliquant le protocole de calculs sur le polymère d'intérêt, le PTB7.
- Le troisième chapitre présente l'élaboration, les paramètres d'optimisation ainsi que les résultats de caractérisation des photodiodes organiques à base de PTB7 destinées à la détection de fluorescence algale.
- Le dernier chapitre décrit le dispositif dans lequel s'insère les dernières photodiodes organiques élaborées au chapitre III. Nous y présentons les caractéristiques des différents éléments constituant le capteur optique, les micro-algues sélectionnées et les tests de validation de nos composants pour la détection optique. Pour finir, nous exposons les résultats des mesures de détection optique des variations de fluorescence algales induites par différentes concentrations du polluant utilisé.

CHAPITRE I :
PHOTODIODES
ORGANIQUES :
GENERALITES ET
FONCTIONNEMENT

Table des matières du chapitre I

I.Photo-détecteurs et semi-conducteurs organiques	8
I.1. Photodiodes organiques et historique	8
I.2. Conduction, structure de bande et propriétés d'absorption des semi-conducteurs organiques	9
I.2.1. Les semi-conducteurs organiques et la conduction	9
I.2.2. Structure de bande	10
I.2.3. Gap optique et propriétés d'absorption	11
I.3. Représentation d'une photodiode	11
I.3.1. Schéma d'une photodiode organique.....	11
I.3.2. Schéma énergétique d'une photodiode organique	12
II.Principe de fonctionnement : la photo-conversion.....	12
II.1. Absorption des photons et génération de paires « électron-trou ».....	13
II.2. Diffusion et dissociation de l'exciton à l'interface des semi-conducteurs	14
II.3. Transport des charges libres vers les électrodes.....	15
III.Caractéristiques principales des photodiodes organiques	15
III.1. Courants d'obscurité et sous éclairage.....	16
III.1.1. Caractéristiques courant-tension (I-V)	16
III.1.2. Effet de la polarisation inverse de l'OPD sur les niveaux de bandes des matériaux constituant l'OPD	17
III.2. Sensibilité et efficacité quantique externe.....	18
III.2.1. Sensibilité	18
III.2.2. Efficacité quantique externe, EQE	18
III.3. Détektivité spécifique.....	19
III.4. Linéarité et plage dynamique	20
III.5. Autres figures de mérite	21
III.5.1. Temps de réponse et fréquence de coupure	21
III.5.2. Puissance équivalente de bruit.....	22
IV.Les matériaux usuels pour l'élaboration d'OPD.....	22
IV.1. Détermination des niveaux HOMO-LUMO	23
IV.2. Matériaux de la couche active.....	23
IV.2.1. Polymères π -conjugués : donneurs d'électrons	23
IV.2.1.1. Le P3HT.....	24
IV.2.1.2. Le PTB7	24
IV.2.1.3. Le PTB7-Th.....	25
IV.2.2. Molécules dérivées de fullerènes : accepteurs d'électrons.....	25
IV.2.2.1. Découverte du fullerène : C_{60}	26
IV.2.2.2. Les dérivés de fullerènes $PC_{60}BM$ et $PC_{70}BM$	26
IV.2.2.3. Le dérivé $IC_{60}BA$	27
IV.2.3. Molécules non-fullerène accepteurs d'électrons	27
IV.3. Matériaux d'électrodes	28
IV.4. Couche d'interface	29
V.Architecture des OPD	30
V.1. Hétérojonctions : bicouche, en volume ou interdigitée.....	30
V.1.1. Hétérojonction en bicouche	31
V.2. L'hétérojonction en volume.....	31
V.2.1. Hétérojonction interdigitée.....	32
V.3. Architectures d'OPD : directe ou inverse	32
VI.Conclusion du chapitre I.....	33
VII.Bibliographie	35

Ce premier chapitre est à caractère descriptif. Il permet de donner une idée précise de ce qu'est un photo-détecteur organique pour mieux comprendre son émergence dans le domaine de l'électronique organique. Dans un premier temps, nous présentons les semi-conducteurs organiques et leurs propriétés. Nous abordons ensuite le principe de fonctionnement de ces composants organiques et leurs principales caractéristiques. Nous nous intéressons également aux matériaux utilisés pour la fabrication de ces photo-détecteurs organiques en détaillant plus particulièrement ceux sélectionnés pour l'application visée dans ces travaux de thèse.

I. Photo-détecteurs et semi-conducteurs organiques

Avant d'aborder le domaine des photo-détecteurs organiques, il est essentiel de rappeler la définition d'un photo-détecteur. Il s'agit d'un dispositif permettant la conversion d'un signal lumineux en un signal électrique. Sous ce terme, nous trouvons les dispositifs de type photomultiplicateurs, photoconducteurs ou encore photodiodes. Dans ce travail, nous utilisons le terme de photo-détecteur pour désigner la photodiode organique.

I.1. Photodiodes organiques et historique

Une photodiode organique (*Organic Photo-Diode, OPD*) est constituée d'une couche active de matériaux organiques semi-conducteurs (*Organic Semi-Conductor, OSC*) située entre deux électrodes dont une est transparente pour permettre l'absorption de la lumière incidente. Un courant électrique externe est mesuré aux bornes de l'OPD. Ce type de composant constitue une des principales applications des matériaux organiques possédant des propriétés électroniques semi-conductrices pouvant parfois atteindre celles des matériaux inorganiques bien connus tel que le silicium.

Plusieurs périodes ont été déterminantes pour arriver à la mise au point et à l'optimisation des OPD. Il faut remonter aux années 1970 qui constituent le point de départ de l'électronique organique avec la découverte de deux classes de matériaux organiques pouvant présenter une conductivité électrique de type métallique ; il s'agit de matériaux de type solides moléculaires et de matériaux polymères [1], [2]. Les travaux de J.-L. Brédas [3] et de A. Heeger [4] ont grandement contribué à l'avancée du domaine de l'électronique organique en proposant des interprétations quant aux propriétés

fondamentales électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs à l'aide de méthodes basées sur la mécanique quantique.

Les premiers composants organiques sont élaborés à la fin des années 80s. Les premières diodes électroluminescentes organiques (*Organic Light-emitted Diode*, OLEDs) apparaissent avec les travaux de Tang *et al.* en 1987 [5] suivis de ceux de Friend *et al.* en 1990 [6]. Les premières photodiodes à base de polymères π -conjugués sont reportées en 1988 dans les travaux de Friend *et al.* [7]. L'évolution des OPD s'accompagne de celle des cellules photovoltaïques organiques (*Organic photovoltaic*, OPV), qui constituent deux technologies très similaires en termes de mécanismes de photo-conversion. Grâce aux découvertes de Heeger *et al.* [8], [9] et Hall *et al.* [10], des améliorations sur la chimie des matériaux OSC et sur la géométrie des couches actives à utiliser ont permis de développer la recherche autour de ces deux applications. Il existe un très grand nombre de travaux menés sur l'élaboration et la caractérisation des OPD. Il est impossible d'en faire une liste exhaustive. Néanmoins, trois thèses présentant des études sur le vieillissement de ces composants [11], la compréhension de phénomènes à l'échelle moléculaire pouvant affecter leurs performances [12] et l'utilisation des OPD dans un domaine d'application telle que l'imagerie médicale [13] ont retenu notre attention. Avec la diversité des matériaux organiques π -conjugués disponibles et, par conséquent, les différentes gammes de longueurs d'onde pouvant être détectées par ces matériaux, l'expansion du domaine des OPD est de plus en plus importante.

I.2. Conduction, structure de bande et propriétés d'absorption des semi-conducteurs organiques

I.2.1. Les semi-conducteurs organiques et la conduction

Il existe deux grandes classes de semi-conducteurs organiques : les petites molécules et les polymères conjugués. Ces deux types d'OSC comportent des liaisons covalentes multiples, des cycles aromatiques et des hétéroatomes. Leur principale différence réside dans leur masse molaire ; les petites molécules peuvent atteindre des masses molaires jusqu'à 10^2 g.mol⁻¹ alors que, pour les polymères, il est question de masse molaire moyenne de l'ordre de 10^4 - 10^5 g.mol⁻¹. Les petites molécules sont notamment utilisées dans les applications de type OLED bien qu'on en trouve dans l'élaboration d'OPD [14], [15]. La conduction dans ces OSC se fait principalement grâce à leur structure carbonée.

L'alternance de liaisons simples et multiples constitue le système π -conjugué de la molécule. Pour les matériaux polymères, le transport des charges se fait sur tout le long des chaînes. Il peut également se faire d'une chaîne à l'autre mais est plus limité si les chaînes sont désordonnées. Dans ce dernier cas, on parle de mécanisme de transport par sauts ou encore *hopping* [16]. Un des premiers polymères π -conjugués qui a fait émerger le domaine de l'optoélectronique organique est le polyacétylène (PA). A l'état intrinsèque, le PA présente une conductivité d'environ 10^{-9} à 10^{-5} S.cm⁻¹ (en fonction de la conformation *-cis* ou *-trans* respectivement), lorsqu'il est mis en présence de dopant halogéné, des vapeurs de diiode par exemple, une augmentation considérable de sa conductivité, jusqu'à 38 S.cm⁻¹ pour la conformation *-trans*, est obtenue par le groupe Heeger *et al.* [1]. Cette découverte a valu, aux chercheurs Heeger, Shirakawaw et MadDiarmid le prix Nobel de chimie en 2000. En 1988, Friend *et al.* ont exploité les propriétés semi-conductrices du PA dopé [7] ainsi que celles du polymère poly(*p*-phénylènevinylène) (PPV) intrinsèque [6] pour réaliser des diodes et transistors d'une part et des OLED d'autre part.

I.2.2. Structure de bande

Selon un schéma classique, les orbitales moléculaires de type σ (liantes et anti-liantes) assurent la cohésion du squelette de la molécule tandis que les orbitales de type π assurent le transport d'électrons au sein de la structure. Pour décrire le caractère électronique des OSC, un modèle des bandes d'énergie a été proposé par H. Bassler [17] et par Hoffmann *et al.* [18] particulièrement pour les polymères. Dans ce modèle, les orbitales moléculaires occupées de type π sont associées à la bande de valence (BV) et les orbitales moléculaires de type π vacantes correspondent à la bande de conduction (BC) par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. Les orbitales frontières, supérieure pour la BV et inférieure pour la BC, correspondent respectivement à la HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) qui est l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie et la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) qui est l'orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie du semi-conducteur organique. L'exemple du polyacétylène permet d'expliquer simplement la formation des bandes HOMO et LUMO au sein des structures polymères [11], [18]. En effet, plus une chaîne carbonée conjuguée sera longue, plus on forme des orbitales jusqu'à atteindre finalement le modèle de bande.

I.2.3. Gap optique et propriétés d'absorption

La différence d'énergie entre les deux niveaux HOMO – LUMO est appelée bande interdite, ou « gap », et est notée E_g . La largeur de la bande interdite E_g définit également l'énergie minimale nécessaire pour que le photon du signal lumineux incident soit absorbé par le matériau. En effet :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (I.1)$$

où h est la constante de Planck, ν est la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon, λ sa longueur d'onde et c la célérité de la lumière dans le vide.

De manière générale, le gap des polymères est compris entre 1,5 eV et 3 eV [19], correspondant à la gamme du visible (400-800 nm), comparativement au silicium qui possède un gap de 1,12 eV.

I.3. Représentation d'une photodiode

I.3.1. Schéma d'une photodiode organique

Une OPD est constituée d'une couche active de matériaux organiques semi-conducteurs située entre deux électrodes dont une est transparente. Un schéma d'une OPD est présenté sur la Figure I.1.

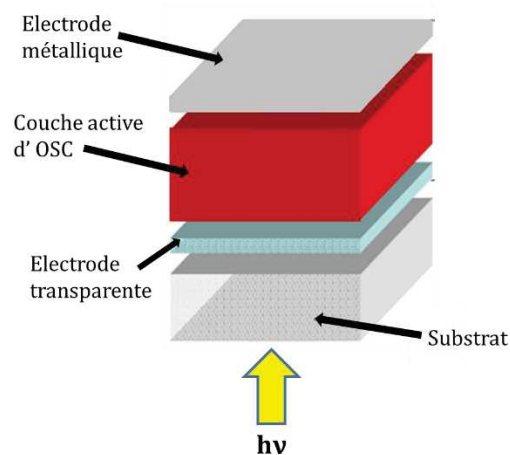


Figure I.1 - Schéma d'une photodiode organique. La flèche jaune indique le sens d'éclairement des photons lumineux.

Les OSC ne sont généralement pas dopés contrairement aux matériaux inorganiques. Le caractère semi-conducteur de type P ou N s'apparente à l'appellation « Donneur » ou « Accepteur » d'électrons respectivement. Une couche active est constituée d'un mélange d'un OSC donneur d'électrons (D) et d'un OSC accepteur d'électrons (A) le plus souvent représentés par leur niveau d'énergie HOMO-LUMO. Ces niveaux d'énergie sont impliqués

dans les processus d'absorption de photons et de transport des charges induisant la création du courant électrique. Ces processus sont expliqués dans le paragraphe II.

I.3.2. Schéma énergétique d'une photodiode organique

Une manière simple de visualiser le transport des charges au sein d'une OPD est de représenter les niveaux d'énergie des différents matériaux qui la composent. Comme nous venons de le dire, les semi-conducteurs organiques D et A, constituant la couche active des OPD, sont identifiés par leurs niveaux d'énergie HOMO-LUMO. Pour représenter les électrodes, on utilise leur travail de sortie qui correspond à l'énergie minimum nécessaire pour arracher un électron depuis leur niveau de Fermi.

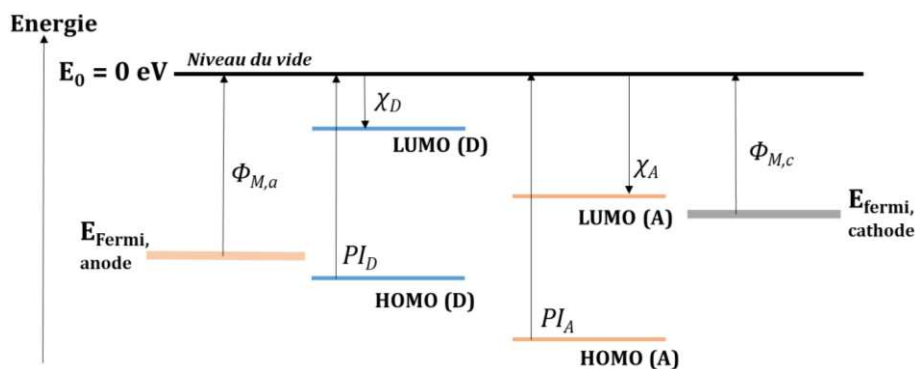


Figure I. 2 - Représentation des niveaux d'énergie des différents matériaux de l'OPD représentée sur le schéma de la Figure I.1. Φ_M , désigne le travail de sortie d'une électrode, PI et χ correspondent respectivement au potentiel d'ionisation et à l'affinité électronique des OSC organiques.

PI et χ représentent le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique respectivement. L'OSC A possède une affinité électronique χ_A plus élevée que celle du matériau D ce qui se traduit, sur le schéma de la Figure I.2, par une LUMO (A) plus basse en énergie que la LUMO(D). L'électrode constituant l'anode de l'OPD a un travail de sortie, $\Phi_{M,a}$, plus important que celui de la cathode ($\Phi_{M,c}$). Le niveau de Fermi de l'anode est donc plus proche de la HOMO du donneur alors que celui de la cathode est situé près de la LUMO de l'accepteur.

Nous verrons, dans la partie qui suit, les niveaux d'énergies impliqués dans le mécanisme de la photo-conversion et le transport de charges.

II. Principe de fonctionnement : la photo-conversion

Dans une OPD sous éclairage, la couche active a pour rôle d'absorber le flux de photons incidents, de générer des charges qui seront transportées jusqu'aux électrodes puis

collectées. Dans cette partie, les étapes de la photo-conversion sont représentées et numérotées de 1 à 6 sur le schéma de la Figure I.3. Nous les détaillons dans chaque sous-partie ci-dessous.

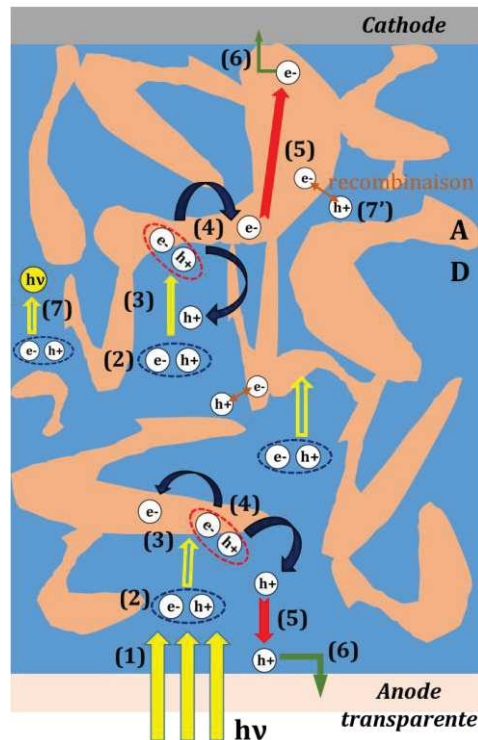


Figure I. 3 - Schéma du principe de photo-conversion : les flèches jaunes épaisses représentent les photons incidents, les flèches jaunes fines correspondent à la diffusion de la paire électron-trou. Les flèches noires représentent la séparation des paires électron-trou. Les flèches rouges indiquent le sens de transport des charges libres. Les flèches vertes correspondent à la collecte de chaque type de charges à l'électrode correspondante. D et A indiquent les domaines formés par les matériaux donneur et accepteur. Adapté de [19].

II.1. Absorption des photons et génération de paires « électron-trou »

L'absorption d'un photon au sein de la couche active donne lieu à la création d'une paire « électron-trou » par excitation du matériau D, illustrée par les étapes 1 et 2 reportées sur la Figure I.3. Si l'énergie du photon incident est suffisante, un électron de la HOMO est transféré sur la LUMO (Figure I.4) générant une charge positive sur la HOMO appelée trou (*hole*, h^+).

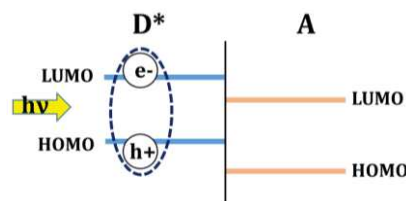


Figure I. 4 - Absorption d'un photon par le matériau D et génération d'une paire électron-trou localisée dans le matériau donneur.

Cette paire « électron-trou » localisée sur l'OSC donneur, appelée exciton D, a une charge neutre et est fortement liée par une force d'origine coulombienne. Cette interaction vient de la forte localisation des charges et de la faible constante diélectrique des semi-conducteurs organiques comprise entre 2 et 4 [20], [21]. L'énergie de liaison de cet exciton D, de l'ordre de quelques centaines de milli-électronvolts [22], est supérieure à l'énergie thermique définie par $k_B T$ (k_B : constante de Boltzmann et T : température), il est donc très stable et ne se dissocie pas aisément sous l'action de l'agitation thermique.

II.2. Diffusion et dissociation de l'exciton à l'interface des semi-conducteurs

La diffusion et la dissociation de l'exciton sont illustrées par les étapes 3 et 4 de la Figure I.3. Pour générer des charges libres, l'exciton doit diffuser jusqu'à l'interface D/A avant la recombinaison des charges. La durée de vie d'un exciton est de l'ordre de 1 picoseconde à 1 nanoseconde [21], [23], et peut diffuser au sein de la couche active sur une longueur, appelée longueur de diffusion, d'environ 10 à 20 nm au maximum [24], [25]. Le mélange des matériaux semi-conducteurs doit présenter une interface D/A suffisante pour garantir une dissociation d'exciton effective. Une fois à l'interface, l'exciton passe par l'étape de transfert de charge : l'électron qui se situe sur la LUMO du matériau D est transféré sur la LUMO du matériau A dont le niveau d'énergie est plus faible (Figure I.5). L'exciton est alors localisé sur les deux OSC donneur et accepteur que nous désignons par exciton D^+/A^- .

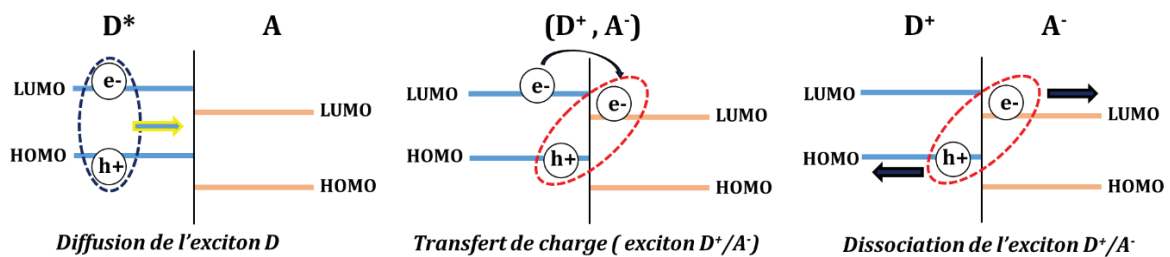


Figure I. 5 - Schémas de la diffusion de l'exciton D, du transfert de charge et de la dissociation de l'exciton D^+/A^- .

La dissociation de l'exciton D^+/A^- en charges libres est effective si la différence d'énergie entre la LUMO(D) et la LUMO(A) est supérieure à l'énergie de liaison de cet exciton [26].

II.3. Transport des charges libres vers les électrodes

Une fois libres, les charges sont transportées dans la couche active à travers les différents domaines formés par les matériaux D et A (Figure I.3) jusqu'aux électrodes : les électrons et les trous sont collectés respectivement à la cathode par l'intermédiaire du matériau A et à l'anode par l'intermédiaire du matériau D (Figure I.3 étape 5). D'un point de vue énergétique, les électrons et les trous sont transportés jusqu'aux électrodes en passant par la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur respectivement, comme illustré sur la Figure I.6 et l'étape 6 de la Figure I.3.

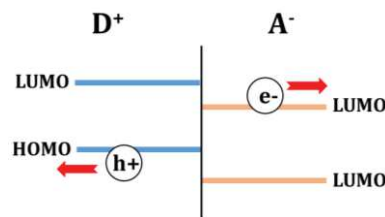


Figure I. 6 - Schéma de transport des charges libres.

Durant le transport de ces charges, des pertes par recombinaisons peuvent se produire et réduire l'efficacité de collecte. Différents types de recombinaisons sont possibles : elles sont dites géminées si l'électron et le trou proviennent de la même paire issue de l'excitation (étape 7 Figure I.3) ; dans le cas où il y a recombinaison d'un électron et d'un trou qui ne sont pas issus du même exciton, on parle de recombinaisons non géminées (étape 7' Figure I.3) [19]. Les charges collectées contribuent au courant mesuré aux bornes de la photodiode.

III. Caractéristiques principales des photodiodes organiques

Nous rappelons que l'objectif d'une OPD est de détecter un signal lumineux, quelle que soit son intensité, et de le convertir en courant électrique. Dans cette partie, nous présentons les caractéristiques, encore appelées figures de mérite, sur lesquelles on se base pour évaluer les performances des OPD en détaillant principalement celles qui ont servi au cours de ce travail de thèse.

III.1. Courants d'obscurité et sous éclairement

Le courant mesuré lorsqu'une OPD est placée dans l'obscurité à une polarisation donnée est dit d'obscurité (*Dark current*, I_d). Il contribue en grande partie au bruit de mesure délivré par le composant. Il existe plusieurs contributions à ce courant, appelés bruits, en l'absence de signal lumineux. On identifie le bruit de grenaille résultant du caractère discret du courant électrique (déplacement de charges élémentaires), il s'exprime en fonction de I_d , le bruit thermique lié à l'agitation thermique des porteurs de charges, le bruit de génération-recombinaisons et le bruit de scintillation. Ces deux dernières composantes sont le plus souvent négligées [14], [20], [27], [28].

Lorsque l'OPD est éclairée, le courant mesuré, I_{ill} , correspond au photo-courant, I_{ph} , résultant du mécanisme de photo-conversion décrit précédemment, auquel s'ajoute le courant d'obscurité.

III.1.1. Caractéristiques courant-tension (I-V)

Généralement, le courant d'obscurité et le courant sous éclairement sont représentés sur des courbes en fonction de la polarisation appliquée à la photodiode. Ces courbes sont appelées caractéristique I-V et illustrées sur la Figure I.7.

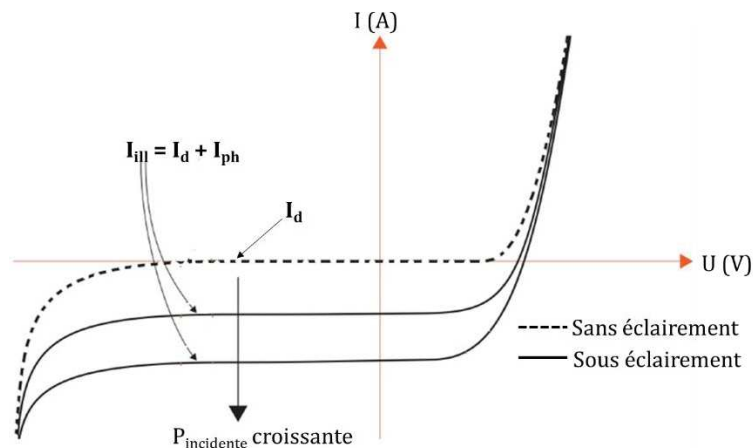


Figure I.7 - Caractéristiques courant-tension d'une photodiode. Adaptée d'après [11]. I_{ill} , I_d et I_{ph} représentent le courant d'obscurité et le courant mesuré sous éclairement et le photo-courant.

Trois régions différentes peuvent être identifiées sur les caractéristiques I-V d'une OPD :

- à $U < 0$ et $I < 0$, (zone d'intérêt), une polarisation inverse est appliquée à l'OPD ce qui induit, sous éclairement, la génération d'un champ électrique assistant le transport des charges photo-générées. Le courant mesuré I_{ill} est proportionnel à la puissance lumineuse incidente. Le courant d'obscurité est très faible, idéalement nul ;
- à $U > 0$ et $I < 0$, l'OPD génère une puissance électrique (mode fonctionnement des OPV) ;

- à $U > 0$ et $I > 0$, le courant augmente exponentiellement. Il n'y a pas de distinction entre les courbes obtenues dans l'obscurité et sous éclaircissement.

III.1.2. Effet de la polarisation inverse de l'OPD sur les niveaux de bandes des matériaux constituant l'OPD

Comme dit précédemment, une OPD peut être représentée par les niveaux d'énergie des différents matériaux la composant. Lorsqu'elle n'est pas connectée au circuit, la position des bandes d'énergie est présentée sur la Figure I.2. Dès que les deux électrodes sont branchées au circuit externe, leurs niveaux de Fermi s'alignent. Un champ électrique est alors créé dans la couche active, qui est d'autant plus élevé que la différence entre les travaux de sortie des électrodes est grande. Dans le cas des semi-conducteurs intrinsèques, cette différence d'énergie se traduit par une pente des bandes HOMO et LUMO, comme représenté sur la Figure I.8a. Nous avons opté pour le choix du modèle des bandes droites, très souvent utilisé dans la littérature [27], [29]–[31].

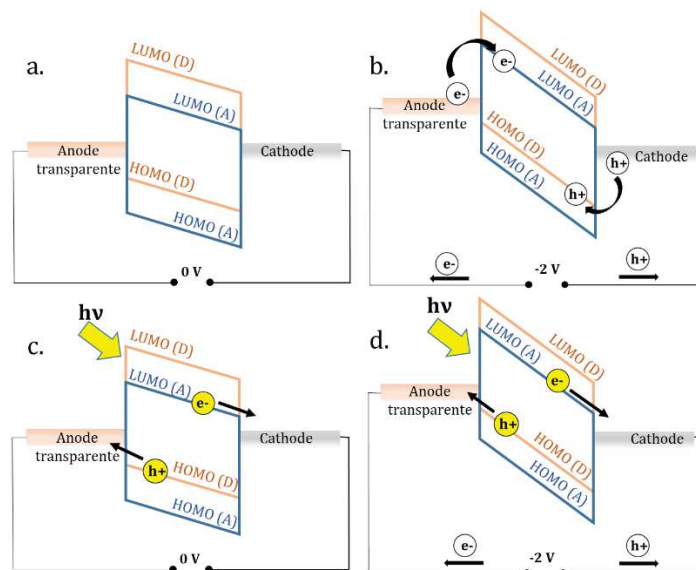


Figure I. 8 - Schémas énergétiques de transport des charges injectées aux électrodes lorsque l'OPD est dans l'obscurité a) sans polarisation appliquée et b) polarisée. Schémas énergétiques de transport des charges collectées aux électrodes lorsque l'OPD est éclairée c) sans polarisation appliquée et d) polarisée. Le courant d'obscurité est représenté par le déplacement des charges blanches, le photo-courant est illustré par celui des charges jaunes.

Sur la Figure I.8, nous avons représenté le transport des charges lorsque l'OPD est placée dans l'obscurité (Figures I.8 a et b) et sous éclaircissement (Figure I.8 c et d). Le courant d'obscurité et le photo-courant ont le même sens de déplacement. Ceci explique la contribution de ces deux courants au courant total mesuré I_{ill} . Il est à noter que, dans la

plupart des cas, le courant d'obscurité I_d est négligeable devant le photo-courant I_{ph} [27], [32].

Le courant d'obscurité est l'un des premiers paramètres à déterminer pour évaluer les performances d'une OPD. Plus le courant d'obscurité est faible, plus l'OPD est capable de détecter de faibles intensités lumineuses. Il est plus approprié, pour comparer les composants, de représenter la densité de courant, J (intensité du courant par unité de surface du composant), en fonction de la tension afin de s'affranchir de la géométrie adoptée.

III.2. Sensibilité et efficacité quantique externe

III.2.1. Sensibilité

La sensibilité (*responsivity*, R) est définie comme le ratio entre la densité de photo-courant ($A.cm^{-2}$) et la densité de puissance incidente ($W.cm^{-2}$), nommée également l'irradiance, à une longueur d'onde et une tension de polarisation inverse données. La sensibilité s'exprime en $A.W^{-1}$ selon l'équation :

$$\mathbf{R} = \frac{|J_{ph}|}{\Phi_i} \quad (\text{I.2})$$

avec J_{ph} , la densité de photo-courant et Φ_i , la densité de puissance incidente.

III.2.2. Efficacité quantique externe, EQE

L'efficacité quantique externe (*external quantum efficiency*, EQE) permet de quantifier les pertes optiques (liées aux photons non absorbés ou réfléchis par le substrat) ou électriques (recombinaisons des excitons ou des porteurs libres au sein de la couche active) en fonction de la longueur d'onde du photon incident. Elle est définie comme le rapport entre le nombre de charges collectées sur le nombre de photons incidents. L'EQE s'exprime d'après l'équation :

$$\mathbf{EQE} (\%) = \frac{J_{ph}hc}{\Phi_i q \lambda} = \mathbf{R} \frac{hc}{q \lambda} \quad (\text{I.4})$$

avec \mathbf{R} la sensibilité définie précédemment, h la constante de Planck, c la célérité de la lumière dans le vide, q la charge élémentaire et λ la longueur d'onde du photon incident. La détermination de l'EQE est explicitée dans l'annexe I. Comme l'énergie d'un photon dépend de sa longueur d'onde, la sensibilité et l'EQE sont représentées par un spectre. On

peut alors déterminer une plage de longueur d'ondes où le fonctionnement d'une OPD est optimal.

Pour illustrer les figures de mérites décrites dans cette partie, nous nous appuyons sur les travaux d'E. B. Namdas *et al.* [14]. Ils ont caractérisé des OPD dont la couche active est constituée de p-DTS(FBTTh₂)₂, matériau moléculaire de type donneur d'électrons, et de PC₇₀BM, molécule accepteur d'électrons. L'anode transparente et la cathode correspondent à l'ITO et l'aluminium respectivement. L'OPD est également constituée de diverses couches d'interface constituées de PEDOT:PSS, de calcium Ca et de C₆₀. La nature et le rôle de l'ensemble des couches composant les OPD (couches actives, électrodes, couches d'interface) sont définis dans le paragraphe IV de ce chapitre.

Sur la Figure I.9 sont représentées les courbes I-V obtenues dans l'obscurité (Figure I.9a) et les EQE (Figure I.9b) d'OPD pour lesquelles I. K. Kim *et al.* ont fait varier la nature de la couche d'interface du côté de la cathode. Il est commode de tracer la densité de courant d'obscurité en échelle logarithmique pour une facilité de lecture.

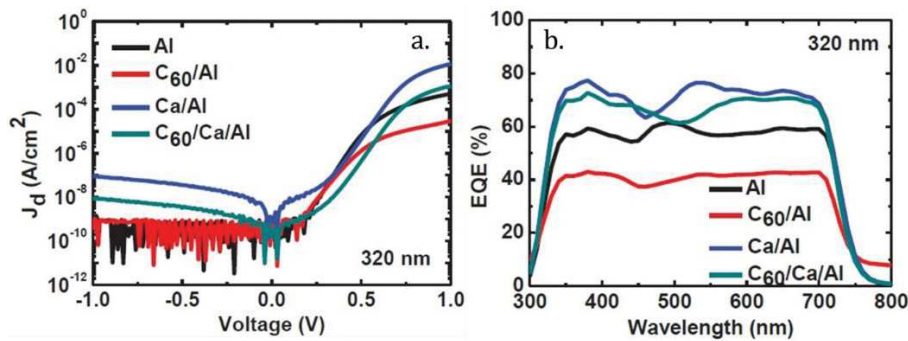


Figure I. 9 - a) Courbes I-V obtenues dans l'obscurité et b) 'EQE en fonction de la longueur d'onde, à -0,5 V de plusieurs OPD à base de p-DTS(FBTTh₂)₂:PC₇₀BM pour différentes couches d'interfaces au niveau de l'électrode supérieure [14]. L'épaisseur du film de la couche active est de 320 nm.

La plage de détection de leurs composants est large allant de 350 à 700 nm. Ils reportent des valeurs d'EQE atteignant 70% à 700 nm et des densités de courant d'obscurité pour une tension de -0,5 V de l'ordre de 10⁻⁹ à 10⁻⁷ A.cm⁻² sont obtenues selon la nature des matériaux utilisés pour la couche d'interface au niveau de l'électrode supérieure.

III.3. Détektivité spécifique

La détektivité spécifique (*specific detectivity*, D*) se traduit par la capacité d'une OPD à détecter les faibles densités de puissance lumineuse. La détektivité utilisée au cours de ces travaux est calculée à partir de l'équation suivante :

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2qJ_d}} \quad (I.5)$$

où R est la sensibilité en $A.W^{-1}$, q la charge élémentaire en Coulomb ou encore $A.s$ et J_a la densité de courant d'obscurité en $A.cm^{-2}$.

L'unité de la détectivité est le $cm.Hz^{1/2}.W^{-1}$ ou encore le Jones. Il faut noter que pour arriver à une telle équation, on néglige les autres contributions en courant (les bruits thermique, de génération-recombinaisons et de scintillation) [27], [28], [33]. Tout comme l'EQE, la détectivité s'exprime en fonction de la sensibilité. La détectivité spécifique D^* est également tracée en fonction de la longueur d'onde, pour une polarisation donnée. I. K. Kim *et al.* reportent (Figure I.10) des valeurs de détectivités spécifiques de $2.10^{13} cm.Hz^{1/2}$ à $\lambda = 700 nm$ sous une polarisation de $-0,5 V$ pour l'OPD intégrant une couche d'interface de C_{60} entre la couche active et l'électrode en aluminium.

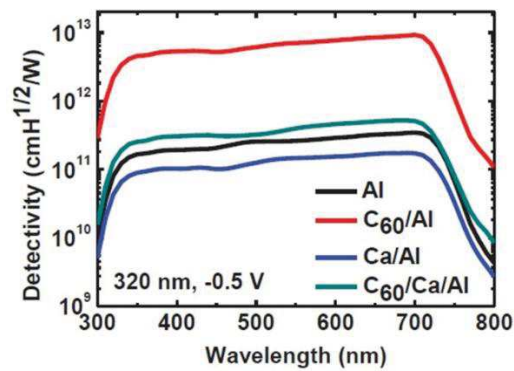


Figure I. 10 - Evolution de la détectivité spécifique en fonction de la longueur d'onde à $-0,5 V$ de plusieurs OPD à base de $p-DTS(FBTTh_2)_2:PC_{70}BM$ et de différentes couches d'interface au niveau de l'électrode supérieure [14]. L'épaisseur du film de la couche active est de $320 nm$.

III.4. Linéarité et plage dynamique

Comme il a été dit précédemment en régime inverse, le photo-courant est proportionnel à la puissance lumineuse incidente, il faut donc vérifier la linéarité du composant. Cette vérification permet de déterminer un autre facteur de mérite appelé la plage dynamique (*linear dynamic range*, LDR). Elle est obtenue à partir du rapport des courants minimal et maximal délivrés par la photodiode dans sa réponse linéaire. L'unité de la plage dynamique est le décibel (dB). La Figure I.11 représente le tracé de la densité de photo-courant en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente pour l'une des photodiodes réalisées dans les travaux d'I. K. Kim *et al.* [14]. Ils montrent une déviation à la courbe de linéarité aux niveaux des fortes densités de puissance lumineuse.

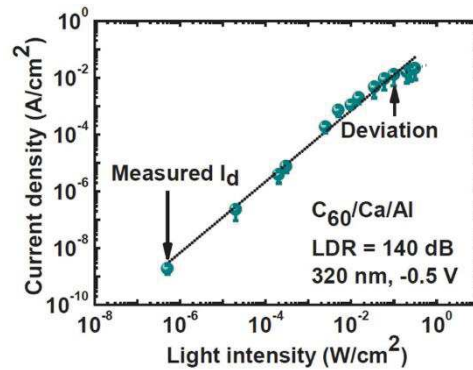


Figure I. 11 - Evolution de la densité de photo-courant à -0,5 V en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente à 625 nm obtenue pour l'OPD à base de $p\text{-DTS}(\text{FBTTh}_2)_2\text{:PC}_{70}\text{BM}$ intégrant des couches d'interface de C_{60} et de Ca au niveau de la cathode [14]. L'épaisseur du film de la couche active est de 320 nm.

Nous n'avons pas déterminé explicitement la LDR dans ces travaux de thèse, nous avons simplement vérifié la linéarité de notre composant final pour des densités de puissance comprises entre $5 \cdot 10^{-10}$ et $10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (cf. chapitre III Figure III. 34).

III.5. Autres figures de mérite

III.5.1. Temps de réponse et fréquence de coupure

Le temps de réponse d'une photodiode permet d'obtenir sa vitesse de réponse à un signal lumineux incident. Il est déterminé en mesurant l'amplitude du signal de la photodiode en réponse à une impulsion lumineuse de fréquence donnée. Les temps de montée et de descente sont déterminés en relevant l'écart de temps entre 90% et 10% de l'amplitude du signal de la photodiode comme l'illustre la Figure I.12.

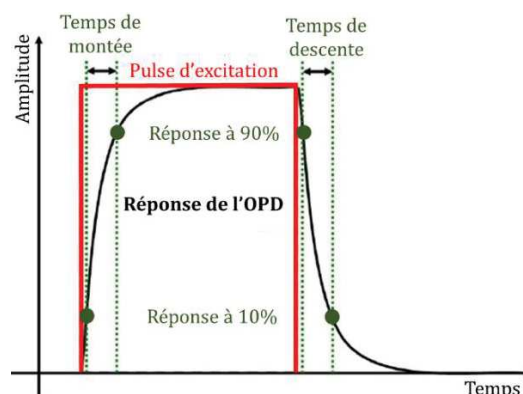


Figure I. 12 - Détermination des temps de réponses de montée et de descente d'une photodiode soumise à une impulsion lumineuse. Adaptée de [13].

Une photodiode est d'autant plus rapide que ses temps de montée et de descente sont courts. Les dispositifs organiques se caractérisent par des temps de réponses de l'ordre de la microseconde [27], [34].

Dans la littérature, on reporte souvent un paramètre relié directement au temps de réponse. Il s'agit de la fréquence de coupure (*cut-off frequency*, f_c) qui est définie comme la fréquence des pulses lumineux pour laquelle l'amplitude du signal du photo-détecteur vaut environ 70% ($1/\sqrt{2}$) du même signal à basse fréquence. La fréquence de coupure se compose de deux termes faisant intervenir la constante de temps de la photodiode ainsi que le temps de transit des charges. Elle s'exprime selon l'équation :

$$\frac{1}{f_c^2} = \frac{1}{f_t^2} + \frac{1}{f_{RC}^2} = \left(\frac{2\pi t_{tr}}{3.5}\right)^2 + (2\pi R.C)^2 \quad (I.6)$$

où f_c est la fréquence de coupure, t_{tr} est le temps de transit des charges et $R.C$ la constante de temps de la photodiode.

La détermination de la fréquence de coupure permet notamment de remonter à une des caractéristiques microscopiques spécifiques du composant organique : le temps de transit des charges. Dans la littérature, on relève des f_c de l'ordre de 100 kHz jusqu'à 50 MHz pour des dispositifs organiques [35], [36].

III.5.2. Puissance équivalente de bruit

La puissance équivalente de bruit (*noise-equivalent power*, NEP), est définie comme le minimum de puissance lumineuse qui peut être détectée par la photodiode, elle correspond aux courants de bruit. Elle est liée à la détectivité spécifique par la relation :

$$NEP = \frac{\sqrt{A}}{D^*} \quad (I.7)$$

où A est la surface active du composant et D^* la détectivité spécifique.

La NEP s'exprime en $W.Hz^{-1/2}$. Ces trois derniers paramètres non pas été déterminés pour notre dispositif.

IV. Les matériaux usuels pour l'élaboration d'OPD

Pour avoir un composant performant, il faut s'intéresser aux matériaux qui sont utilisés pour sa fabrication. En effet l'ensemble des figures de mérites présentées dans le paragraphe précédent dépendent en partie du choix des matériaux (i) des couches actives (OSC D/A), (ii) des électrodes et (iii) des couches d'interface. Dans cette partie, nous présentons les trois catégories de matériaux (i), (ii) et (iii), parmi lesquels ceux utilisés au cours de ces travaux de thèse. Nous donnons également quelques exemples de valeurs des figures de mérite d'OPD élaborées à partir de ces matériaux.

IV.1. Détermination des niveaux HOMO-LUMO

Le sens de transport des charges est conditionné par la position des niveaux d'énergie HOMO et LUMO des différents matériaux constituant les OPD (Figure I.2). D'un point de vue théorique, les énergies des orbitales frontières (HOMO-LUMO) sont obtenues par un calcul d'optimisation de la géométrie d'une molécule (cf. chapitre II). D'un point de vue expérimental, la détermination du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique des matériaux qui peut être une bonne estimation des niveaux d'énergie de la HOMO et de la LUMO respectivement (Figure I.2). Plusieurs techniques expérimentales peuvent être utilisées pour déterminer les niveaux d'énergie des orbitales frontières. Les plus utilisées sont la voltamétrie cyclique donnant des valeurs pouvant varier jusqu'à 0,3 eV [37], et la spectroscopie de photoémission ultraviolet (UPS) pour déterminer la HOMO couplée à la spectroscopie de photoémission inverse (IPES) pour déterminer la LUMO [38] d'une précision de 0,1 eV. Nous n'explicitons pas en détail ces techniques car elles n'ont pas été utilisées dans ces travaux de thèse, les valeurs de HOMO et LUMO ont été tirées de la littérature.

IV.2. Matériaux de la couche active

IV.2.1. Polymères π -conjugués : donneurs d'électrons

Les polymères π -conjugués sont largement utilisés en tant que matériaux donneurs d'électrons dans les OPD [21], [27], [28], [32], [34], [39], [40]. La Figure I.13 représente le motif de répétition de quelques polymères rencontrés dans la littérature.

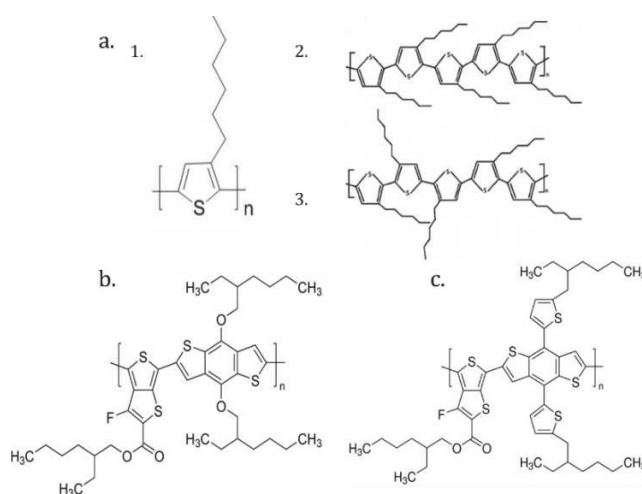


Figure I. 13 - Motifs de répétitions de polymères donneurs d'électrons : a) le P3HT (1) associé à deux conformations, le P3HT régio-régulier (2) et le P3HT régio-random (3) extrait de [41]; b) le PTB7 et c) le PTB7-Th.

IV.2.1.1. Le P3HT

Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est l'un des polymères les plus étudiés. Sa structure est présentée sur la Figure I.13a.1. Il a fait, encore récemment, l'objet de plusieurs études tant expérimentales que théoriques [11], [42], [43]. Il est constitué de cycles aromatiques thiophène portant un groupement hexyle. Grâce à ses chaînes latérales, il se dissout facilement dans les solvants organiques. Sous forme de film mince, les chaînes de polymère tendent à s'organiser entre elles. Il s'agit d'un polymère semi-cristallin lorsqu'il est régio-régulier (Figure I.13a.2), c'est-à-dire que les cycles thiophènes sont reliés de telle sorte que les chaînes hexyle sont en position tête-bêche tout le long de la chaîne. Lorsqu'il n'est pas régio-régulier, il est donc amorphe (régio-random, Figure I.13a.3) et présente des caractéristiques, notamment spectroscopiques, très différentes. Par exemple, Tsoi *et al.* reportent des spectres d'absorption et Raman de P3HT régio-régulier et régio-random qui diffèrent par leur allure et par la position des différents bandes d'absorption ou vibrationnelle pour le spectre Raman [44]. La régio-régularité au sein du P3HT ne permet pas uniquement d'augmenter l'ordre au sein de la couche, elle permet aussi d'améliorer les propriétés de transport. En effet, R. D. McCullough *et al.* ont mis au point une nouvelle méthode de synthèse du P3HT qui permet d'atteindre une régio-régularité de près de 98% conduisant à l'augmentation de sa conductivité de 1 à 100 S.cm⁻¹ (par rapport au polymère régio-random) [45]. Ses niveaux HOMO et LUMO, déterminés par voltamétrie cyclique, se situent à -5,2 eV et -3,5 eV respectivement [46]. Des OPD réalisées à base de P3HT ont été reportées dans la littérature. Les plages de détection s'étendent d'environ 400 à 600 nm et selon la polarisation appliquée, des sensibilités de 0,24 à 0,39 A.W⁻¹ sont atteintes et des courants d'obscurité de 65 nA.cm⁻² jusqu'à 1 µA.cm⁻² sont mesurés [35], [47], [48]. Néanmoins, le P3HT a l'inconvénient de se dégrader très rapidement en présence d'oxygène, ce qui fait de lui, un matériau peu intéressant pour l'élaboration de dispositifs stables [49]. Ce polymère sera principalement traité au chapitre II.

IV.2.1.2. Le PTB7

Le poly({4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl}{3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}), plus connu sous l'abréviation PTB7, a été synthétisé en 2010 [50] et fait partie d'une nouvelle classe de matériaux polymères dits « low band gap » développés par les groupes Yu *et al.* et Li *et al.* [51], [52]. La structure du PTB7 est présentée sur la Figure I.13b. Il s'agit de l'alternance de sous-

unités thieno[3,4-b]thiophene (TT) et benzo[1,2-b ;4,5-b']dithiophene (BDT). Ces HOMO et LUMO, déterminées le plus souvent par voltamétrie cyclique, se situent respectivement à -5,2 et -3,3 eV [50], ce qui lui confère un gap de 1,9 eV. Comparativement aux OPD à base de P3HT dont la plage de détection s'étend jusqu'à 650 nm [47], celles réalisées avec du PTB7 permettent de détecter des longueurs d'onde jusqu'à 750 nm. Des EQE de plus de 60% [34] et des densités de courant d'obscurité d'environ $1\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à -2 V sont également reportés [53]. Nous avons choisi ce semi-conducteur organique donneur d'électrons choisi pour l'élaboration des OPD, il fait l'objet des chapitres II et III.

IV.2.1.3. Le PTB7-Th

Le poly([2,6'-4,8-di(5-ethylhexylthienyl)benzo[1,2-b;3,3-b]dithiophene]{3-fluoro-2[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl}), ou encore appelé, PTB7-Th est présenté sur la Figure I.13c. Il possède une structure très proche de celle du PTB7, il diffère par la position de sa LUMO plus basse en énergie à 3,6 eV, obtenue par voltamétrie cyclique [54], [55], et possède donc un plus petit gap. Cela peut s'expliquer par l'augmentation de l'affinité électronique due à la présence du cycle thiophène remplaçant l'oxygène sur l'unité BDT. Des OPD élaborées à partir de PTB7-Th, reportées dans la littérature, présentent une détectivité plutôt élevée, supérieure à 10^{13} Jones sur la plage 300-800 nm [32].

IV.2.2. Molécules dérivées de fullerènes : accepteurs d'électrons

La majorité des composants organiques OPD (OPV également) utilisent des dérivés de fullerène en tant que semi-conducteur accepteur d'électrons [14], [27], [28], [34], [39], [50]–[52], [56]–[64]. La Figure I.14 représente la structure moléculaire du fullerène et de ses dérivés.

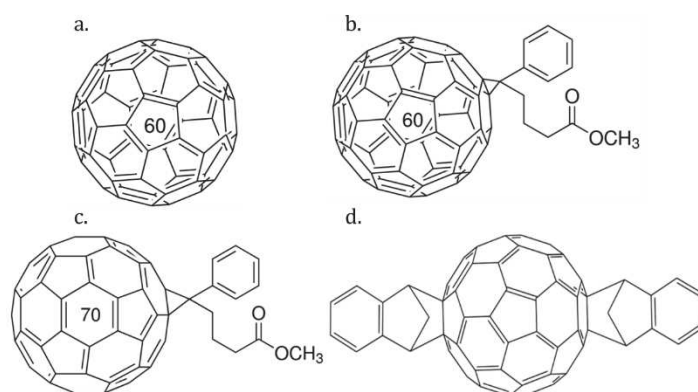


Figure I. 14 - Structures moléculaires a) du fullerène C_{60} et de ses dérivés : b) le $PC_{60}BM$, c) le $PC_{70}BM$ et d) l' $IC_{60}BA$.

IV.2.2.1. Découverte du fullerène : C₆₀

Le fullerène C₆₀ (Figure I.14a), appelé buckminsterfullerène [65] ou parfois footballène a été découvert par les chercheurs H. Kroto, R Curl et R. Smalley qui ont reçu le prix Nobel en 1996. Il est constitué de vingt hexagones et douze pentagones d'atomes de carbone reliés entre eux et chacun présentant un état d'hybridation proche d'une hybridation sp². Avec cette géométrie, le fullerène constitue un système conjugué sphérique très dense. Ses niveaux d'énergies HOMO et LUMO, déterminés par UPS et IPES, se situent à -6,2 eV et -3,6 eV respectivement [66], [67]. Du fait de sa grande affinité électronique et de ses niveaux plus bas en énergie par rapport aux polymères, le fullerène est un semi-conducteur accepteur d'électrons. Il joue un rôle très important puisqu'il va assurer la dissociation de l'exciton lorsqu'il est mélangé au polymère donneur d'électrons. Cela a été mis en évidence par les travaux de Heeger *et al.* en 1992 [8]. Grâce à l'étude des spectres d'absorption des différents composés pris séparément et en mélange, ils ont mis en évidence le transfert d'électrons du polymère au fullerène assurant la dissociation de l'exciton. Le fullerène joue également un rôle sur la morphologie et l'organisation de la couche active dans le cas d'hétérojonction en volume (cf. V.5). Associé au poly(3-octylthiophene) (P3OT) d'une part et au poly[2-methoxy-5(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) d'autre part, il a été utilisé pour élaborer des photodiodes présentant une sensibilité supérieure à 0,3 A.W⁻¹ à -15 V pour des longueurs d'onde inférieure à 550 nm [68]. Du fait de sa structure et de sa faible solubilité dans les solvants organiques, le fullerène est déposé par évaporation.

IV.2.2.2. Les dérivés de fullerènes PC₆₀BM et PC₇₀BM

Des dérivés de fullerènes portant des groupements latéraux ont été synthétisés afin d'assurer la solubilité de ces composés dans les solvants organiques et d'obtenir ainsi des mélanges de D et A en phase liquide. Parmi ces dérivés, on retrouve le [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) dont la structure est présentée sur la Figure I.14b. Ses niveaux HOMO et LUMO, déterminés par voltamétrie cyclique, se situent à -6,2 et -3,9 eV respectivement [46], [69], [70]. En 2003, Janssen *et al.* [71] ont introduit le PC₇₀BM, dérivé soluble du C₇₀ dont la structure est présentée sur la Figure I.14c. Il possède 5 hexagones de plus que le PC₆₀BM dans sa structure fullerène ce qui lui confère une forme d'ellipsoïde. Ses niveaux d'énergie HOMO-LUMO se situent à -6,2 et -4,2 eV [72], conduisant à une plus petite énergie de gap que celle du PC₆₀BM. L'intérêt d'utiliser le PC₇₀BM, au lieu du PC₆₀BM

dans les cellules photovoltaïques, est de pouvoir élargir le spectre d'absorption dans la gamme du visible et par conséquent d'augmenter l'efficacité de conversion dans cette même gamme.

IV.2.2.3. Le dérivé IC₆₀BA

l'IC₆₀BA, (Indene-C60 BisAdduct), un dernier dérivé de fullerène (Figure I.14d), synthétisé en 2010, a permis d'obtenir un premier rendement de conversion d'environ 5 % lorsqu'il est associé au P3HT [69]. Ses HOMO et LUMO, déterminées par voltamétrie cyclique, se situent à -5,7 eV et -3,7 eV respectivement [69], [72]. Sa LUMO étant plus haute en énergie que celle du PC₆₀BM, il constitue un moins bon candidat à associer aux polymères tel que le PTB7 (LUMO située à -3,3 eV). Etant donné que le transfert de charge ne peut être efficace que si la différence des LUMO du polymère et du fullerène est supérieure à l'énergie de l'exciton (D⁺/A⁻) formé après absorption du photon incident, les meilleurs candidats restent encore les molécules PC₆₀BM et PC₇₀BM.

IV.2.3. Molécules non-fullerène accepteurs d'électrons

D'autres matériaux accepteurs d'électrons ont été synthétisés et utilisés pour notamment l'élaboration d'OPD (Figure I.15).

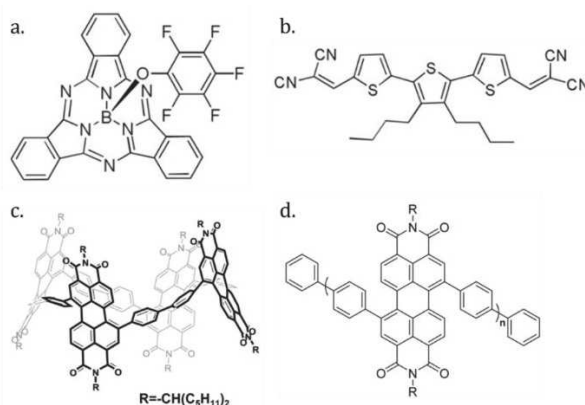


Figure I. 15 - Structures moléculaires a) du F5-SubPc et b) du DCV3T extraites de [15] et c) du cP4 et d) de l'aPn extraites de [32].

Parmi eux, se trouve des dérivés de subphthalocyanine, le F5-SubPc (Figure 15a), et de dicyanovinyl terthiophene, le DCV3T (Figure 15b) utilisés par K.-H. Lee *et al.* [15]. Des OPD élaborées à partir de ces matériaux accepteurs montrent des courants d'obscurité de l'ordre de 10^{-7} A.cm⁻², des EQE d'environ 60% et des détectivités spécifiques supérieures à 10^{12} cmHz^{1/2}.W⁻¹ à 550 nm et sous -5 V. Les structures polymériques de diphenyle perylènediimide, aP_n, et tétramères cycliques, cP₄ (Figure I.15c et d), reportées par B.

Zhang *et al.* [32], associées au PTB7-Th, peuvent atteindre des détectivités spécifiques dans le rouge supérieures à $10^{13} \text{ cmHz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ sous une polarisation de -0,1 V.

Bien qu'il existe un grand nombre de matériaux accepteurs non dérivés du fullerène, nous nous sommes limités à l'utilisation du PC₆₀BM et PC₇₀BM pour l'élaboration des composants au cours de ces travaux thèses.

IV.3. Matériaux d'électrodes

Afin de pouvoir collecter les charges libres issues de la couche active, les électrodes doivent répondre à plusieurs critères : (i) leur travail de sortie doit être adapté aux niveaux énergétiques des semi-conducteurs D et A afin de définir le sens d'extraction des charges (cf. Figure I.2), (ii) ces électrodes doivent être stables dans le temps, (iii) pour que les photons soient absorbés par la couche active, ils doivent traverser facilement une des deux électrodes qui doit donc être la plus transparente possible.

Le matériau le plus communément utilisé en tant qu'électrode transparente est l'oxyde d'indium-étain (*Indium Tin Oxide*, ITO) [15], [32], [39], [56], [57], [60], du fait de ses propriétés de résistivité très faible, inférieure à $10^{-5} \Omega\text{m}$, et de transparence dans le visible, près de 85 % de transmission à 550 nm [19]. Il se présente généralement sous la forme d'un film mince recouvrant une plaque de verre.

L'électrode supérieure est, le plus souvent, un matériau métallique tel que l'aluminium [34], [53] ou l'argent par exemple [39]. La Figure I.16 présente les travaux de sortie de quelques matériaux utilisés pour l'électrode supérieure ainsi que celui de l'ITO. Notre choix s'est porté sur l'ITO comme électrode transparente et l'aluminium comme matériau d'électrode supérieure.

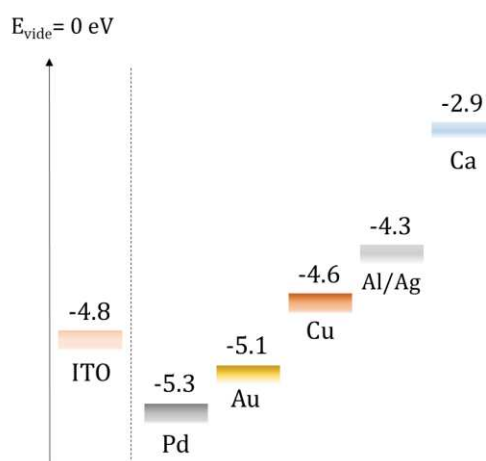


Figure I. 16 - Travaux de sortie en eV de différents matériaux d'électrode. Adaptée de [59].

IV.4. Couche d'interface

La couche d'interface permet d'améliorer le transport des charges en créant un ajustement entre le travail de sortie de l'électrode et les niveaux d'énergie de la couche active. En fonction de la valeur de leur bande interdite, la couche d'interface favorise soit le transport de trous, dans ce cas on parle de couche de transport de trous (*hole transport layer*, HTL), soit celui des électrons (*electron transport layer*, ETL). Yip *et al.* [59] parlent de couches sélectives d'électrons ou de trous. En effet, une couche de transport d'électrons peut également constituer une couche bloquante de trous. De même, une couche de transport de trous peut bloquer le transport des électrons. Ces propriétés ont un grand intérêt dans l'élaboration des photodiodes organiques. En effet, lorsqu'on polarise négativement une photodiode, il y a injection de trous et d'électrons respectivement au niveau de la cathode et de l'anode contribuant à l'augmentation du courant d'obscurité comme illustré sur la Figure I.17a.

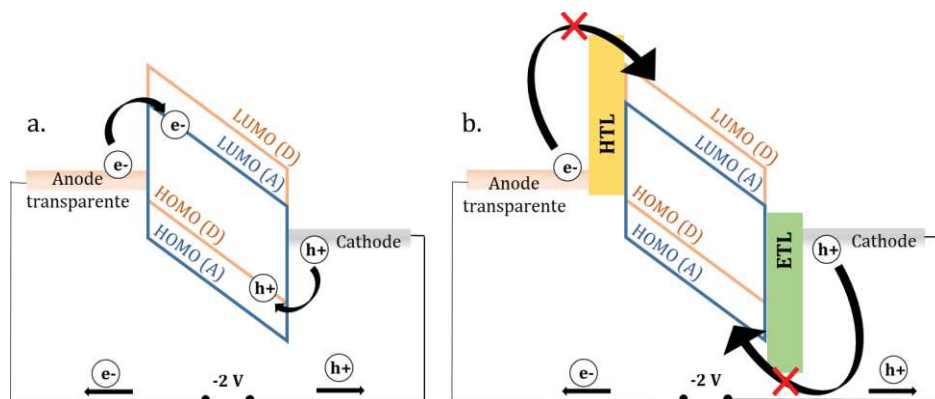


Figure I. 17 – Schéma de déplacement de charges sous l'effet d'une polarisation appliquée sans éclairage au sein d'une photodiode a) sans et b) avec couches bloquantes.

Afin de limiter l'injection de ces charges au sein de la structure, des couches d'interfaces bloquantes d'électrons et de trous sont insérées respectivement entre l'anode et la couche active et entre la couche active et la cathode (Figure I.17b).

Parmi les matériaux de couches d'interface, on trouve des semi-conducteurs organiques, des oxydes métalliques, ou encore des monocouches auto-assemblées (*self-assembled monolayers*, SAMs) [27], [32], [34], [39], [57]–[59], [73]. Les couches d'interface ont la propriété d'être transparentes du fait d'un large gap du matériau utilisé. Elles sont déposées par voie liquide en film de faible épaisseur et ont une bonne conductivité électrique. La Figure I.18 présente quelques matériaux de couches d'interfaces associés à leur niveau d'énergie.

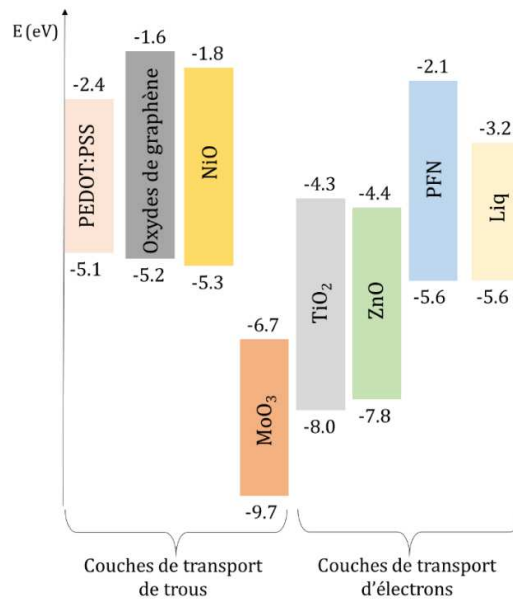


Figure I. 18 - Niveaux d'énergie de quelques matériaux utilisés comme couches d'interface. Adaptée de [59], [73].

Etant donnés les niveaux d'énergie HOMO-LUMO du PTB7 (-5,2 et -3,3 eV) choisi comme OSC donneur, et des dérivés de fullerène (-6,2 et -3,9 eV pour le PC₆₀BM et -6,2 et -4,2 eV pour le PC₇₀BM), nous avons sélectionné trois couches d'interfaces pour l'élaboration et l'optimisation des OPD qui sont le PEDOT:PSS pour limiter l'injection des électrons, le ZnO et le Liq pour limiter celle des trous. La mise en forme de ces matériaux ainsi que les performances des OPD réalisées à partir de ces couches d'interface sont présentées dans le chapitre III.

V. Architecture des OPD

Les matériaux destinés à l'élaboration d'OPD doivent être judicieusement choisis par rapport à leur gamme d'absorption pour obtenir la plage de détection souhaitée. Néanmoins, les performances de ces composants ne dépendent pas uniquement de la nature des matériaux utilisés. Dans cette partie, nous présentons les différentes géométries possibles de la couche active ainsi que les deux architectures d'OPD.

V.1. Hétérojonctions : bicouche, en volume ou interdigitée

Il existe différentes géométries possibles pour la couche active au sein d'une photodiode : on parle d'hétérojonctions en bicouche, en volume ou encore interdigitée. Les schémas des trois différentes géométries de couche active au sein d'une OPD sont présentés sur la Figure I.19.

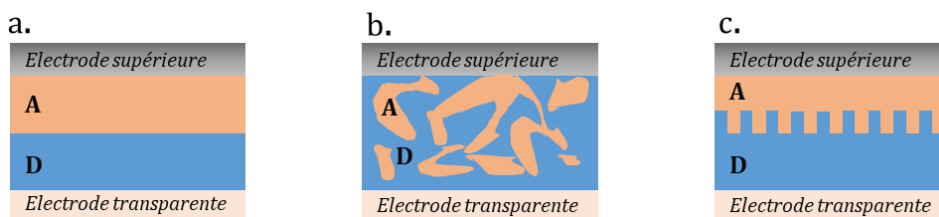


Figure I. 19 - Schémas d'hétérojonctions entre deux électrodes a) en bicouche, b) en volume et c) interdigitée.

L'organisation des domaines formés par les matériaux D et A constituant la morphologie de la couche active va influencer les performances des OPD. En effet, la morphologie de la couche active conditionne les mécanismes de photo-conversion. D'un point de vue nanométrique, les tailles des différents domaines de matériaux doivent être de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons (10 nm) (cf. paragraphe II.2). Du point de vue macroscopique, des chemins de percolations entre les zones d'absorption des photons et les électrodes (ou couches d'interface) doivent assurer le transport des charges photo-générées.

V.1.1. Hétérojonction en bicouche

Le premier dispositif organique à base de polymère poly[2-méthoxy-5-(2-éthylhexyloxy)-1,4-phénylène-vinylène] (MEH-PPV) et de fullerène C₆₀ constitué d'une structure bicouche D-A a été publié en 1992 [8]. Pour la géométrie en bicouche, illustrée sur la Figure I.19a, chacun des semi-conducteurs D et A est déposé l'un après l'autre, formant deux couches superposées. L'inconvénient de cette configuration de la couche active est que la zone de contact entre les matériaux D et A est limitée par les dimensions du composant. Le premier composant de 1992 a montré une efficacité de conversion photon-électron extrêmement faible de 0,04 % qui s'explique par la faible longueur de diffusion des excitons une fois la création de la paire électron-trou [74]. Ceci avait déjà été pressenti dans les travaux de C. W. Tang *et al.* [75] qui ont étudié des cellules photovoltaïques à base de molécules organiques. Ils avaient mis en évidence que l'interface entre les deux matériaux organiques était un élément crucial influençant les performances de leurs cellules photovoltaïques.

V.2. L'hétérojonction en volume

En 1995, le concept d'hétérojonction volumique (*Bulk Hetero-Junction*, BHJ) a été introduit grâce aux travaux des groupes Heeger *et al.* [9] et Friend *et al.* [10]. Pour former

une hétérojonction en volume, illustrée sur la Figure I.19b, les deux semi-conducteurs D et A sont solubilisés dans une même solution qui est ensuite déposée sur un substrat. Un réseau interpénétré de domaines nanométriques de matériaux D et A est présent dans le volume de la couche formée suite à l'évaporation du solvant. Ce réseau formé permet d'augmenter grandement les interfaces entre les matériaux D et A de l'hétérojonction par rapport à une structure de type bicouche. On améliore, par conséquent, l'efficacité de dissociation des excitons. L'inconvénient des hétérojonctions en volume repose sur le fait que l'on ne peut pas contrôler la morphologie, c'est-à-dire l'organisation des domaines de matériaux D et A. En fonction des propriétés, notamment cristallines, des matériaux organiques utilisés, leur proportion dans le mélange, du choix du solvant et de la méthode de mise en forme de la couche active, on parvient à améliorer les performances des composants de façon empirique.

V.2.1. Hétérojonction interdigitée

Certains groupes tels que Hu *et al.* et Ocko *et al.* se sont intéressés aux structures bicouches « inter-digitées », (Figure I.19c), en créant par nano-impression des réseaux de crêneaux [76], [77]. Les deux films de semi-conducteurs D et A sont mis en forme séparément ce qui permet d'obtenir des tailles de domaine contrôlées et des chemins de percolation continus de D et de A jusqu'aux électrodes. De cette manière, l'interface entre les deux matériaux D et A est augmentée entraînant une probabilité de dissociation et de collecte des charges supérieure à celles des hétérojonctions bicouche et en volume.

V.3. Architectures d'OPD : directe ou inverse

Outre la géométrie de la couche active, il existe deux architectures de photodiodes : la structure directe et la structure inverse. Nous avons schématisé ces deux architectures, sur la Figure I.20, à partir d'une hétérojonction en volume.

Dans une architecture directe, l'anode est déposée sur le substrat transparent (l'ITO par exemple) et la cathode, généralement constituée d'un matériau métallique évaporé (aluminium ou argent par exemple), est placée au-dessus de l'empilement (Figure I.20a). Dans cette configuration, les trous sont collectés à l'anode transparente et les électrodes à la cathode métallique. Les premières photodiodes organiques à hétérojonction volumique ont été fabriquées avec une architecture directe [9].

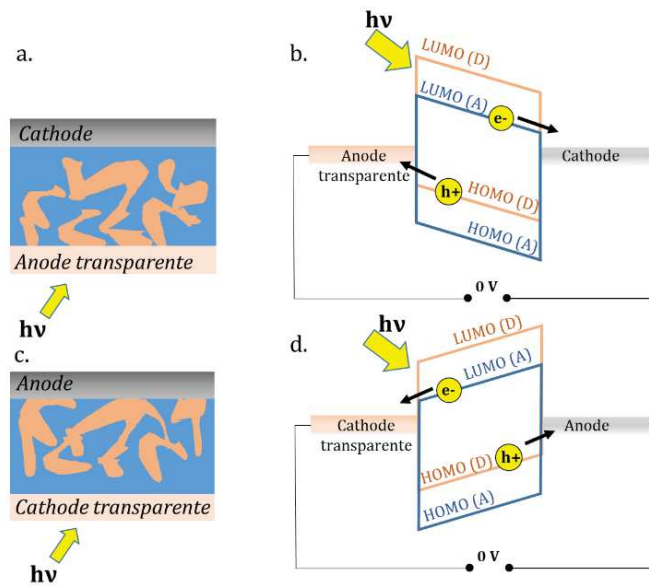


Figure I. 20 - Schémas d'architectures a) directe et c) inverse. Niveaux d'énergie HOMO-LUMO des différentes couches de matériaux et déplacements des charges associés aux architectures b) directe et d) inverse.

Par opposition, la structure inverse correspond à une cathode déposée directement sur le substrat et à une anode placée sur le haut de l'empilement. Cette structure inverse est présentée sur la Figure I.20b. Dans cette configuration, la cathode constitue l'électrode transparente collectrice des électrons (ITO par exemple) et l'anode, dont le travail de sortie est plus élevé (par exemple l'or), collecte les trous.

Pour les photodiodes de ces travaux de thèse, nous avons favorisé la mise en forme de la couche active sous forme d'hétérojonction en volume et l'architecture directe en choisissant l'ITO et l'aluminium pour constituer l'anode et la cathode respectivement.

VI. Conclusion du chapitre I

Dans ce premier chapitre, nous avons introduit les photodiodes organiques, leur principe de fonctionnement ainsi que les principales caractéristiques optoélectroniques qui permettent d'évaluer leurs performances, en particulier les caractéristiques I-V dans le noir et sous éclairage et le calcul des sensibilité, EQE et détectivité spécifique. Nous avons rappelé les propriétés optiques et électriques des semi-conducteurs organiques de types moléculaire et polymérique et présenté les principaux matériaux utilisés ainsi que les architectures existantes.

En l'introduction de ce manuscrit, nous avons exposé notre objectif qui est d'élaborer une photodiode organique destinée à détecter un faible signal de fluorescence situé dans la gamme 650-750 nm. Nous avons choisi d'élaborer des OPD avec une architecture directe,

en prenant l'ITO et l'aluminium pour anode et cathode respectivement ; et dont la couche active est une hétérojonction en volume. Nous avons opté pour le PTB7 en tant que semi-conducteur donneur d'électrons et les dérivées de fullerène pour matériaux accepteur d'électrons. Nous avons également sélectionné trois matériaux de couches d'interface qui sont le PEDOT:PSS, le ZnO et le Liq. Parallèlement à la réalisation de nos OPD, nous cherchons à comprendre les mécanismes de photo-conversion qui se produisent à l'échelle microscopique au sein des matériaux OSC, en particulier dans le cas du polymère. Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons, d'un point de vue théorique, les propriétés physico-chimiques des matériaux polymères P3HT et PTB7 en tant que donneurs d'électrons.

VII. Bibliographie

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, et A. J. Heeger, « Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$ », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 16, p. 578-580, 1977.
- [2] C. K. Chiang et C. R. Fincher, « Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, n° 17, p. 4, 1977.
- [3] J. L. Brédas, R. R. Chance, et R. Silbey, « Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: Polarons in polyacetylene and polyparaphenylene », *Phys. Rev. B*, vol. 26, n° 10, p. 5843-5854, 1982.
- [4] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, et W.-P. Su, « Solitons in conducting polymers », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, n° 3, p. 781-850, 1988.
- [5] C. W. Tang et S. A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diodes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, n° 12, p. 913-915, 1987.
- [6] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, et A. B. Holmes, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, vol. 347, n° 6293, p. 539-541, 1990.
- [7] J. H. Burroughes, C. A. Jones, et R. H. Friend, « New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors », *Nature*, vol. 335, n° 6186, p. 137-141, 1988.
- [8] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene », *Science*, vol. 258, n° 5087, p. 1474-1476, 1992.
- [9] G. Yu et A. J. Heeger, « Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions », *J. Appl. Phys.*, vol. 78, n° 7, p. 4510-4515, 1995.
- [10] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, et A. B. Holmes, « Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks », *Nature*, vol. 376, n° 6540, p. 498-500, 1995.
- [11] M. Kielar, « Photodétecteurs organiques : conception, caractérisation et étude des mécanismes de défaillance », Université de Bordeaux, Bordeaux, 2016.
- [12] B. Bouthinon, « Impact des états de gap sur les performances des photodiodes organiques », Université de Grenoble, Grenoble, 2014.
- [13] F. Arca, « Organic photodiodes for industrial sensing and medical imaging », Faculté de génie électrique et des technologies de l'information de l'Université technique de Munich, Munich, 2013.
- [14] I. K. Kim, B. N. Pal, M. Ullah, P. L. Burn, S.-C. Lo, P. Meredith, et E. B. Namdas, « High-Performance, Solution-Processed Non-polymeric Organic Photodiodes », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, n° 1, p. 50-56, 2015.
- [15] K.-H. Lee, D.-S. Leem, J. S. Castrucci, K.-B. Park, X. Bulliard, K.-S. Kim, Y. W. Jin, S. Lee, T. P. Bender, et S. Y. Park, « Green-Sensitive Organic Photodetectors with High Sensitivity and Spectral Selectivity Using Subphthalocyanine Derivatives », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, n° 24, p. 13089-13095, 2013.
- [16] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, et L. Forro, « Hopping in disordered conducting polymers », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 8, p. 5196-5203, 1994.
- [17] H. Bäessler, « Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study », *Phys. Status Solidi B*, vol. 175, n° 1, p. 15-56, 1993.
- [18] R. Hoffmann, C. Janiak, et C. Kollmar, « A chemical approach to the orbitals of organic polymers », *Macromolecules*, vol. 24, n° 13, p. 3725-3746, 1991.
- [19] A. Moliton, *Electronique et optoélectronique organiques*. Paris: Springer Paris, 2011.
- [20] R. D. Jansen-van Vuuren, A. Armin, A. K. Pandey, P. L. Burn, et P. Meredith, « Organic Photodiodes: The Future of Full Color Detection and Image Sensing », *Adv. Mater.*, vol. 28, n° 24, p. 4766-4802, 2016.
- [21] O. Ostroverkhova, « Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 22, p. 13279-13412, 2016.

- [22] C. Deibel, T. Strobel, et V. Dyakonov, « Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 37, p. 4097-4111, 2010.
- [23] I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas, et V. Sundström, « Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 23, p. 6303-6321, 2007.
- [24] P. E. Shaw, A. Ruseckas, et I. D. W. Samuel, « Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene) », *Adv. Mater.*, vol. 20, n° 18, p. 3516-3520, 2008.
- [25] Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, et S. Ito, « Exciton Diffusion in Conjugated Polymers: From Fundamental Understanding to Improvement in Photovoltaic Conversion Efficiency », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 17, p. 3417-3428, 2015.
- [26] K.-J. Baeg, M. Binda, D. Natali, M. Caironi, et Y.-Y. Noh, « Organic Light Detectors: Photodiodes and Phototransistors », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 31, p. 4267-4295, 2013.
- [27] M. Kielar, O. Dhez, G. Pecastaings, A. Curutchet, et L. Hirsch, « Long-Term Stable Organic Photodetectors with Ultra Low Dark Currents for High Detectivity Applications », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, p. 1-11, 2016.
- [28] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, et A. J. Heeger, « High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm », *Science*, vol. 325, n° 5948, p. 1665-1667, 2009.
- [29] P. Peumans, V. Bulović, et S. R. Forrest, « Efficient, high-bandwidth organic multilayer photodetectors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 26, p. 3855-3857, 2000.
- [30] P. W. M. Blom, V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, et D. E. Markov, « Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 12, p. 1551-1566, 2007.
- [31] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, et J. C. Hummelen, « Plastic Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 11, n° 1, p. 15-26, 2001.
- [32] B. Zhang, M. T. Trinh, B. Fowler, M. Ball, Q. Xu, F. Ng, M. L. Steigerwald, X.-Y. Zhu, C. Nuckolls, et Y. Zhong, « Rigid, Conjugated Macrocycles for High Performance Organic Photodetectors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, n° 50, p. 16426-16431, 2016.
- [33] W. Wang, F. Zhang, L. Li, M. Zhang, Q. An, J. Wang, et Q. Sun, « Highly sensitive polymer photodetectors with a broad spectral response range from UV light to the near infrared region », *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, n° 28, p. 7386-7393, 2015.
- [34] M. Jahnel, M. Thomschke, S. Ullbrich, K. Fehse, J. D. An, H. Park, K. Leo, C. Im, et V. Kirchhoff, « On/off-ratio dependence of bulk hetero junction photodiodes and its impact on electro-optical properties », *Microelectron. Eng.*, vol. 152, p. 20-25, 2016.
- [35] S. F. Tedde, J. Kern, T. Sterzl, J. Fürst, P. Lugli, et O. Hayden, « Fully Spray Coated Organic Photodiodes », *Nano Lett.*, vol. 9, n° 3, p. 980-983, 2009.
- [36] T. Hamasaki, T. Morimune, H. Kajii, S. Minakata, R. Tsuruoka, T. Nagamachi, et Y. Ohmori, « Fabrication and characteristics of polyfluorene based organic photodetectors using fullerene derivatives », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 2, p. 548-550, 2009.
- [37] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, et G. C. Bazan, « Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 20, p. 2367-2371, 2011.
- [38] N. Sato, K. Seki, et H. Inokuchi, « Polarization energies of organic solids determined by ultraviolet photoelectron spectroscopy », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, vol. 77, n° 9, p. 1621, 1981.
- [39] Y.-R. Lin, J.-H. Chang, W.-L. Tsai, C.-H. Cho, et H.-W. Lin, « A high efficiency UV-vis organic photodetector by an invertedPTB7: PC71BM bulk heterojunction structure », présenté à 2015 IEEE sensors, South Korea, 2015, p. 1-3.
- [40] E. S. Zaus, S. Tedde, T. Rauch, J. Furst, et G. H. Dohler, « Design of Highly Transparent Organic Photodiodes », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 55, n° 2, p. 681-684, 2008.
- [41] T. Muntasir et S. Chaudhary, « Understanding defect distributions in polythiophenes via comparison of regioregular and regiorandom species », *J. Appl. Phys.*, vol. 118, n° 20, p. 205504, 2015.

- [42] A. G. Dixon, R. Visvanathan, N. A. Clark, N. Stingelin, N. Kopidakis, et S. E. Shaheen, « Molecular weight dependence of carrier mobility and recombination rate in neat P3HT films », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 56, n° 1, p. 31-35, 2018.
- [43] D. Khlaifia, C. P. Ewels, F. Massuyeau, M. Chemek, E. Faulques, J.-L. Duvail, et K. Alimi, « Unraveling the real structures of solution-based and surface-bound poly(3-hexylthiophene) (P3HT) oligomers: a combined theoretical and experimental study », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 61, p. 56174-56182, 2016.
- [44] W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, et J.-S. Kim, « The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 25, p. 9834-9843, 2011.
- [45] R. D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, et M. Jayaraman, « Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, n° 11, p. 4910-4911, 1993.
- [46] M. Al-Ibrahim, « Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 85, p.13-20, 2004.
- [47] K. S. Nalwa, Y. Cai, A. L. Thoeming, J. Shinar, R. Shinar, et S. Chaudhary, « Polythiophene-Fullerene Based Photodetectors: Tuning of Spectral Response and Application in Photoluminescence Based (Bio)Chemical Sensors », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 37, p. 4157-4161, 2010.
- [48] M. Punke, S. Valouch, S. W. Kettlitz, M. Gerken, et U. Lemmer, « Optical Data Link Employing Organic Light-Emitting Diodes and Organic Photodiodes as Optoelectronic Components », *J. Light. Technol.*, vol. 26, n° 7, p. 816-823, 2008.
- [49] V. N. Peters, T. U. Tumkur, G. Zhu, et M. A. Noginov, « Control of a chemical reaction (photodegradation of the p3ht polymer) with nonlocal dielectric environments », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 1-10, 2015.
- [50] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, et L. Yu, « For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 20, p. E135-E138, 2010.
- [51] Y. Liang, D. Feng, Y. Wu, S.-T. Tsai, G. Li, C. Ray, et L. Yu, « Highly Efficient Solar Cell Polymers Developed via Fine-Tuning of Structural and Electronic Properties », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 22, p. 7792-7799, 2009.
- [52] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, et G. Li, « Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 43, p. 15586-15587, 2009.
- [53] C. M. Lochner, Y. Khan, A. Pierre, et A. C. Arias, « All-organic optoelectronic sensor for pulse oximetry », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, p. 1-7, 2014.
- [54] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, et S.-A. Chen, « Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 34, p. 4766-4771, 2013.
- [55] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, et X. Zhan, « An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 27, n° 7, p. 1170-1174, 2015.
- [56] A. Armin, R. D. Jansen-van Vuuren, N. Kopidakis, P. L. Burn, et P. Meredith, « Narrowband light detection via internal quantum efficiency manipulation of organic photodiodes », *Nat. Commun.*, vol. 6, n° 1, p. 1-8, 2015.
- [57] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, et Y. Cao, « Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure », *Nat. Photonics*, vol. 6, n° 9, p. 591-595, 2012.
- [58] S. B. Dkhil, D. Duché, M. Gaceur, A. K. Thakur, F. B. Aboura, L. Escoubas, J.-J. Simon, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Q. Bao, M. Fahlman, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, et J. Ackermann, « Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 18, p. 1400805, 2014.

- [59] H.-L. Yip et A. K.-Y. Jen, « Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells », *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, n° 3, p. 5994, 2012.
- [60] G. Yu, J. Wang, J. McElvain, et A. J. Heeger, « Large-Area, Full-Color Image Sensors Made with Semiconducting Polymers », *Adv. Mater.*, vol. 10, n° 17, p. 1431-1434, 1998.
- [61] Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu, et Y. Yang, « Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 22, p. 3979-3983, 2007.
- [62] D. Huang, Y. Li, Z. Xu, S. Zhao, L. Zhao, et J. Zhao, « Enhanced performance and morphological evolution of PTB7:PC71BM polymer solar cells by using solvent mixtures with different additives », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 12, p. 8053-8060, 2015.
- [63] A. Guerrero, N. F. Montcada, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, et E. Palomares, « Charge carrier transport and contact selectivity limit the operation of PTB7-based organic solar cells of varying active layer thickness », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 39, p. 12345, 2013.
- [64] Y. Zhong, K. Suzuki, D. Inoue, D. Hashizume, S. Izawa, K. Hashimoto, T. Koganezawa, et K. Tajima, « Interface-induced crystallization and nanostructure formation of [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM) in polymer blend films and its application in photovoltaics », *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n° 9, p. 3335-3341, 2016.
- [65] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, et R. E. Smalley, « C60: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, n° 6042, p. 162-163, 1985.
- [66] Z.-L. Guan, J. B. Kim, H. Wang, C. Jaye, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, et A. Kahn, « Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene):phenyl-[6,6]-C61 butyric acid methyl ester blend », *Org. Electron.*, vol. 11, n° 11, p. 1779-1785, 2010.
- [67] R. Mitsumoto, T. Araki, E. Ito, Y. Ouchi, K. Seki, K. Kikuchi, Y. Achiba, H. Kurosaki, T. Sonoda, H. Kobayashi, O. V. Boltalina, V. K. Pavlovich, L. N. Sidorov, Y. Hattori, N. Liu, S. Yajima, S. Kawasaki, F. Okino, et H. Touhara, « Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS, UPS, and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, n° 3, p. 552-560, 1998.
- [68] G. Yu, K. Pakbaz, et A. J. Heeger, « Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, n° 25, p. 3422-3424, 1994.
- [69] Y. He, H.-Y. Chen, J. Hou, et Y. Li, « Indene-C60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 4, p. 1377-1382, 2010.
- [70] J. A. Mikroyannidis, A. N. Kabanakis, S. S. Sharma, et G. D. Sharma, « A Simple and Effective Modification of PCBM for Use as an Electron Acceptor in Efficient Bulk Heterojunction Solar Cells », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 4, p. 746-755, 2011.
- [71] M. M. Wienk, J. M. Kroon, W. J. H. Verhees, J. Knol, J. C. Hummelen, P. A. van Hal, et R. A. J. Janssen, « Efficient Methano[70]fullerene/MDMO-PPV Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 42, n° 29, p. 3371-3375, 2003.
- [72] S. Shoaee, S. Subramanian, H. Xin, C. Keiderling, P. S. Tuladhar, F. Jamieson, S. A. Jenekhe, et J. R. Durrant, « Charge Photogeneration for a Series of Thiazolo-Thiazole Donor Polymers Blended with the Fullerene Electron Acceptors PCBM and ICBA », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, n° 26, p. 3286-3298, 2013.
- [73] M. T. Greiner, M. G. Helander, W.-M. Tang, Z.-B. Wang, J. Qiu, et Z.-H. Lu, « Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides », *Nat. Mater.*, vol. 11, n° 1, p. 76-81, 2012.
- [74] S. R. Forrest, « Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques », *Chem. Rev.*, vol. 97, n° 6, p. 1793-1896, 1997.
- [75] C. W. Tang, « Two-layer organic photovoltaic cell », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, n° 2, p. 183-185, 1986.
- [76] Y. Yang, K. Mielczarek, M. Aryal, A. Zakhidov, et W. Hu, « Nanoimprinted Polymer Solar Cell », *ACS Nano*, vol. 6, n° 4, p. 2877-2892, 2012.
- [77] X. Lu, H. Hlaing, C.-Y. Nam, K. G. Yager, C. T. Black, et B. M. Ocko, « Molecular Orientation and Performance of Nanoimprinted Polymer-Based Blend Thin Film Solar Cells », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 1, p. 60-66, 2015.

CHAPITRE II :
DESCRIPTION DES
PROPRIETES
OPTOELECTRONIQUES DE
POLYMERES

Table des matières du chapitre II

I.	Généralités en chimie quantique sur le calcul de la structure électronique d'un système	45
I.1.	Equations fondamentales et approximations.....	46
I.1.1.	Fonction d'onde, opérateur et équation de Schrödinger.....	46
I.1.2.	Approximation de Born-Oppenheimer.....	47
I.1.3.	Approximation orbitalaire.....	47
I.1.4.	Les bases d'orbitales.....	48
I.2.	Energie de corrélation électronique.....	49
I.3.	Méthode de calcul utilisée : La DFT.....	49
I.3.1.	La méthode Kohn-Sham.....	50
I.3.2.	Energie d'échange-corrélation.....	51
I.3.3.	Les fonctionnelles hybrides.....	51
I.3.4.	Interactions de dispersion.....	51
I.4.	Méthode utilisée la TD-DFT.....	52
II.	Outils de calculs et caractérisations expérimentales.....	52
II.1.	Outils de calculs.....	52
II.1.1.	Représentation des états excités - Diagramme de Jablonski.....	53
II.1.2.	Structure vibronique des spectres d'absorption et d'émission.....	54
II.1.3.	Les Orbitales Naturelles de Transition (NTO).....	55
II.2.	Caractérisations expérimentales.....	56
II.2.1.	Spectroscopies vibrationnelles : FTIR et Raman.....	56
II.2.2.	Spectroscopies d'absorption UV-visible et de photoluminescence.....	57
III.	Etude des propriétés optoélectroniques du P3HT.....	58
III.1.	Oligomères et géométries.....	58
III.2.	Spectroscopies vibrationnelles théoriques et expérimentales.....	61
III.2.1.	Effet de la longueur de chaîne sur les spectres de vibrations IR et Raman.....	61
III.2.2.	Comparaison des spectres IR théorique et expérimental.....	62
III.2.3.	Comparaison des spectres Raman théorique et expérimental.....	64
III.2.4.	Un peu de dynamique vibrationnelle.....	65
III.3.	Etude des spectres d'absorption UV-visible.....	67
III.3.1.	Effet de la longueur de chaîne sur les spectres d'absorption UV-visible.....	67
III.3.2.	Spectres d'absorption résolus en vibration.....	68
III.3.3.	Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption théoriques résolus en vibration.....	70
III.4.	Etude des spectres d'émission.....	72
III.5.	Nature des états excités.....	74
III.5.1.	Energies et géométries des états excités S_1^* et T_1	75
III.5.1.1.	Energies.....	75
III.5.1.2.	Géométries.....	75
III.5.2.	Orbitales Naturelles de Transition.....	76
III.5.3.	Densité de spin.....	77
III.6.	Conclusion sur les oligomères du P3HT.....	78
IV.	Etude des propriétés optoélectroniques du P3HT : les bi-oligomères.....	78
IV.1.	Bi-oligomères : géométries.....	79
IV.2.	Effet de la dimérisation sur les vibrations.....	80
IV.3.	Orbitales moléculaires et diagramme d'énergie.....	81
IV.4.	Effet de la dimérisation sur le spectre d'absorption UV-visible.....	82
IV.4.1.	Absorption verticale.....	82
IV.4.2.	Effets des vibrations sur le spectre d'absorption total.....	84

IV.5.	Effet de la dimérisation sur le spectre d'émission de fluorescence.....	85
IV.5.1.	L'état singulet le plus bas S_1^*	86
IV.5.2.	Comparaison des spectres d'émission de fluorescence expérimental et théorique pour chaque conformation	87
IV.6.	Lien avec les agrégats H et J.....	88
IV.7.	Conclusions bi-oligomères.....	89
V.	PTB7 Etude théorique des propriétés structurales, vibrationnelles et optoélectroniques du PTB7	90
V.1.	Optimisation de géométries d'oligomères du PTB7	91
V.2.	Spectroscopies vibrationnelles théoriques et expérimentales	93
V.2.1.	Effet de la longueur de chaîne sur les spectres de vibrations IR et Raman	93
V.2.2.	Comparaison des spectres IR et Raman théorique et expérimental.....	93
V.3.	Spectres optiques d'absorption et d'émission	97
V.3.1.	Effet de la longueur de chaînes sur les spectres d'absorption UV-visible	97
V.3.1.1.	Effet de la longueur des chaînes sur les spectres d'absorption.....	97
V.3.1.2.	Spectres d'absorption résolus en vibration (VRES)	98
V.3.2.	Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption théoriques résolus en vibration	99
V.3.3.	Spectre d'émission de fluorescence.....	99
V.4.	Conclusion sur le PTB7	101
VI.	Bibliographie	102

Le choix des matériaux de la couche active des photodiodes organiques est primordial pour assurer un processus efficace de photo-conversion. Les études théoriques des propriétés photophysiques et photochimiques des OSC permettent d'approfondir la compréhension de ces matériaux.

Notre objectif premier est de prédire, grâce aux méthodes de la chimie quantique, le meilleur couple donneur/accepteur pouvant prétendre à des mécanismes de photo-conversion efficaces. Nous voulions entamer notre démarche en étudiant d'abord le matériau qui sera amené à absorber les photons (notamment issus de la fluorescence des algues pour notre application), c'est-à-dire le polymère. Le PTB7 étant peu étudié dans la littérature, nous avons développé notre démarche sur un matériau polymère « modèle ». Le P3HT est bien connu pour avoir été étudié tant expérimentalement que théoriquement. Il s'est avéré qu'il y a très peu d'études utilisant les méthodes ab-initio telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (*Time-Dependent Density Functional Theory*, TD-DFT), qui décrivent l'ensemble des propriétés physico-chimiques du P3HT. C'est donc dans l'optique de pouvoir décrire parfaitement ces propriétés que nous avons mené notre étude théorique pour ensuite la mettre à profit pour décrire le polymère utilisé pour l'élaboration de nos OPD, le PTB7.

Ce chapitre est consacré à l'étude théorique des matériaux polymères : le P3HT et le PTB7. Dans une première partie, nous rappelons quelques principes fondamentaux de la chimie quantique, puis nous présentons les méthodes de calcul choisies. Nous détaillons, par la suite, les résultats de l'étude menée sur différentes chaînes d'oligomères du rr-P3HT puis sur deux conformations en bi-oligomères (deux chaînes superposées) afin de discuter de la question de l'agrégation de ce polymère qui anime la communauté scientifique. Enfin, nous présentons les premiers résultats obtenus sur le PTB7 en appliquant la méthode de calcul développée sur le P3HT.

I. Généralités en chimie quantique sur le calcul de la structure électronique d'un système

Afin de déterminer l'énergie et la structure électroniques d'une molécule, plusieurs méthodes sont possibles. Parmi les plus courantes, nous trouvons les théories qui se basent sur les calculs de fonctions d'onde (Hartree-Fock, HF) et celles qui se basent sur les

calculs de densités électroniques. Dans cette partie, nous présentons quelques fondements théoriques des calculs de chimie quantique. Nous abordons les méthodes de calcul utilisées au cours de ces travaux de thèse telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory, DFT*) et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (*Time-Dependent Density Functional Theory, TD-DFT*).

I.1. Equations fondamentales et approximations

I.1.1. Fonction d'onde, opérateur et équation de Schrödinger

Un des axiomes de la chimie quantique pose que tout état d'un système peut être complètement décrit par une fonction d'onde Ψ . Cette fonction, ayant une expression très complexe, dépend du temps et des coordonnées spatiales des particules constituant le système. Un autre axiome stipule que toute observable est associée à un opérateur [1]. Ainsi, en appliquant des opérateurs donnés à une fonction d'onde du système, les grandeurs tels que les énergies, les moments ou encore les positions du système peuvent être obtenues.

De ce fait, la mécanique quantique stipule que l'énergie totale, E_{tot} , d'une molécule isolée de toute interaction extérieure dans un état stationnaire est donnée par l'équation de Schrödinger [2] indépendante du temps :

$$\hat{H}_{\text{mol}}\Psi = E_{\text{tot}}\Psi \quad (\text{II.1})$$

où Ψ est la fonction d'onde moléculaire qui dépend des vecteurs de positions et du spin des électrons et noyaux. \hat{H}_{mol} , l'hamiltonien moléculaire, est la somme d'opérateurs d'énergie qui apportent chacun une contribution à l'énergie totale de la molécule. On identifie :

- l'opérateur énergie cinétique des électrons, \hat{T}_e
- l'opérateur énergie cinétique des noyaux, \hat{T}_N
- l'opérateur potentiel de répulsion électrons-électrons, \hat{V}_{ee}
- l'opérateur potentiel de répulsion noyaux-noyaux, \hat{V}_{NN}
- l'opérateur potentiel d'interaction électrons-noyaux, \hat{V}_{Ne} .

L'hamiltonien moléculaire s'exprime alors sous la forme :

$$\hat{H}_{\text{mol}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.2})$$

avec \mathbf{r} et \mathbf{R} décrivant les coordonnées d'espace des électrons et des noyaux respectivement.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un système moléculaire est extrêmement complexe car les positions des particules sont dépendantes les unes des autres du fait des interactions électrostatiques. De plus, les électrons possédant le même spin ajoutent une corrélation supplémentaire du fait des interactions d'échange (principe d'exclusion de Pauli). Il devient donc difficile de proposer une expression simple pour la fonction d'onde moléculaire. Afin de pallier ce problème, des approximations sont utilisées pour simplifier la résolution.

I.1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [3], qui considère uniquement le mouvement des électrons, les noyaux étant fixes dans l'espace du fait de leur masse très importante par rapport à celle des électrons, on néglige, dans l'expression de l'hamiltonien moléculaire, l'énergie cinétique des noyaux, \hat{T}_N . On peut également écrire la fonction d'onde moléculaire comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire dépendant uniquement des coordonnées des noyaux et d'une fonction d'onde électronique qui dépend des coordonnées des électrons :

$$\Psi_{\text{mol}} = \Psi_{\text{nucl}} \Psi_{\text{él}} \quad (\text{II.3})$$

on peut aussi définir un hamiltonien électronique, $\hat{H}_{\text{él}}$:

$$\hat{H}_{\text{él}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps s'écrit alors :

$$\hat{H}_{\text{él}} \Psi_{\text{él}} = E \Psi_{\text{él}} \quad (\text{II.5})$$

où E est l'énergie électronique de la molécule. L'équation de Schrödinger électronique reste néanmoins encore très complexe à résoudre du fait de la corrélation électronique.

I.1.3. Approximation orbitalaire

Dans l'approximation orbitalaire, on considère que la fonction d'onde poly-électronique, $\Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n)$, d'un système à n électrons peut s'écrire comme le produit de n fonctions d'onde mono-électroniques φ_i soit :

$$\Psi_{\text{él}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_i(\mathbf{r}_i) \dots \varphi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II.6})$$

Sous cette forme, cette fonction d'onde ne satisfait pas le principe de Pauli. La fonction d'onde décrivant un système poly-électronique doit être antisymétrique par permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Pour satisfaire ce principe, la fonction

d'onde poly-électronique doit s'écrire sous la forme d'un déterminant, dit déterminant de Slater, construit à l'aide des fonctions d'onde mono-électroniques comme suit :

$$\Psi_{el} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{r}_n) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{r}_n) \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

(Nous rappelons que, bien que non explicité dans leur expression, les fonctions φ_i dépendent du spin des électrons, elles sont nommées spin-orbitales). Ces équations sont au cœur de la résolution de l'équation de Schrödinger moléculaire par la méthode HF.

I.1.4. Les bases d'orbitales

Afin de définir précisément les caractéristiques électroniques d'un système chimique, l'orbitale moléculaire φ_i est représentée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*Linear Combination of Atomic Orbital*, LCAO). Le choix d'une base d'orbitales atomiques, définies par un jeu de fonctions mathématiques, est très important pour les calculs électroniques. Il existe plusieurs fonctions permettant d'exprimer les orbitales atomiques. On retrouve principalement les fonctions de base de Slater, STO (*Slater Type Orbital*, non explicitée ici) et les fonctions gaussiennes, GTO (*Gaussian Type Orbital*). Elles s'expriment comme suit :

$$\varphi_{n,l,m,\zeta}(\mathbf{r}, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2} \quad (\text{II.8})$$

avec n, l et m des nombres quantiques associés à l'orbitale atomique, N est un facteur de normalisation, Y est une harmonique sphérique et ζ est une constante liée à la charge effective du noyau.

L'utilisation de fonctions gaussiennes a pour avantage que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents conduit à une autre gaussienne, ce qui facilite les opérations et réduit le temps de calcul. L'inconvénient des fonctions gaussiennes réside dans leur mauvais comportement mathématique lorsqu'on se trouve à proximité et à longue distance du noyau. Afin de décrire correctement les liaisons entre les atomes, on a recours à un ensemble de plusieurs gaussiennes. Une façon correcte de décrire les orbitales de valence est d'utiliser des bases étendues. Chaque orbitale atomique est représentée par plusieurs fonctions de base (deux fonctions « valence double zeta », ou trois fonctions de base « valence triple zeta »...). De plus, d'autres fonctions, appelées fonctions de polarisation, sont usuellement ajoutés à ces bases afin de mieux décrire la forme de la densité électronique autour d'un noyau.

I.2. Energie de corrélation électronique

La prise en compte de l'énergie de corrélation électronique, qui est définie comme la différence entre l'énergie électronique exacte du système et celle obtenue par la méthode HF, s'avère dans de nombreux cas nécessaire. Afin de mieux approximer l'énergie électronique exacte, on utilise des méthodes dites post-Hartree-Fock. Elles consistent à partir de la fonction d'onde HF comme point de départ et se rapprocher de la fonction d'onde exacte. La plupart des calculs de structures électroniques sont effectués à l'aide de méthodes considérant la corrélation électronique. Néanmoins, leur temps de calcul devient démesuré lorsqu'on traite des systèmes de grandes tailles (80 atomes au minimum dans notre cas). Le travail théorique présenté dans ce chapitre utilise principalement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui constitue un bon compromis entre précision et coût de calcul pour la détermination de la structure électronique et des propriétés optiques de molécules telles que les polymères conjugués.

I.3. Méthode de calcul utilisée : La DFT

La DFT utilise la densité électronique, $\rho(\mathbf{r})$, comme vecteur principal d'informations. Elle est fondée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn [4] qui montrent, d'une part, que la densité électronique d'un système d'électrons à l'état fondamental détermine, à une constante additive près, le potentiel extérieur auquel les électrons sont soumis et, d'autre part, qui affirment que les propriétés de l'état fondamental d'un système chimique peuvent être obtenues à partir de ρ . Il existe alors une fonctionnelle $E[\rho]$ qui permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental. Par conséquent, la densité électronique exacte du système d'électrons soumis à un potentiel extérieur est celle qui minimise l'énergie électronique de ce système. Ces théorèmes sont prouvés, mais le problème réside dans la formulation exacte de $E[\rho]$. Nous avons vu que l'énergie électronique d'un système est la somme des contributions T_e , V_{ee} , et V_{Ne} , équation II-2. Il s'agit donc d'établir les expressions des fonctionnelles $T_e[\rho]$, $V_{ee}[\rho]$ et $V_{Ne}[\rho]$. L'expression de $V_{Ne}[\rho]$ est simple à établir puisqu'il s'agit de l'énergie d'interaction électrostatique entre la densité électronique et le potentiel extérieur. Néanmoins les expressions de $T_e[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ restent complexes à obtenir, elles nécessitent l'utilisation de méthodes et d'approximations.

I.3.1. La méthode Kohn-Sham

La méthode Kohn-Sham, développée dans les années 1960 [5], est basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn. Il s'agit d'une méthodologie de champ auto-cohérent (*Self Consistent Field*, SCF), qui s'appuie sur une méthode itérative, et qui utilise, comme point de départ, un système fictif d'électrons non interagissants et qui sont soumis à un potentiel extérieur. L'énergie électronique de Kohn-Sham s'exprime d'après l'équation suivante :

$$\mathbf{E}(\boldsymbol{\rho}) = \mathbf{T}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{V}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{V}_{\text{Ne}}(\boldsymbol{\rho}) + \mathbf{E}_{\text{xc}} \quad (\text{II.9})$$

où \mathbf{T} est l'énergie cinétique des électrons non-interactifs, \mathbf{V} est une intégrale de Coulomb qui donne l'énergie de répulsion électrostatique de la densité électronique avec elle-même, \mathbf{V}_{Ne} est l'énergie potentielle d'interaction électron-noyau, et \mathbf{E}_{xc} correspond à l'énergie d'échange corrélation qui sert de correction aux termes d'énergie \mathbf{T} et \mathbf{V} . Ces deux derniers termes servent respectivement d'approximation pour les contributions d'énergie \mathbf{T}_e et \mathbf{V}_{ee} . L'hamiltonien du système fictif à N électrons s'écrit l'équation suivante:

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{eff}} \text{ avec } \hat{\mathbf{V}}_{\text{eff}} = \mathbf{V} + \mathbf{V}_{\text{Ne}} + \mathbf{E}_{\text{xc}} \quad (\text{II.10})$$

avec $\hat{\mathbf{T}}$ l'opérateur d'énergie cinétique des électrons et $\hat{\mathbf{V}}_{\text{eff}}$ les contributions d'énergie restantes formulées comme un potentiel effectif ressenti par les N électrons.

On peut ainsi obtenir le système d'équations de Schrödinger pour les électrons sans interaction, similaires aux équations de HF et présenté sous la forme :

$$\hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\phi}_i = \varepsilon_i\boldsymbol{\phi}_i \quad (\text{II.11})$$

avec $\boldsymbol{\phi}_i$ les orbitales connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham, avec des énergies propres correspondantes ε_i . Comme en HF, ces équations sont résolues itérativement sur tous les électrons. La densité de Kohn-Sham, $\boldsymbol{\rho}_{\text{KS}}(\mathbf{r})$, est obtenue à partir des orbitales moléculaires suivant l'équation :

$$\boldsymbol{\rho}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\boldsymbol{\Phi}_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.12})$$

Ainsi l'énergie électronique obtenue par la méthode Kohn-Sham pourra atteindre l'énergie exacte du système si le terme \mathbf{E}_{xc} est calculé correctement. Le but des développements des fonctionnelles est donc de permettre de calculer au mieux cette partie d'échange-corrélation.

I.3.2. Energie d'échange-corrélation

De nombreuses fonctionnelles ont été développées pour approximer l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} . La manière dont elle est calculée peut différer d'une fonctionnelle à une autre [6]. Elle dépend en grande partie du système étudié, rendant difficile l'obtention d'une unique fonctionnelle capable de décrire parfaitement n'importe quel système. Ainsi, l'idée a été de choisir les propriétés chimiques spécifiques que l'on souhaite décrire précisément pour développer les fonctionnelles d'énergie d'échange-corrélation. Malgré cela, il est difficile de prévoir la fonctionnelle la plus appropriée pour le système et la propriété étudiés. Par conséquent, il existe un grand choix parmi les grandes classes de fonctionnelles ; notamment les fonctionnelles hybrides qui sont connues pour donner une bonne description des géométries, énergies de liaison, fréquences de vibrations, énergies d'excitation des systèmes chimiques tels que les polymères utilisés pour des applications d'électronique organique [7].

I.3.3. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides [8] ont la particularité de traiter l'énergie d'échange-corrélation comme un mélange d'énergie d'échange HF et d'échange DFT, d'où l'appellation de fonctionnelles hybrides. Le calcul de ces dernières est plus coûteux du fait du traitement de l'énergie HF à chaque itération SCF. Néanmoins, de manière générale, la qualité des résultats obtenus avec les fonctionnelles hybrides est meilleure.

I.3.4. Interactions de dispersion

Un problème bien connu de la DFT est sa difficulté à traiter les interactions faibles telles que les forces de Van Der Waals. La force de dispersion (une composante majeure des forces de VDW) est due aux dipôles induits au sein d'une molécule suite à la modification de distribution du nuage électronique. L'énergie de dispersion est d'autant plus importante que les molécules sont volumineuses. Grimme *et al.* [9], [10] ont proposé le modèle DFT-D qui est une forme de correction pour prendre en compte les effets de dispersion dans la DFT. Dans ce modèle, l'énergie électronique est obtenue en ajoutant a posteriori l'énergie de dispersion E_{disp} à l'énergie électronique obtenue par le calcul SCF, soit :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (I.13)$$

Il existe plusieurs versions du modèle DFT-D et celle que nous avons utilisée est la version DFT-D2 [11]. L'expression générale de l'énergie de dispersion pour cette version est la suivante :

$$\mathbf{E}_{\text{disp}} = -s_6 \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} \mathbf{f}_{\text{damp}}(\mathbf{R}_{ij}) \quad (\text{I.14})$$

où \mathbf{i} et \mathbf{j} sont les indices qui parcourent les atomes, s_6 est un facteur d'échelle qui dépend de la fonctionnelle utilisée, C_6^{ij} sont les coefficients de dispersion associés à chaque paire d'atomes \mathbf{ij} , \mathbf{R}_{ij} est la distance entre deux atomes \mathbf{i} et \mathbf{j} et \mathbf{f}_{damp} est une fonction d'amortissement qui dépend de \mathbf{R}_{ij} . L'expression de \mathbf{E}_{disp} est inspirée de l'expression du potentiel classique généré par l'interaction de dipôles induits qui décroît en \mathbf{R}^{-6} . La fonction d'amortissement permet de rendre nulle l'énergie de dispersion pour des faibles valeurs de \mathbf{R}_{ij} .

I.4. Méthode utilisée la TD-DFT

Le traitement de l'état fondamental d'un système chimique par la méthode DFT mène à des résultats très satisfaisant. Néanmoins, il s'avère beaucoup plus difficile de décrire les états excités par cette méthode. Pour traiter ces états excités, on utilise la DFT dépendante du temps (*Time-Dependent DFT*, TD-DFT) dont les fondements ont été développés par Runge et Gross en 1984 [12]. Dans ce formalisme, une perturbation dépendante du temps est appliquée sous la forme d'un champ électrique et peut fournir les énergies des transitions électroniques, les moments dipolaires de transition et d'autres propriétés des états excités. Les énergies de transitions électroniques peuvent être obtenues dans la mesure où on considère que la structure électronique des états excités change peu par rapport à celle l'état fondamental. La TD-DFT est devenue une méthode très utilisée pour l'étude des états excités et des propriétés optiques pour une vaste gamme de systèmes moléculaires au cours des dernières décennies [13], y compris pour les systèmes conjugués tels que les polymères [14] [15].

II. Outils de calculs et caractérisations expérimentales

II.1. Outils de calculs

Les calculs théoriques ont été réalisés avec des méthodes modernes utilisant des approches super-moléculaires basées sur les calculs DFT et TD-DFT grâce aux

programmes de chimie quantique ORCA [12] et Firefly [13]. Pour tous les calculs effectués au cours de cette thèse, nous avons choisi l'ensemble de base def2-TZVP [14]. Les fonctionnelles hybrides B3LYP [11] et BHandHLYP [15] ont été utilisées pour déterminer les géométries, fréquences de vibration et énergie d'excitations des systèmes étudiés. Le choix de la fonctionnelle B3LYP [11] à laquelle on rajoute une correction empirique incluant les interactions de dispersion, pour étudier par la suite les propriétés géométriques et vibrationnelles, a été basé sur des résultats antérieurs sur un système très similaire [16]–[18].

II.1.1. Représentation des états excités - Diagramme de Jablonski

Le diagramme de Jablonski est un bon outil qui permet de mieux comprendre les états électroniques d'un système, ainsi que les transitions entre ces états. Suite à une interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique, l'absorption de la lumière entraîne le passage du système de son état électronique fondamental S_0 à un état électronique excité S_n . La Figure II.1 présente les principales transitions électroniques rencontrées dans les systèmes chimiques.

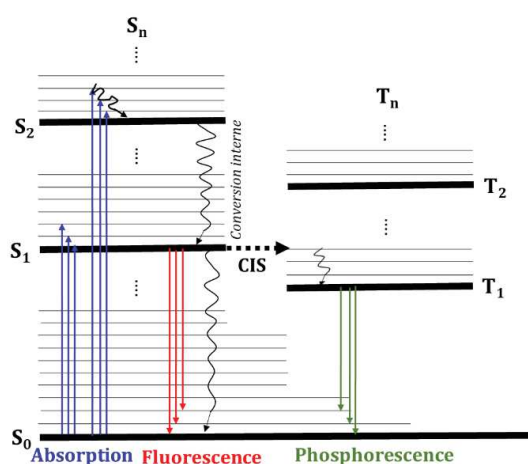


Figure II. 1 - Diagramme de Perrin-Jablonski.

Les processus d'absorption et de fluorescence font intervenir des états singulets contrairement au processus de phosphorescence correspondant à la désexcitation d'un état triplet. Une représentation des déterminants associés à l'état fondamental S_0 et aux états excités S_1 et T_1 est présentée sur la Figure II.2.

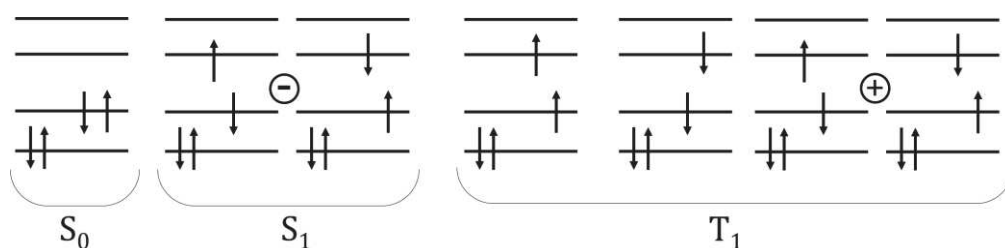


Figure II. 2 - Schéma des configurations électroniques pour un nombre d'électrons $N=4$, de l'état fondamental S_0 et des états excités singulet S_1 et triplet T_1 .

En règle générale, les états excités supérieurs S_n se relaxent rapidement jusqu'à S_1 à une échelle de temps de l'ordre 10^{-12} secondes. Les processus d'absorption et d'émission de fluorescence sont des processus très rapides de l'ordre de 10^{-15} secondes, alors que l'émission par phosphorescence est un processus très long.

Bien que la représentation en termes d'orbitales soit souvent un moyen utile pour illustrer les états excités, elle reste approximative pour un certain nombre de raisons :

- l'orbitale cible est virtuelle avant l'excitation, et peut, une fois peuplée, modifier sa forme et son énergie,
- les orbitales occupées sont également modifiées au cours du processus d'absorption, y compris l'orbitale occupée par un seul électron, affectant ainsi leur énergie et d'autres propriétés,
- plusieurs transitions peuvent contribuer à une seule excitation,
- l'excitation peut aussi impliquer des états vibrationnels excités, soit de l'état fondamental ou, le plus souvent, de l'état excité. La combinaison entre les excitations électroniques et vibrationnelles est appelée transition vibronique. Les transitions consécutives sur les états vibrationnels 0, 1, 2... de l'état électronique excité correspondent à ce qu'on appelle la progression vibronique visible sur les spectres d'absorption.

II.1.2. Structure vibronique des spectres d'absorption et d'émission

Lorsque les niveaux vibrationnels des états excités interviennent lors des processus d'absorption, une progression vibronique peut-être observée sur le spectre d'absorption. Les paramètres de Huang-Rhys représentent la force du couplage entre l'état électronique et les degrés de liberté nucléaires. Le calcul de ces facteurs [19] [20] est très utile pour identifier le ou les modes de vibration responsables de la structure vibronique du spectre. Ces facteurs sont liés au déplacement de la géométrie d'équilibre de l'état excité par rapport à la géométrie de l'état fondamental en coordonnées normales sans dimension.

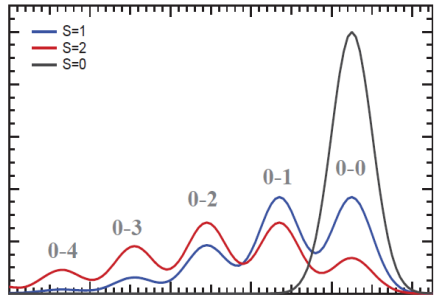
Les déplacements adimensionnés sont calculés à partir des modes normaux et des fréquences de l'état fondamental et du gradient de l'état excité par rapport aux coordonnées nucléaires de la géométrie d'équilibre de l'état fondamental.

Lorsqu'un seul mode prédomine, le facteur de Huang Rhys, noté S ,¹ associé est directement lié à l'intensité des pics d'absorption d'après la formule :

$$I_{0-n} = \frac{e^{-S} S^n}{n!} \quad (\text{II.15})$$

où n correspond au $n^{\text{ième}}$ niveau vibrationnel de l'état électronique excité, le plus souvent il s'agit du S_1 , lors de la transition depuis l'état fondamental S_0 , I_{0-n} correspond à l'intensité du pic de la transition $S_0 \rightarrow S_{1,n}$ et représente le facteur de Huang-Rhys. Le Tableau II.1 donne des exemples de valeurs des rapports des premiers pics d'un spectre d'apour différentes valeurs de S ainsi que leur allure.

Tableau II. 1 - Différentes valeurs de facteur de Huang Rhys et rapport de pics et allure de spectre associés.

Valeur de S pour $n = \{0; 1; 2\}$	Rapport $\frac{I_{0-1}}{I_{0-0}}$	Rapport $\frac{I_{0-2}}{I_{0-0}}$	Exemples de spectres d'émission avec une structure vibronique
$S = 0$	Pas de structure vibronique		
$S = 0.5$	0.5	0.125	
$S = 1$	1	0.5	
$S = 1.5$	1.5	1.125	
$S = 2$	2	2	

Il apparait, que dans le cas où un facteur de Huang-Rhys est supérieur à 1, la structuration du spectre d'absorption serait automatiquement modifiée.

II.1.3. Les Orbitales Naturelles de Transition (NTO)

Il arrive régulièrement qu'une transition électronique calculée en TD-DFT soit décrite par plusieurs mono-excitations avec des contributions similaires. Richard L. Martin a proposé de remplacer les orbitales Kohn-Sham par un nouveau jeu d'orbitales pour construire les configurations excitées permettant de construire la densité électronique des différents

¹ Précautions à prendre : ne pas confondre les facteurs de Hang-Rhys notés S et la numérotation des états singulets notés S_n .

états excités : les NTO [21]. L'objectif visé est de réduire le nombre de configurations excitées associées à chaque état excité en maximisant la contribution de certaines mono-excitations. L'objet mathématique qui résume la composition d'une transition électronique donnée est la matrice densité de transition à une particule. Les NTO sont obtenues en effectuant séparément une transformation unitaire sur les orbitales occupées et une autre sur les orbitales virtuelles. Ceci permet de définir des couples de NTO occupées-virtuelles avec pour chacun de ces couples une contribution λ associée telle que $0 \leq \lambda \leq 1$. En général, on trouve toujours un couple avec une contribution majoritaire (supérieure à 0,9) mais il arrive que plusieurs couples aient une contribution significative même si leur nombre est souvent bien inférieur au nombre de couples occupées-virtuelles dans la base des orbitales. Le nombre réduit de couples permet de mieux identifier la nature d'une transition électronique et ainsi de mieux définir la localisation du trou et de la particule.

II.2. Caractérisations expérimentales

Afin de rendre compte de la robustesse de notre protocole de calcul, nous avons réalisé des films de P3HT et PTB7 réalisés par la méthode de spin-coating (cf. chapitre III paragraphe I.2.3.3). Ces films sont caractérisés par les techniques de spectroscopie qui sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.2.1. Spectroscopies vibrationnelles : FTIR et Raman

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (*Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*, FTIR) se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle est utilisée pour identifier les vibrations et déformations caractéristiques des liaisons chimiques et pour effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie ; on parle de modes de vibration actifs en infrarouge. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption vibrationnelle caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau grâce source lumineuse monochromatique de type laser. Le matériau réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. La spectroscopie Raman permet d'obtenir, le plus souvent, à peu près le même type de résultats que la spectroscopie infrarouge, bien que le principe de la méthode soit différent. En plus d'indiquer le type de liaison d'un composé, elle permet de donner des informations sur sa structure cristalline. Les spectroscopies IR et Raman sont des techniques généralement complémentaires. Les films de P3HT et PTB7 ont été réalisés par la méthode de spin-coating (cf. paragraphe I.2.3.3 chapitre III) dans les mêmes conditions sur des substrats en KBr et Silicium pour les caractérisations en IR et Raman respectivement. L'ensemble des détails des instruments et des conditions expérimentales pour la réalisation des films de P3HT sont donnés dans l'annexe II dans la partie « *Experimental details* ». Dans le cas du PTB7, une source laser de 532 nm a été utilisée pour la caractérisation en Raman.

II.2.2. Spectroscopies d'absorption UV-visible et de photoluminescence

Les spectroscopies UV-visible et de photoluminescence (fluorescence) sont des techniques très utilisées dans les laboratoires pour caractériser les matériaux. Elles permettent de sonder les états électroniques des systèmes. Il est intéressant d'utiliser ces méthodes à basse température afin de mieux observer la structure vibronique des spectres obtenus. Pour cela, nous avons réalisé les films de P3HT et PTB7 sur des substrats en Quartz et Silicium pour les mesures d'absorption UV-visible et de photoluminescence respectivement. Pour l'absorption, les échantillons sont insérés dans une chambre où un flux contrôlé de froid généré par de l'azote liquide permet d'atteindre des températures jusqu'à 83 K. Pour les mesures de photoluminescence, les échantillons ont été placés dans un cryostat et nous avons fait varier la température de 10 à 300 K.

L'ensemble des détails des instruments et des conditions expérimentales pour la réalisation des films de P3HT sont donnés dans l'annexe II dans la partie « *Experimental details* ». Pour la caractérisation par fluorescence dans le cas du PTB7, la source lumineuse est une lampe xénon associée à un monochromateur permettant d'obtenir un faisceau centré sur une longueur de 660 nm. A l'aide d'un jeu de deux filtres et de deux détecteurs

(UV-Visible et IR), nous avons pu enregistrer le spectre de photoluminescence sur une plage de longueur d'onde allant de 730 à 1200 nm.

III. Etude des propriétés optoélectroniques du P3HT

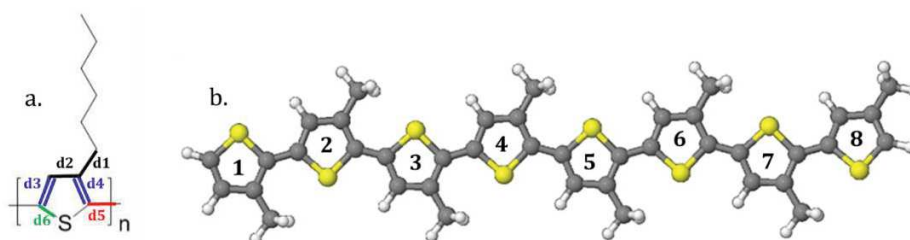
On s'intéresse ici plus particulièrement au P3HT régio-régulier (rr-P3HT), un des polymères les plus étudiés dans le domaine de l'électronique organique [22] [16] [23] [24] et notamment pour les phénomènes de transports de charges intra- et inter-chaîne. Kasha [25], [26], Spano et Friend *et al.* [19], [27]–[35] ont proposé des interprétations liant les propriétés photophysiques des matériaux et leur morphologie, par exemple, telles que l'utilisation de la classification des arrangements moléculaires en agrégats H (interactions inter-chaînes) et J (interactions intra-chaînes) qui permet de déduire des informations structurelles à partir de la forme des spectres d'absorption et d'émission. La mise en relation entre la structure et les propriétés à une échelle atomistique reste un objectif important. Les études expérimentales menées sur les polythiophènes [17], [28], [31], [33]–[35] s'accompagnent d'un grand champ d'investigation théorique basé sur des modèles classiques ou plus sophistiqués [19], [28], [36]–[44] [16], [45]–[48]. Les méthodes théoriques sont un outil précieux pour discuter de la façon dont l'agrégation affecte les propriétés optiques de ces polymères et peuvent apporter des indications pour améliorer les propriétés souhaitées

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur différentes longueurs d'oligomères du rr-P3HT. Des études sur les géométries, les spectres optiques mais aussi la nature des états excités ont été réalisées. Des comparaisons avec les spectres expérimentaux correspondants permettent de tester la validité de notre protocole de calcul abrégés en nT (n = 8-20 unités). Ne connaissant pas précisément la longueur des chaînes constituant le film de rr-P3HT, nous avons choisi de comparer les propriétés de l'oligomère 8T avec celles du film de manière arbitraire. Nous verrons que d'autres longueurs de chaîne peuvent présenter un meilleur accord avec l'expérience.

III.1. Oligomères et géométries

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude d'oligomères du rr-P3HT. La Figure II.3 représente le motif du polymère P3HT ainsi que celui de l'oligomère à 8

unités. Les chaînes hexyle latérales ont été modélisées par des groupements méthyle pour pouvoir réaliser des calculs de taille acceptable.



Dans cette sous-partie, nous présentons l'effet de l'augmentation du nombre d'unité thiophène sur les longueurs des différentes liaisons. Nous attribuons une longueur à chaque liaison du motif, comme représenté sur la Figure II.3a. Nous précisons que les liaisons entre les carbones, dans un système conjugué, ne peuvent pas être qualifiées strictement de liaisons simples ou doubles. Néanmoins, pour identifier plus facilement ces liaisons, nous utilisons les notations suivantes :

- d1 représente la longueur de liaison C-C qui relie les cycles thiophènes aux substituants méthyle,
- d2 représente la longueur des liaisons « simples » intra-cycle thiophène notées C-C_{intra},
- d3 et d4 représentent les longueurs des liaisons « doubles » intra-cycles thiophène notées C=C_{intra},
- d5 représente la longueur des liaisons C-C inter-cycles notées C-C_{inter},
- d6 représente la longueur des liaisons simples C-S.

Nous avons représenté sur la Figure II.4a, les valeurs, moyennées sur toute la chaîne, des longueurs de liaison des différents oligomères.

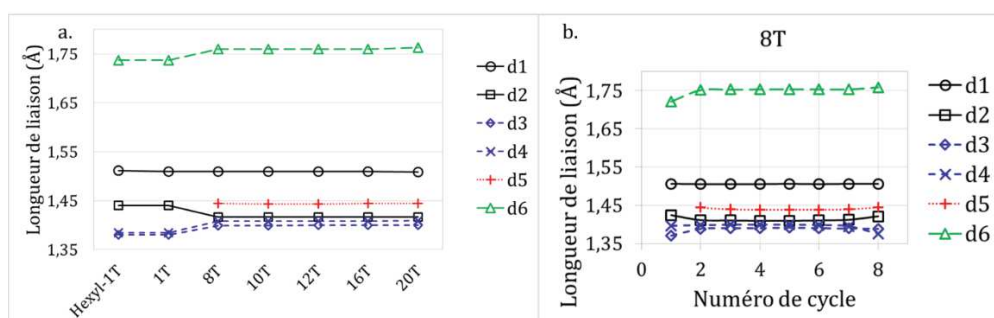


Figure II. 4 - Evolution des longueurs de liaisons a) pour différents oligomères et b) pour chaque cycle de l'oligomère 8T dans son état fondamental.

Les longueurs d_2 , d_3 et d_4 , représentant les liaisons C-C_{intra} et C=C_{intra}, évoluent entre 1,40 et 1,42 Å avec une variation de $\pm 0,02$ Å par rapport aux valeurs correspondantes dans le monomère 1T ou l'Hexyle monomère, Hexyle-1T.

La longueur d_6 , correspondant à la liaison C-S, augmente avec l'allongement de la chaîne de 0,023 Å par rapport à celles des oligomères 1T et Hexyle-1T, en raison de l'effet de la délocalisation électronique.

La longueur d_5 , associée aux liaisons C-C_{inter}, vaut 1,44 Å quelle que soit l'oligomère à partir de $n=8$. Cette longueur d_5 est plus faible que celle d'une liaison simple C-C classique, de l'ordre de 1,54 Å, ce qui s'explique par l'effet de la délocalisation électronique le long de la chaîne.

Les longueurs d_1 des liaisons C-C reliant les cycles thiophènes aux substituants méthyle restent constantes à une valeur de 1,51 Å. Cela signifie que le remplacement des chaînes hexyle latérales par des groupes méthyle n'induit pas d'effets significatifs sur les longueurs des liaisons. Par ailleurs, il a été montré que cette substitution ne perturbe pas de manière significative les propriétés électroniques et optiques de rr-P3HT [37], [49], [50]. De plus, l'analyse des longueurs de liaison relevées sur chaque cycle (exemple de l'oligomère 8T sur la Figure II.3b) montrent que ces dernières restent constantes sur tout le long de la chaîne.

Outre l'évolution des longueurs de liaisons, nous avons représenté le profil des structures des oligomères 8T, 16T et 20T sur la Figure II.5.

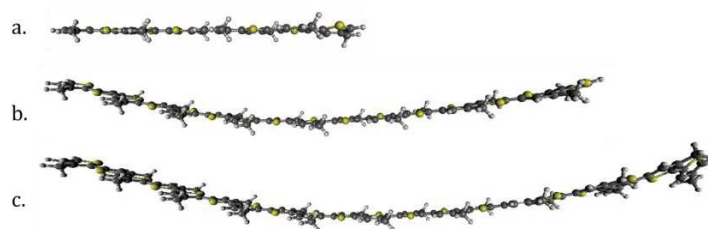


Figure II. 5 - Profils de structures a) plane de l'oligomère 8T et courbées du b) 16T et c) 20T.

Nous constatons que les chaînes les plus longues modélisées avec $n=16$ et $n=20$ unités tendent à adopter une courbure assez marquée par rapport au 8T. Nous avons constaté que les oligomères modélisés conservent une structure plane jusqu'à l'oligomère 12T ce qui est cohérent avec les résultats obtenus avec une autre fonctionnelle (PBW91) sur des cas similaires [51].

De cette première analyse de géométries optimisées, nous montrons que les longueurs de liaisons du squelette moléculaire ne sont pas modifiées par l'augmentation de la longueur de la chaîne. De plus, l'alternance de liaisons simple et double typiquement aromatiques,

montrée par le monomère 1T, est atténuée par les effets de conjugaison lorsque la longueur de la chaîne augmente. Néanmoins la modélisation des chaînes de différentes longueurs montre que ces dernières tendent à adopter une courbure à partir d'un nombre de motif supérieur à 12.

Nous nous intéressons, par la suite, à la simulation des spectres vibrationnels Infra-rouge (IR) et Raman.

III.2. Spectroscopies vibrationnelles théoriques et expérimentales

Les spectroscopies vibrationnelles Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et Raman sont particulièrement utilisées par les expérimentateurs pour caractériser les matériaux. Le rr-P3HT ainsi que les différents oligomères modélisés n'ont pas de symétries particulières et donc possèdent des modes de vibration qui sont actifs en Infrarouge (IR) et en Raman. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'effet de la longueur de chaîne sur les spectres IR et Raman théoriques, puis, nous les comparons aux spectres expérimentaux obtenus sur des films minces de rr-P3HT.

III.2.1. Effet de la longueur de chaîne sur les spectres de vibrations IR et Raman

Nous avons voulu observer l'effet de la longueur de chaîne sur les propriétés vibrationnelles des oligomères nT. La Figure II.6 montre les spectres IR et Raman calculés des différents oligomères du P3HT modélisés.

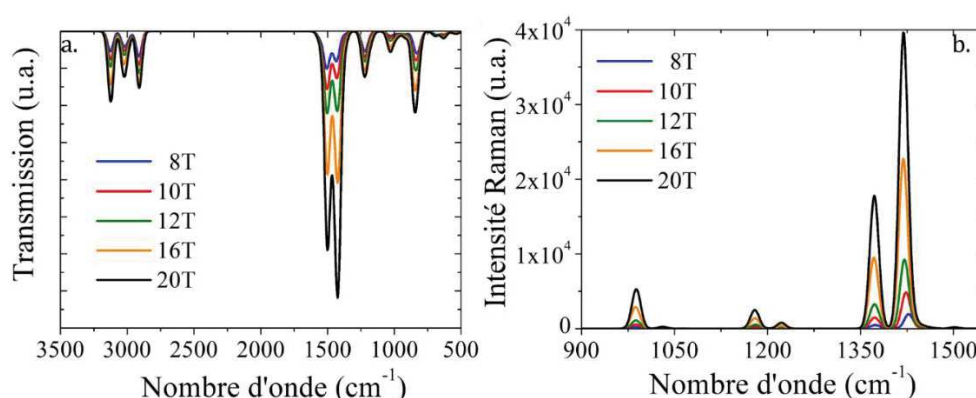


Figure II. 6 - Influence de la longueur de chaîne sur les spectres a) Infrarouge et b) Raman.

D'après les Figures II.6a et b, la position des bandes des spectres IR et Raman des différents oligomères ne dépendent pas de la longueur de la chaîne contrairement à leur intensité qui augmente lorsque n augmente. En effet, plus nous augmentons le nombre de

cycle thiophène plus il y a de liaisons et par conséquent les bandes correspondant à leur fréquence de vibrations deviennent plus intenses. En ce qui concerne le spectre Raman, nous constatons que le pic intense autour de 1450 cm^{-1} est légèrement sensible à la longueur de la chaîne. Par nos calculs, nous identifions un shift entre les oligomères 8T et 20T. Nous supposons que l'évolution de ce shift avec n peut être associée à l'augmentation de conjugaison provoquée par l'allongement de la chaîne.

III.2.2. Comparaison des spectres IR théorique et expérimental

Nous avons représenté sur la Figure II.7 les spectres IR théorique du 8T et expérimental obtenus dans la région $500\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Nous précisons que le choix d'utiliser l'oligomère 8T est arbitraire compte-tenu de l'invariance des fréquences IR avec la longueur de la chaîne. Nous avons multiplié les fréquences de vibration théoriques par un facteur d'échelle de 0,97 suivant les recommandations données par Wong *et al.* [52] lorsqu'on opère ce type de calculs avec la fonctionnelle B3LYP. Par ailleurs, ce facteur d'échelle a déjà été utilisé dans le cadre des travaux de Tsoi *et al.* [17] ainsi que Brambilla *et al.* [18] qui ont menés des études théoriques de spectroscopies IR et Raman sur des oligomères de P3HT de plus petites longueurs de chaîne.

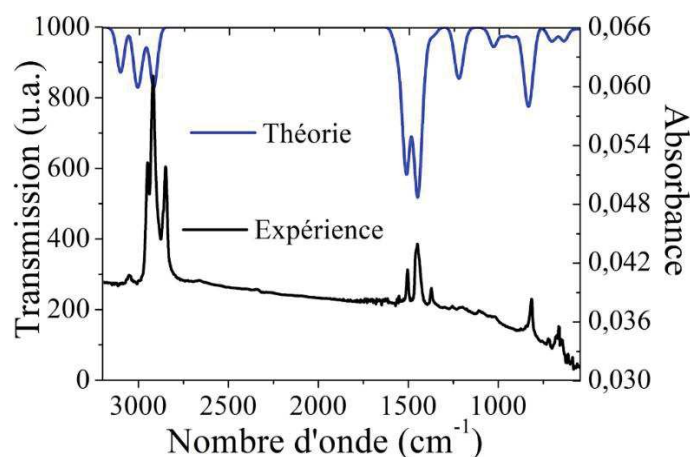


Figure II. 7 - Comparaison des spectres IR théorique (noir) et expérimental (bleu).

Nous avons répertorié les fréquences IR et Raman théoriques pour la structure 8T et expérimentales dans le Tableau II.2.

Quatre régions peuvent être identifiées :

- Dans la région des faibles énergies, le mode de vibration d'élongation de la liaison C-S apparaît entre $824\text{-}837\text{ cm}^{-1}$. Le pic situé à 700 cm^{-1} est attribué à la vibration de la liaison C-H aromatique hors du plan de la molécule.

- Dans la région entre 1000 et 1250 cm^{-1} , nous distinguons, sur le spectre théorique, deux pics à 1024 et 1215 cm^{-1} , de très faibles intensités sur le spectre expérimental contrairement aux travaux de R.K. Singh *et al.* [53]. Le pic à 1024 cm^{-1} est assigné au mode de déformation (rotation) des CH_3 méthyle, alors que celui situé à 1215 cm^{-1} correspond au mode de déformation des liaisons C-H aromatiques.
- Dans la gamme des hautes énergies, autour de 3000 cm^{-1} , nous trouvons les modes de vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons C-H des groupements méthyle et aromatique. L'accord modeste entre les modes normaux expérimentaux et théoriques dans cette région est dû à l'absence des chaînes hexyle, qui sont modélisées par des substituants méthyle dans notre simulation.
- Les modes situés entre 1440 et 1520 cm^{-1} correspondent aux modes de vibration d'élongation des liaisons C-C. À 1445 cm^{-1} , nous identifions la vibration d'élongation du mode collectif, noté $\mathbf{Я}$, discuté dans la théorie des ECC (*Effective Conjugation Coordinate*, ECC) [54] et également identifié dans les travaux de Brambrilla *et al.*[18].

Tableau II. 2 - Modes de vibrations actifs en spectroscopies IR et Raman.

Vibrations	IR		Raman	
	Théorie	Expérience	Théorie	Expérience
Elongation C-H aromatique (symétrique et antisymétrique)	3100-3137	3056		
Elongation C-H méthyle	2930-3100	2855-2955		
Elongation $\text{C}=\text{C}_{\text{intra}}$ (antisymétrique)	1508	1510	1518	1510
Mode collectif $\mathbf{Я}$ ($\text{C}-\text{C}_{\text{inter}} + \text{C}=\text{C}_{\text{intra}}$, $\text{C}-\text{CH}_3$)	1445	1455	1446	1441
Déformation CH_3 (angulaire)	1370	1377		
Déformation $\text{C}=\text{C}_{\text{intra}} + \text{C}-\text{C}_{\text{intra}}$, CH_3			1365	1377
Déformation C-H aromatique	1215	1205 (faible intensité)	1215	1204
Déformation CH_3 (rotation)	1024	1021 (faible intensité)	976	1087
Elongation $\text{C}=\text{S}$ (antisymétrique)	824-837	821	856	838
Déformation C-H aromatique (hors plan de la molécule)	700	728	830	830

Ce mode, représenté sur la Figure II.8, fait intervenir les vibrations d'élongation l'ensemble des liaisons C-C (inter- et intra-cycles) et C-H de la molécule et non uniquement les vibrations d'élongation des C-C intra cycles comme le suggère une attribution classique des pics IR ou Raman dans les travaux de Hotta *et al.* [55], Singh *et al.* [53]. ou encore Tsoi *et al.* [17].

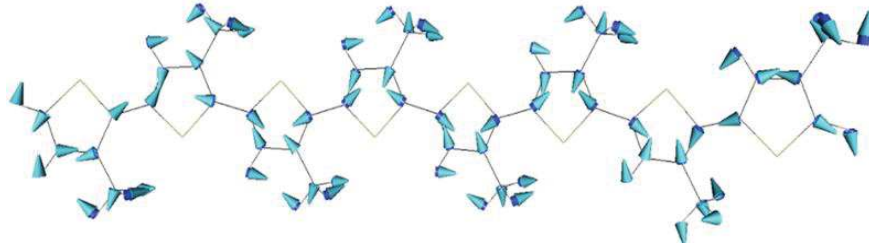


Figure II. 8 - Représentation du mode collectif A du 8T.

III.2.3. Comparaison des spectres Raman théorique et expérimental

Pour continuer l'analyse des vibrations, nous représentons sur la Figure II.9, les spectres Raman d'un film mince de rr-P3HT et de l'oligomère 8T dans la région allant de 700 à 1600 cm^{-1} .

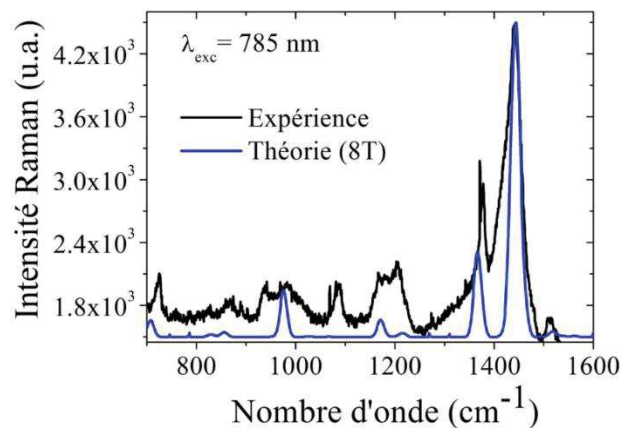


Figure II. 9 - Comparaison des spectres Raman expérimental (noir) et théorique (bleu).

Nos calculs prédisent relativement bien le spectre expérimental, à la fois en termes de positions de pics et d'intensités relatives. Les assignations des fréquences aux différents modes de vibrations sont reportées dans le tableau II.2.

- Le pic intense à 1445 cm^{-1} est principalement lié au mode de vibration des liaisons C-C_{inter} et au mode de cisaillement des groupements -CH₃.
- Le pic autour de 1370 cm^{-1} est dû au couplage du mode de vibration d'élongation des liaisons C-C_{intra} et C=C_{intra} (d2, d3 et d4) avec un mode de déformation du groupe CH₃.

- Dans la région située entre 800 et 1300 cm^{-1} , nous identifions des pics d'intensité faible correspondant aux modes de vibration de déformation et d'élongation des C-H aromatique et C-S respectivement. L'absence, dans notre simulation, de la bande située autour de 1080 cm^{-1} , est probablement due au fait que le groupe hexyle soit modélisé par un groupe méthyle. Cette hypothèse est renforcée par la simulation des spectres Raman du 1T et du Hexyl-1T (Figure II.10) et avait été proposée par Louarn *et al.* [56].

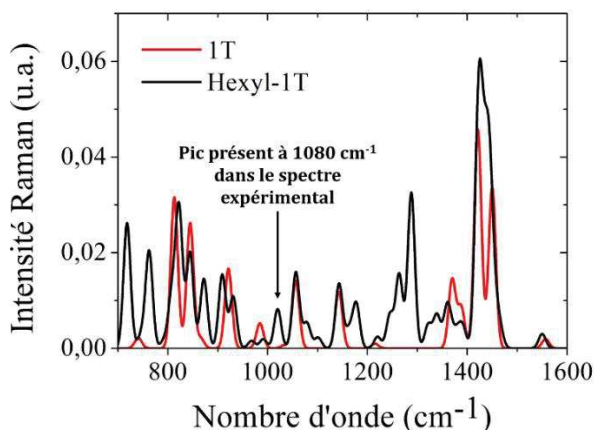


Figure II. 10 - Spectre Raman simulé des 1T et Hexyl-1T.

L'analyse des modes de vibration en Raman est en accord avec celle fournie par Brambilla *et al.* [18]. En effet, une analyse basée sur l'association d'une fréquence à un unique mode de vibration d'une liaison n'est pas suffisante comme nous pouvons le voir avec le mode collectif \mathcal{A} , caractéristique des matériaux polymères conjugués, et dont la fréquence est située à 1445 cm^{-1} . Nous précisons que ce mode n'est pas admis et qu'il subsiste encore des incohérences dans l'attribution des différents modes de vibration.

III.2.4. Un peu de dynamique vibrationnelle

Afin de mettre en évidence le caractère multi-vibrationnel du mode \mathcal{A} collectif associé à la fréquence à 1445 cm^{-1} , nous avons effectué des calculs par dynamique². Le principe repose sur la mise en mouvement de la molécule de 8T dans le temps. En appliquant une Transformée de Fourier, nous trouvons les fréquences responsables des mouvements (vibrations) des liaisons C-S, C-C, C-C_{inter}, C=C_{intra} et C-C_{intra}.

² Pour ces calculs par dynamique, nous avons utilisé le programme CP2K [57] dans les conditions suivantes : les calculs sont menés dans l'ensemble canonique NVT, avec 10000 points séparés par 0,5 fs conduisant à une trajectoire de 5 ns.

La Figure II.11 représente les fréquences impliquées dans les vibrations des différentes liaisons de l'oligomère 8T.

En localisant sur l'ensemble des graphes la fréquence à 1445 cm^{-1} , nous constatons qu'elle est impliquée significativement dans la vibration des liaisons C-C des cycles thiophène (Figure II.11 c, d et e) ainsi que dans celle des liaisons C-CH₃ (Figure II.11b) ce qui conforte nos résultats précédents.

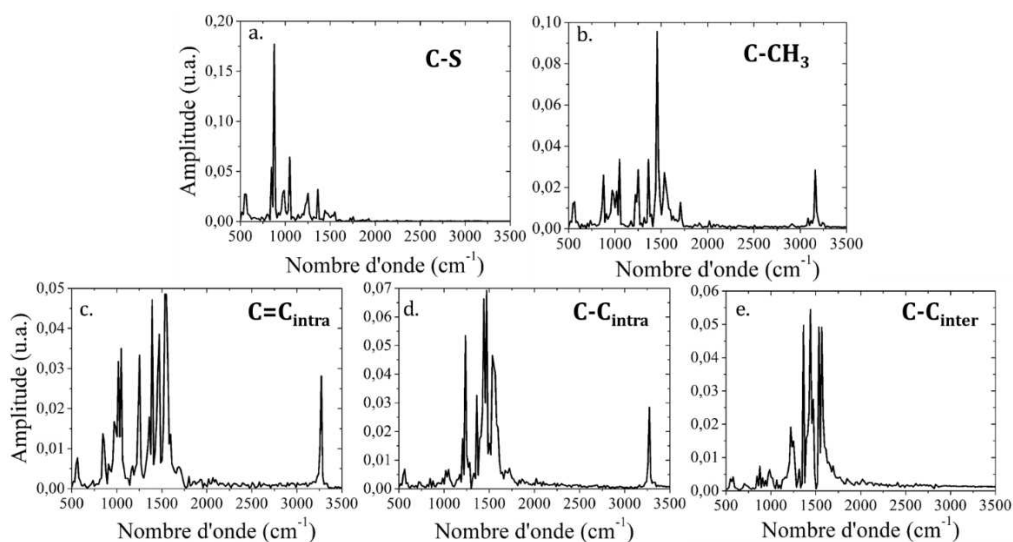


Figure II. 11 - Fréquences impliquées dans les vibrations des liaisons a) C-S, b) C-CH₃ des groupes latéraux, c) C=C intra-cycle, d) C-C intra-cycle et e) C-C inter-cycle.

De plus, l'analyse de chaque graphe montre qu'une fréquence dominante est responsable des vibrations des liaisons C-S et C-CH₃ (Figure II.11a et b respectivement). Dans le cas des liaisons C=C_{intra}, C-C_{intra} et C-C_{inter}, nous constatons que plusieurs fréquences, localisées dans la même région ($1000\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$), de contributions importantes et similaires, sont responsables des mouvements de liaisons C-C des cycles thiophènes. (Figures II.11 c, d, e).

Ainsi, nous mettons ici en évidence la complexité d'attribuer une fréquence d'un spectre vibrationnel à un mode de vibration, en particulier dans les structures polymères conjuguées. Il est donc très utile pour analyser des spectres expérimentaux d'utiliser des outils numériques lors de l'assignation des pics. Par la suite, nous analysons les propriétés optiques du P3HT à travers la modélisation des spectres d'absorption et de fluorescence.

III.3. Etude des spectres d'absorption UV-visible

Dans cette sous partie, nous abordons les propriétés d'absorption des différents oligomères et d'un film de rr-P3HT. Nous cherchons particulièrement à identifier l'origine de la structure vibronique des spectres d'absorption expérimentaux du rr-P3HT reportés dans la littérature [16], [19], [49], [58], [59]. Les spectres d'absorption UV-visible théoriques ont été obtenus par TD-DFT en utilisant la fonctionnelle BHandHLYP dans l'approximation de Tamm-Dancoff [15]. Cette fonctionnelle comprend une grande part d'échange HF nécessaire pour décrire correctement les processus de transfert de charge à longue distance. Ce choix de fonctionnelle est motivé par des résultats obtenus antérieurement sur des systèmes très similaires [60], [61]. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'effet de la longueur de chaîne sur les spectres d'absorption théoriques puis nous nous focaliserons sur la structure vibronique de ces spectres.

III.3.1. Effet de la longueur de chaîne sur les spectres d'absorption UV-visible

Un point intéressant concernant l'étude des oligomères de différentes longueurs de chaîne est d'évaluer le nombre d'unités pour lesquelles les propriétés optiques convergent. La Figure II.12 montre les spectres d'absorption des différents oligomères modélisés.

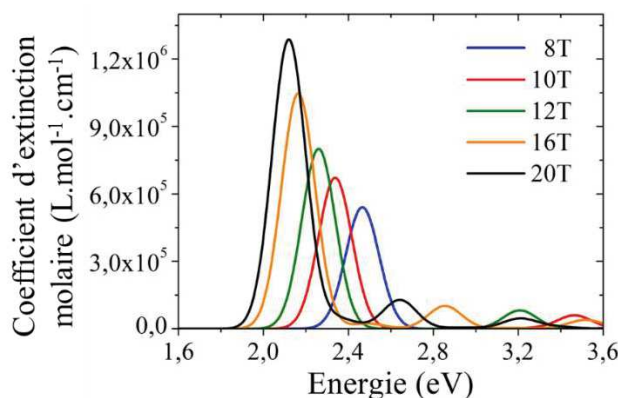


Figure II. 12 - Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'énergie pour chaque longueur de chaîne.

L'analyse des spectres montre que, pour l'ensemble des oligomères, la transition électronique vers le premier état excité correspond à une transition HOMO-LUMO. Cette transition converge vers les petites énergies avec l'augmentation du nombre d'unité. Des études expérimentales sur des systèmes similaires ont établi une convergence à 20 unités thiophène [62]. Ce décalage vers les faibles énergies est proportionnel à l'inverse du

nombre d'unité thiophène comme illustré par nos calculs TD-DFT sur la Figure II.13. Ce type de relation a également été observé sur d'autres systèmes similaires de polythiophène [35], [63], [64].

Dans nos calculs, le palier apparaît pour $n = 20$ unités, ce qui est cohérent avec les valeurs expérimentales précédemment reportées sur des systèmes très similaires [66], [67]. Nous supposons que l'apparition de ce palier peut être liée à la perte de planéité clairement apparente dans l'oligomère 20T (cf. Figure II.4). L'extrapolation des énergies de transition calculées à une longueur de chaîne infinie conduit à une énergie de gap proche de 2,1 eV, ce qui est en parfait accord avec les valeurs habituelles trouvées dans la littérature variant entre 1,9 et 2,1 eV [36], [68]–[72].

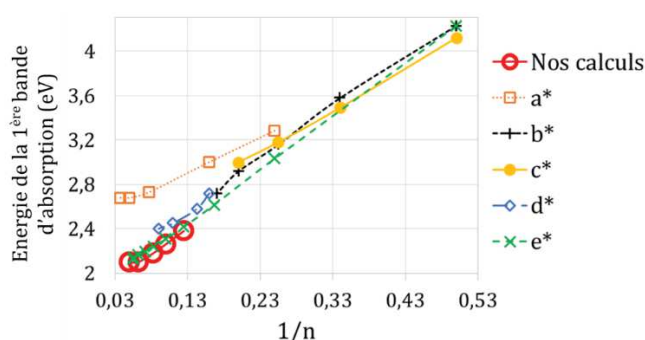


Figure II. 13 - Evolution du premier pic d'absorption en fonction de l'inverse du nombre de cycle thiophène $1/n$. Nos résultats sont comparés à ceux des références suivantes : [35] (a^*), [65] (b^*), [34] (c^*), [54] (d^*) et [36] (e^*).

III.3.2. Spectres d'absorption résolus en vibration

Les formes de bande des spectres d'absorption du P3HT ont déjà fait l'objet de plusieurs études théoriques [16], [19], [28], [44]. A notre connaissance, aucune de ces précédentes études ne va au-delà de la simulation de spectres d'absorption obtenus à partir des énergies d'excitation verticales. Pour retrouver la structure vibronique de ces spectres, nous employons le modèle IMDHO(T)³ de ORCA_ASA [73] à partir de calculs TD-DFT. En tenant compte du Hessien, cette procédure, inclut les effets vibrationnels dans une approximation harmonique pure pour les états fondamentaux et excités. Nous avons représenté, sur la Figure II.14a, les spectres d'absorption UV-visible résolus en vibration (VRES) des cinq oligomères modélisés.

³ Le (T) signifie que ce modèle peut prendre en compte l'effet de la température dans le calcul des spectres résolus en vibrations.

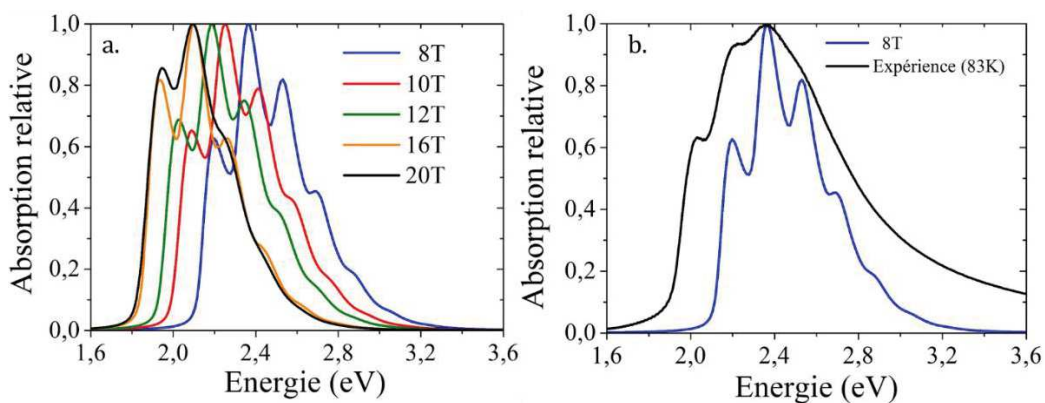


Figure II. 14 - Spectres d'absorption résolus en vibration a) pour chaque nT modélisé et b) comparaison des spectres obtenus par simulation pour 8T et sur le film de rr-P3HT.

Lorsque nous intégrons l'effet des vibrations aux calculs d'absorption, nous observons un élargissement des spectres. L'intensité de la bande de plus faible énergie augmente progressivement avec la longueur de la chaîne. Nous observons également la convergence des spectres à partir de $n=20$ unités.

Les spectres d'absorption expérimental et théorique de l'oligomère 8T résolu en vibration sont présentés sur la Figure II.14b. Le spectre expérimental est obtenu à partir d'un film de rr-P3HT que nous avons réalisé sur un substrat de verre. Nous avons effectué les mesures à basse température (83 K) afin d'exalter la structure vibronique du spectre.

Le spectre expérimental est bien structuré avec un épaulement à 2,03 eV, et deux autres bandes à 2,23 et 2,36 eV. Vers les énergies plus élevées, nous pouvons deviner un pic moins résolu à 2,6 eV. Les trois premières bandes du spectre théorique se situent à 2,23, 2,38 et 2,57 eV. Excepté l'absence de la bande à 2,03 eV, le spectre théorique présente des bandes situées aux mêmes énergies que celles de l'expérience. Néanmoins, nous mesurons une grande différence entre les largeurs à mi-hauteur (*full width at half maximum*, FWHM) des spectres expérimental et théorique, de 0,85 et 0,5 eV respectivement. Cette différence nous laisse penser qu'une chaîne isolée ne conduit pas au meilleur modèle. Par ailleurs, de nombreuses études sur le P3HT discutent de l'origine de la première bande d'absorption, à 2,03 eV, qui serait une signature de l'agrégation des chaînes de rr-P3HT au sein du film [17], [19], [74]. Toutefois, les travaux de Brown *et al.* [19], réalisées dans les années 2000, ont grandement attiré notre attention. Ils reportent des résultats obtenus par spectroscopie de modulation de charge (*Charge Modulation Spectroscopy*, CMS) sur des composants intégrant un film de rr-P3HT. Nous avons représenté leur spectre expérimental et les spectres simulés des oligomères 8T et 12T sur la Figure II.15. Nous relevons une correspondance parfaite entre le spectre d'absorption

obtenu par CMS et celui de la chaîne à 12T en termes de position des bandes et de largeur à mi-hauteur. Nous sommes donc capables de reproduire, à partir d'une seule molécule, un spectre expérimental obtenu par une autre méthode que la spectroscopie d'absorption UV-visible classique quand bien même ces auteurs attribuent la première bande à une signature de l'agrégation des chaînes de rr-P3HT.

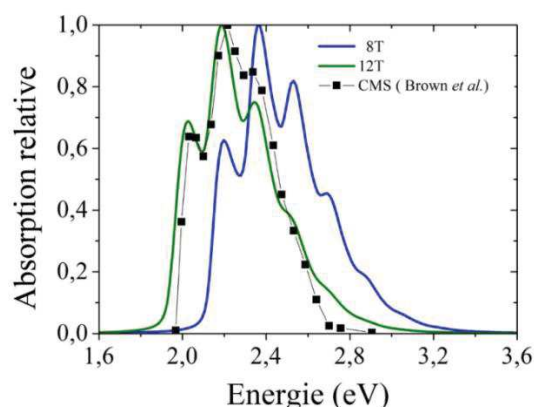


Figure II. 15 - Comparaison des spectres d'absorption expérimental obtenu par CMS [19] et théoriques : 8T en bleu et 12T en vert.

Tableau II. 3 - Energie des bandes des différents spectres d'absorption théoriques (oligomères 8T et 12T) et expérimentaux (absorption UV-visible sur le film de rr-P3HT et CMS extrait de [19]). Nous désignons la première bande comme étant celle située à l'énergie la plus faible.

Energie de la bande (eV)	Théorie (8T)	Théorie (12T)	Absorption UV-visible	CMS [19]
1 ^{ère} bande	2,23	2,00	2,03	2,02
2 ^e bande	2,35	2,18	2,23	2,2
3 ^e bande	2,57	2,36	2,36	2,37

Le calcul de l'écart entre deux bandes consécutives est d'environ 0,17-0,18 eV ce qui correspond à une fréquence de vibration de 1371 à 1450 cm^{-1} . Nous avons cherché donc à identifier le mode responsable de la structuration du spectre.

III.3.3. Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption théoriques résolus en vibration

L'identification des modes vibrationnels responsables de la structuration n'est pas triviale puisque plusieurs d'entre eux apparaissent dans la région 1370-1450 cm^{-1} (cf. Tableau II.2). Pour clarifier ce point, nous avons calculé les facteurs de Huang-Rhys afin de déterminer le ou les modes de vibration responsables de la structure vibrationnelle. Ces facteurs sont représentés sur la Figure II.16.

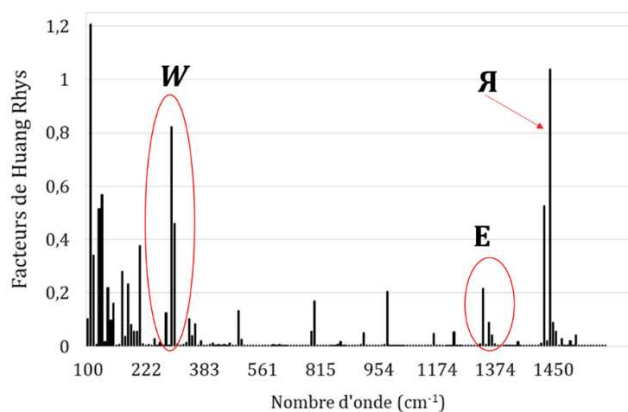


Figure II. 16 - Représentation des facteurs de Huang-Rhys de l'oligomère 8T.

Il faut noter que les contributions de tous les modes inférieurs à 100 cm^{-1} ont été éliminées. Ces modes correspondent à des déformations globales de la chaîne, or pour modéliser le rr-P3HT dans une structure la plus proche de l'application (polymère déposé sur une surface), nous considérons que de tels modes de déformation ne sont probablement pas présents dans le système réel.

Dans la région $1370\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$, le facteur de Huang-Rhys le plus important se situe à 1445 cm^{-1} et correspond au mode collectif Я. L'autre mode vibrationnel contribuant à la structuration est situé autour de 1370 cm^{-1} (E sur la Figure II.16). Bien que les fréquences dans cette zone ont chacune une contribution faible (petits facteurs), ce mode, noté E, peut être vu comme un mode de vibration effectif composé d'un mélange de modes incluant les vibrations des chaînes latérales. Le mode de vibration situé à 333 cm^{-1} (noté W sur la Figure II.16) possède un facteur de Huang-Rhys assez élevé mais ne contribue pas à la structuration du spectre d'absorption. Pour illustrer l'impact de ces modes sur la forme du spectre électronique, nous avons représenté, sur la Figure II.17, l'allure de ce dernier (noir) après avoir supprimé la contribution de chaque mode.

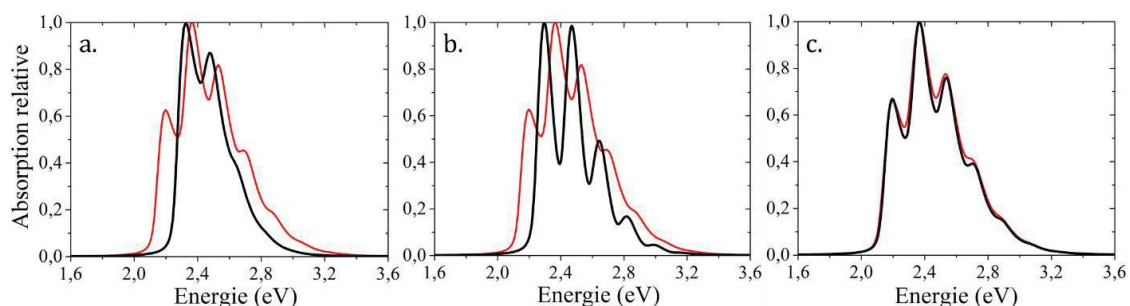


Figure II. 17 - Allure des spectres d'absorption vibroniques obtenus en supprimant les contributions dues aux modes a) collectif Я, b) effectif E et c) W situé à 333 cm^{-1} . Le spectre obtenu à partir de la contribution de tous les modes est représenté en rouge.

Contrairement aux modes Я et E, le mode noté W n'a aucun impact sur la structuration du spectre d'absorption (Figure II.17c). En supprimant le mode Я (Figure II.17a), le spectre

résultant est clairement différent et ne correspond pas au spectre expérimental (Figure II.14b). Les intensités relatives des bandes sont fortement perturbées ; en particulier, la bande de plus faible énergie située à 2,35 eV montre la contribution la plus importante. De même, la suppression du mode effectif, noté **E**, induit une altération majeure de la forme du spectre d'absorption (Figure II.17b).

Les calculs que nous avons menés prouvent que les deux modes **A** et **E** sont nécessaires pour représenter la structure vibronique du spectre d'absorption simulé de l'oligomère 8T et, par conséquent, sont nécessaires pour reproduire la forme du spectre expérimental du rr-P3HT. Cette analyse nous a amené à proposer des conclusions différentes de celles de Brown *et al.* [19] quant à l'attribution de la bande de plus basse énergie. Selon une analyse classique des paramètres de Huang-Rhys, nos calculs montrent que le pic de plus basse énergie correspond à la transition 0-0 du mode **A**, notée \mathcal{A}_{0-0} , le second pic est une superposition des transitions 0-0 et 0-1 des modes **E** et **A**, notées E_{0-0} et \mathcal{A}_{0-1} respectivement, le troisième une combinaison des transitions E_{0-1} et \mathcal{A}_{0-2} , et ainsi de suite.

Nous mettons ainsi en évidence que la structure vibronique de la bande d'absorption ne peut donc pas être interprétée en considérant un seul mode vibrationnel dominant, mais plutôt une combinaison de plusieurs modes de vibration. Pour compléter cette étude, nous nous intéressons aux spectres de fluorescence.

III.4. Etude des spectres d'émission

Nous avons vu, sur le diagramme de Perrin-Jablonski, que deux processus désexcitation sont possibles : la fluorescence et la phosphorescence. Dans notre cas, nous assimilons le terme d'émission au processus de fluorescence.

Les spectres expérimentaux et théoriques de photoluminescence de films minces d'oligomères rr-P3HT et nT sont représentés sur la Figure II.18.

La simulation des spectres d'émission résolus en vibration des différents oligomères nT montre un décalage de la bande de plus grande énergie vers le rouge lorsque le nombre d'unité n augmente (Figure II.18a). Ce shift vers les petites énergies est dû à l'extension du système π . Nous observons à nouveau une convergence des spectres bien qu'elle soit moins flagrante que dans le cas des spectres d'absorption. En effet, nous notons un écart inférieur à 0,1 eV entre les bandes d'énergie la plus élevée des oligomères 16T et 20T sur

les spectres de fluorescence alors que cet écart est nulle sur les spectres d'absorption (cf. Figure II.14a).

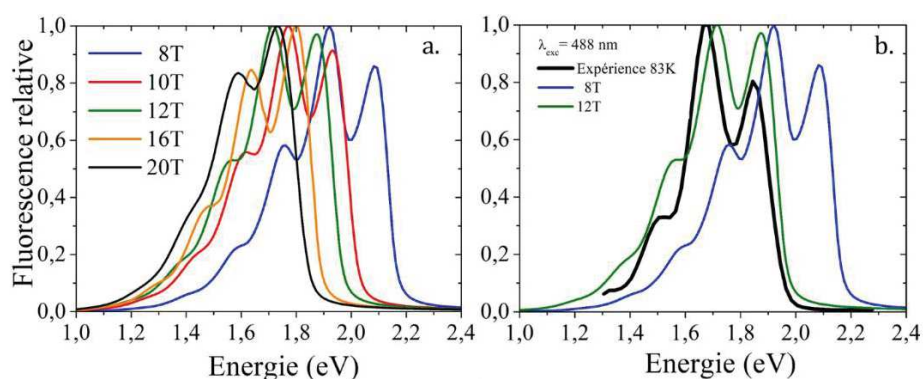


Figure II. 18 - Spectres d'émission relative de fluorescence a) pour chaque nT modélisé et b) comparaison des spectres obtenus pour les oligomères 8T et 12T et sur le film de rr-P3HT.

L'intensité relative de la bande de plus haute énergie est plus petite que celle de la seconde bande, d'énergie plus faible, pour n = 8-12 unités. L'intensité relative de ces deux bandes est inversée pour n = 16-20.

Sur la Figure II.18b, nous comparons les spectres d'émission expérimentaux et théoriques des oligomères 8T et 12T. Les deux spectres, expérimental et simulé de l'oligomère 8T, sont en bon accord en ce qui concerne la forme et la FWHM malgré un écart de 0,2 eV entre les bandes d'énergie la plus élevée. Ce décalage peut être attribué en partie à l'écart habituellement rencontré entre l'émission du film mince et l'émission d'une molécule unique [35]. De plus, en prenant en compte la précision des méthodes théoriques, ces écarts se trouvent dans la barre d'erreur acceptée pour une telle méthode [75].

Nous pouvons noter que l'accord entre le spectre expérimental et celui de l'oligomère 12T est meilleur (Figure II.18b) en terme d'énergie alors que le rapport des intensités relatives des bandes n'est plus conservé.

Comme pour l'absorption, nous avons relevé l'énergie des différentes bandes observées sur les spectres théoriques et expérimentaux (Tableau II.4).

Tableau II. 4 - Energie des différentes bandes des spectres de fluorescence théoriques (oligomères 8T et 12T) et du spectre de fluorescence expérimental obtenu sur le film de rr-P3HT. Nous désignons comme première bande celle située aux énergies les plus élevées.

Energie de la bande (eV)	Théorie (8T)	Théorie (12T)	Fluorescence
1 ^{ère} bande	2,10	1,88	1,85
2 ^e bande	1,92	1,71	1,68
3 ^e bande	1,75	1,56	1,50

Les spectres expérimentaux et simulés mettent en évidence trois bandes distinctes espacées de 0,17-0,18 eV. Cet écart d'énergie, déjà visible pour les spectres d'absorption,

indique, encore ici, un fort couplage des modes vibrationnels collectif \mathbf{A} et \mathbf{E} à la structure électronique.

L'étude théorique des spectres d'absorption et de fluorescence nous a permis de mettre en évidence l'origine de la structuration des spectres expérimentaux. Nous avons notamment levé l'ambiguïté, dans le cas du rr-P3HT, sur les modes responsables de caractère vibronique des spectres. Par la suite, nous nous intéressons à la nature des états excités.

III.5. Nature des états excités

Ici, nous nous intéressons aux différents états excités de l'oligomère 8T représentés sur la Figure II.19.

Nous rappelons ici la nature des états et leur méthode d'obtention :

- S_0 représente l'état fondamental, son énergie est calculée à partir d'un calcul DFT.
- S_1^{FC} représente l'état excité singulet de Franck-Condon le plus bas en énergie obtenu après absorption verticale d'un photon (flèche noire) par TD-DFT.
- S_1^* représente l'état singulet excité le plus bas en énergie, après la relaxation de géométrie (flèche pointillée rouge). Une optimisation par TD-DFT de S_1^{FC} nous donne l'énergie au point rouge.
- T_1 représente l'état triplet le plus bas en énergie obtenu en utilisant l'optimisation UDFT.

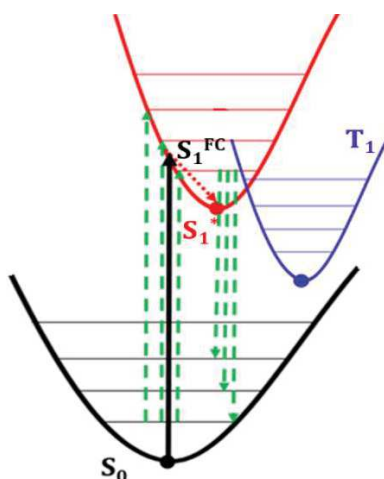


Figure II. 19 - Etats fondamentale S_0 et excités S_1 et T_1 obtenus par différents calculs.

Les flèches vertes représentent les processus d'absorption et d'émission par fluorescence impliquant les niveaux vibrationnels (cf. paragraphes III.3.2 et III.4 : spectres résolus en vibrations).

III.5.1. Energies et géométries des états excités S_1^* et T_1

III.5.1.1. Energies

Par TD-DFT nous obtenons une énergie d'absorption verticale, depuis l'état fondamental S_0 vers l'état S_1^{FC} , qui est de 2 eV. De plus, la différence d'énergie obtenue entre l'état fondamental et le singulet optimisé S_1^* est de 1,84 eV, ce qui conduit à une énergie de relaxation de 0,16 eV. Cette valeur est cohérente avec les valeurs calculées rapportées par Beljonne *et al.* de l'ordre de 0,1-0,2 eV [76] ou encore avec la valeur expérimentale obtenue par Brown *et al.* qui est de 0,12-0,13 eV [19].

De plus, nous avons constaté que l'écart d'énergie entre les états excités S_1^* et T_1 est de 0,97 eV. Cela signifie que l'état triplet le plus bas de l'oligomère 8T est situé à mi-parcours, en terme d'énergie, entre les états S_0 et S_1^* . Cela suggère que ce système pourrait être un bon candidat pour la fission d'état singulet, qui correspond au processus de relaxation d'un état singulet donnant deux états triplets. Ce phénomène a un intérêt particulièrement dans les applications photovoltaïques puisque la création de deux états triplets issus d'une fission engendrerait deux porteurs de charge augmentant ainsi le rendement des cellules. Cependant, un tel processus est possible théoriquement, si, d'une part, l'énergie de l'état singulet S_1 est supérieur à deux fois l'énergie du T_1 , et si, d'autre part, un fort couplage entre les états S_1 et S_0 est observé, ce qui est le cas dans les films de polymères π -conjugués. Néanmoins, la fission d'états singulets n'est pas observée expérimentalement dans le cas du P3HT dû aux effets de l'agrégation des chaînes au sein d'un film [77], [78].

III.5.1.2. Géométries

Le processus de relaxation de l'état S_1 ($S_1^{FC} \rightarrow S_1^*$) s'accompagne d'un changement significatif dans la géométrie de l'oligomère 8T, par rapport à celle obtenue dans l'état fondamental S_0 . Nous rappelons que l'oligomère 8T présente, dans son état fondamental, une structure aromatique (Figure II.20a), avec des longueurs de liaison d_5 et d_2 supérieures aux longueurs d_3 et d_4 , comme illustrés sur la figure II.21a.

Dans l'état excité S_1^* , l'oligomère 8T tend à adopter une structure quinoïdale (Figure II.20b) localisée au niveau des cycles centraux de la chaîne.

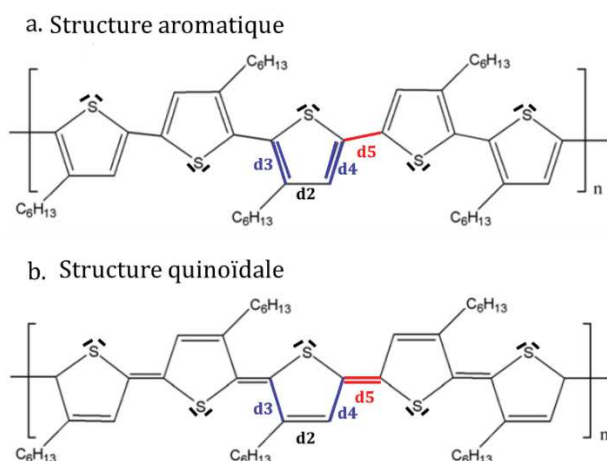


Figure II. 20 - Illustration des structures a) aromatique et b) quinoidale du rr-P3HT.

Afin de bien visualiser le passage entre les deux structures, les paramètres géométriques de l'état fondamental S_0 et des états excités optimisés S_1^* et T_1 par la même occasion, sont représentés sur les graphes des Figures II.21a, b et c respectivement.

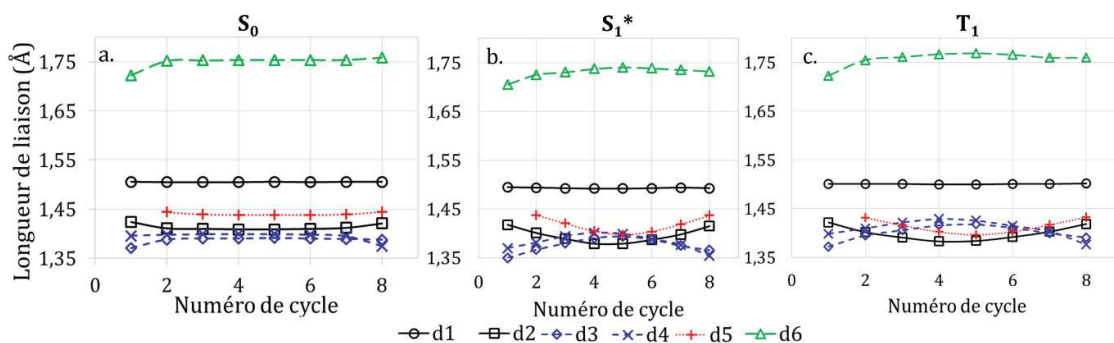


Figure II. 21 - Evolution des longueurs de liaisons pour chaque cycles des géométries de l'oligomère 8T a) dans son état fondamental S_0 et dans ses états excités b) singulet S_1^* relaxé et c) triplet T_1 .

Pour les deux états S_1^* et T_1 , les longueurs d2 des cycles thiophène centraux sont plus courtes, passant de 1,42 Å sur les cycles périphériques à 1,38 Å sur les cycles 4 et 5. Les longueurs d3 et d4 sont, au contraire, plus longues, passant de 1,35 Å en périphérie à 1,40 Å au centre. Cette analyse nous permet de justifier le caractère quinoidale des cycles centraux de l'oligomère 8T lorsqu'il se trouve dans ces états excités. C'est la première fois, à notre connaissance, que des calculs ab initio DFT montrent cette évolution structurale qui est d'ailleurs en accord avec les résultats obtenus par Beljonne *et al.* [76].

III.5.2. Orbitales Naturelles de Transition

Les orbitales frontières (HUMO et LUMO) de l'oligomère 8T et les orbitales naturelles de transitions (*Natural Transition Orbitals*, NTO) de l'état S_1 générées par l'absorption d'un photon sont représentées sur la Figure II.22.

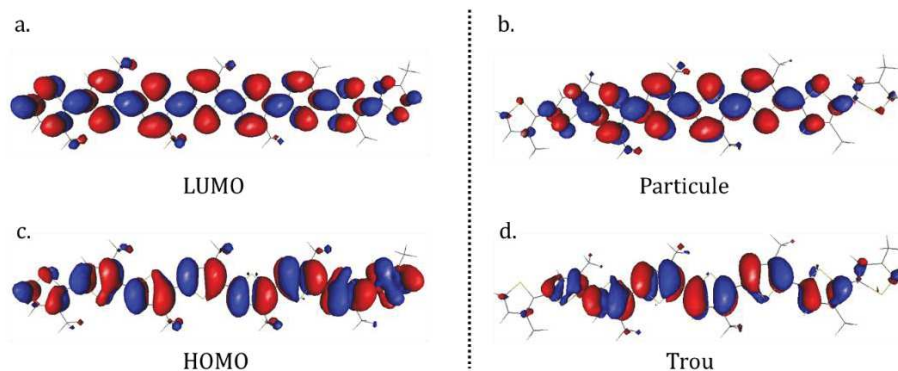


Figure II. 22 - Orbitales frontières du 8T à l'état fondamental : a) HOMO et b) LUMO. Les orbitales naturelles de transition avec c) le trou et d) la particule.

La ressemblance entre les deux couples d'orbitales moléculaires (HOMO-LUMO et trou-particule) montre qu'une excitation mono-électronique est suffisante pour décrire la transition conduisant à l'état excité S_1^{FC} et que cette transition correspond à une excitation HOMO-LUMO.

III.5.3. Densité de spin

Nous avons représenté la distribution de la densité de spin des oligomères 8T et 20T dans leur état triplet T_1 (Figure II.23). Cette densité est répandue sur toute la chaîne de l'oligomère 8T avec, néanmoins, une localisation plus élevée sur les cycles centraux (ce qui corrobore les évolutions des différentes longueurs avec le nombre de cycle sur la Figure II.21).

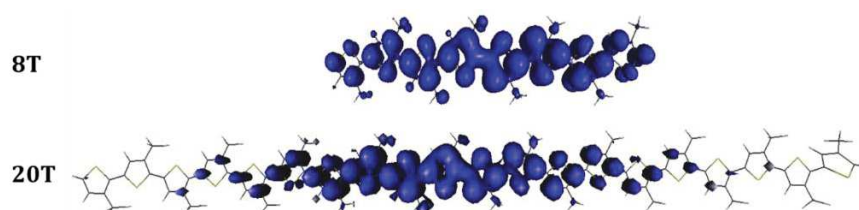


Figure II. 23 - Densité de spin des oligomères 8T et 20T.

De plus, nous observons que la densité de spin de l'oligomère 20T dans son état triplet est principalement localisée sur les huit cycles centraux. Du point de vue théorique, ce résultat valide le choix de l'oligomère 8T comme système modèle. Du point de vue expérimental, ce résultat suggère qu'il n'y a pas de réel avantage à utiliser des chaînes plus longues.

III.6. Conclusion sur les oligomères du P3HT

A l'issue de cette première étude sur les oligomères de différentes longueurs de chaîne de rr-P3HT, nous pouvons tirer plusieurs conclusions :

- les fréquences vibrationnelles (spectres IR et Raman) sont indépendantes de la longueur de la chaîne contrairement aux intensités,
- L'assignation des bandes des spectres expérimentaux IR ou Raman, requière un certains nombres de précautions du fait de l'existence de modes collectifs, c'est-à-dire couplant plusieurs modes de vibration, au sein des polymères π -conjugués,
- Les spectres d'absorption et d'émission résolus en vibration simulés montrent une convergence au bout de 20 unités due à la délocalisation du système π , ce qui est bien en accord avec la littérature,
- l'analyse des facteurs Huang-Rhys des oligomères et l'adéquation parfaite entre la progression vibronique des spectres simulés d'oligomères et des données CMS obtenues à partir de films de rr-P3HT [19] semblent montrer que la contribution des oligomères à l'absorption des films est importante,
- l'étude des états excités montre que l'excitation est localisée sur des distances ce l'ordre de 8 unités thiophènes.

Cependant, l'obtention d'un spectre d'absorption expérimental plus large par rapport à celui des oligomères, nous pousse à étudier les propriétés optoélectroniques de structures plus complexes pouvant modéliser un état d'agrégation.

IV. Etude des propriétés optoélectroniques du P3HT : les bi-oligomères

Afin de modéliser les oligomères en interaction, nous avons choisi de simuler un dimère (2 chaînes) de l'oligomère 8T. La taille de ce système est un bon compromis entre : (i) un système suffisamment grand pour modéliser les effets de l'agrégation et (ii) une taille raisonnable pour effectuer des calculs dans des conditions comparables à celles des oligomères. Dans cette partie, nous détaillons les résultats obtenus sur deux conformations susceptibles de représenter un agrégat de deux chaînes de rr-P3HT.

IV.1. Bi-oligomères : géométries

La première difficulté réside dans le choix des géométries parmi toutes les possibilités. Nous avons étudié deux cas : une conformation inversée notée, IC, et une conformation décalée, notée SC, qui sont représentées sur les Figures II.24a et b respectivement.

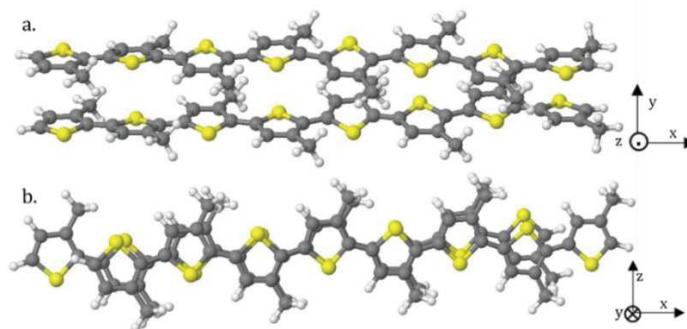


Figure II. 24 - Modélisation des deux conformations de bi-oligomères a) IC et b) SC.

Ces deux géométries ont été entièrement optimisées et leur minimum vérifié par une analyse vibrationnelle. Des cas similaires ont déjà été étudiés par Spano *et al.* [42] en utilisant une approche théorique basée sur l'utilisation d'hamiltoniens effectifs et un modèle excitonique, alors que nous utilisons une approche super-moléculaire [39].

Le système IC peut être vu comme deux plans parallèles, chaque plan formé par les cycles d'une chaîne de 8T, adoptant une symétrie "C₂" avec des cycles inversés parfaitement superposés. Le système SC montre un décalage de quasiment un cycle thiophène entre les deux chaînes. Nous avons vérifié les longueurs de liaison et, dans les deux cas, il apparaît que la dimérisation n'a aucun effet sur la géométrie de chaque unité 8T. Les distances évoluent exactement de la même manière que l'oligomère 8T. Les distances inter plan, après une optimisation de géométrie, sont de 3,5 Å. Cette valeur très similaire à celle mentionnée dans la littérature dans différentes conditions (3,8 Å dans le cas des nanofils unidimensionnels [71], 3,9 Å dans un monocristal [73], 3,5 Å dans les études numériques des oligo-azométhines [79]).

Nous avons déterminé les énergies de liaison de ces deux systèmes par deux méthodes dont les fondements théoriques sont très différents (la méthode semi-classique de Grimme [80] et la méthode DFT-NL [81], [82]) et nous obtenons des valeurs très proches d'environ -57 kcal.mol⁻¹ dues principalement aux forces de Van der Waals.

Nous nous intéressons, par la suite, aux spectres vibrationnels des deux bi-oligomères.

IV.2. Effet de la dimérisation sur les vibrations

Les spectres IR et Raman des trois systèmes, 8T, IC et SC sont représentés sur la Figure II.25.

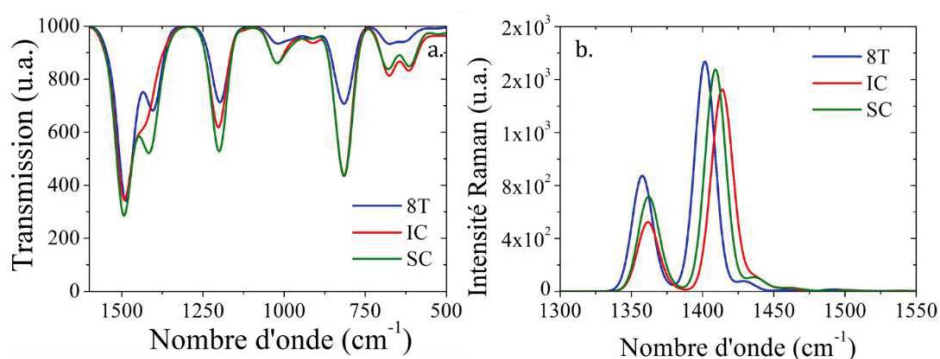


Figure II. 25 - Comparaison de spectres théoriques a) Infrarouge et b) Raman obtenus pour les systèmes 8T, IC et SC.

Concernant les spectres IR, nous remarquons que :

- la dimérisation n'a aucun effet sur la position des pics (pas de décalage en fréquence),
- les largeurs à mi-hauteur (FWHM) sont toutes très similaires;
- les intensités se comportent de deux façons distinctes.

En considérant un mono-oligomère et son bi-oligomère non-interactif, un facteur deux entre les intensités des pics est attendu. C'est en effet ce que nous observons, à l'exception de la bande située à 1445cm⁻¹ correspondant au mode collectif \mathbf{A} . Nous pouvons conclure de cette partie que, d'une part, il n'y a pas de signature vibrationnelle particulière pour différencier les deux conformations étudiées et l'oligomère et, d'autre part, la non-proportionnalité pour le mode vibrationnel collectif indique qu'une modification de la forme du spectre d'absorption obtenu pour 8T est prévisible lors de la dimérisation.

La Figure II.25b montre les spectres Raman des deux conformations et du 8T. Dans la région entre 1350-1550 cm⁻¹, habituellement analysée par les expérimentateurs, là encore la seule différence observée, résultant de la dimérisation, concerne le mode collectif \mathbf{A} . Nous observons un petit décalage de 10 cm⁻¹ mais ni la forme ni la FWHM ne sont affectées. Cependant, la sensibilité de la spectroscopie Raman est si élevée que le décalage de 10 cm⁻¹ pourrait être utilisé pour caractériser les phénomènes d'agrégation comme le suggère l'étude menée par Nelson *et al.* [17]. Dans la suite de cette partie, nous nous concentrons sur l'analyse des orbitales moléculaires obtenues.

IV.3. Orbitales moléculaires et diagramme d'énergie

Dans le traitement traditionnel d'un bi-oligomère et en rappelant que dans le cas de l'oligomère 8T la bande d'absorption principale est due à la transition HOMO-LUMO, idéalement quatre orbitales devraient être considérées pour l'absorption des bi-oligomères de 8T. Ces quatre orbitales sont le résultat de la combinaison des deux orbitales frontières des deux oligomères 8T, elles sont montrées sur la Figure II.26. De plus, nous avons représentés les diagrammes des orbitales moléculaires et des états d'énergie correspondants pour les deux conformations sur la Figure II.27.

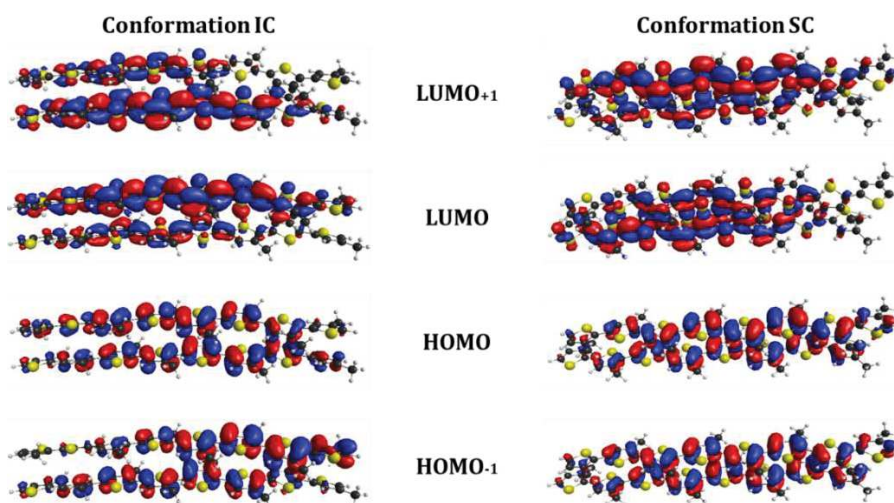


Figure II. 26 - Représentations des quatre orbitales moléculaires frontières des bi-oligomères IC et SC.

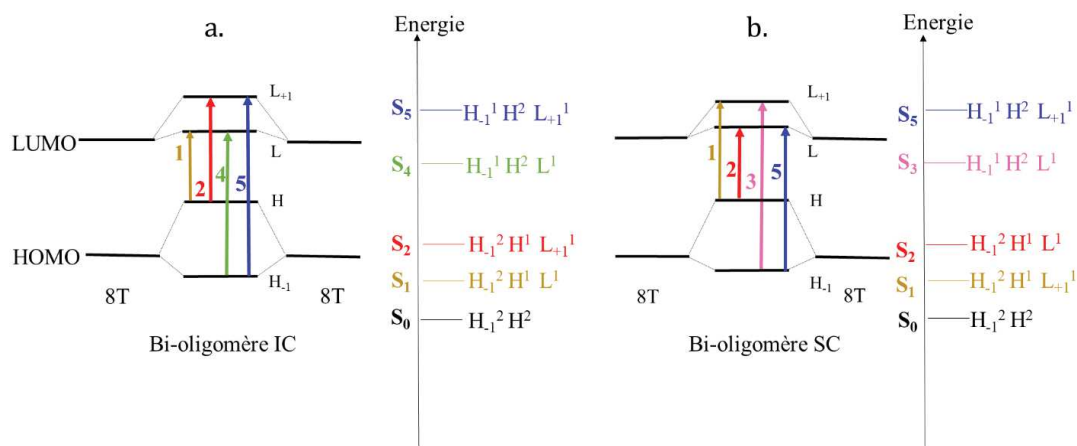


Figure II. 27 - Diagrammes orbitales et d'énergies des conformations a) IC et b) SC. Les flèches représentent les transitions associées aux états excités.

Les quatre orbitales moléculaires des systèmes IC et SC présentent des caractères très similaires. Les HOMO-1 (LUMO) montrent un léger caractère liant (anti-liant) dans la zone de recouvrement maximal entre les deux oligomères en raison de la superposition constructive des systèmes π . Pour les HOMO (LUMO+1), une superposition destructive des

systèmes π donne un caractère anti-liant et provoque une importante déstabilisation de ces orbitales.

Concernant les énergies des orbitales qui sont importantes pour le calcul des spectres par TD-DFT, la Figure II.27 montre que les interactions entre les oligomères sont assez importantes ce qui induit des écarts importants entre les HOMO et HOMO₋₁ des bi-oligomères. Dans le tableau II.5, nous avons rassemblé les énergies des différentes orbitales de chaque conformation, ainsi que leur stabilisation/ déstabilisation par rapport aux orbitales du 8T.

Tableau II. 5 - Energies des orbitales moléculaires formées suite à la dimérisation et leurs énergies de stabilisation (+) ou déstabilisation (-) par rapport aux énergies des orbitales frontières de l'oligomère 8T.

Energie des orbitales (eV)	IC	SC
HOMO₋₁	-5,37 +0,06	-5,38 +0,07
HOMO	-5,07 -0,24	-4,90 -0,41
LUMO	-1,56 -0,08	-1,54 -0,1
LUMO₊₁	-1,46 -0,19	-1,50 -0,14

Tous ces changements significatifs ont un impact sur les spectres d'absorption et au moins quatre états excités sont à considérer pour la description des excitations des modèles d'agrégats.

IV.4. Effet de la dimérisation sur le spectre d'absorption UV-visible

Dans cette partie, nous abordons l'effet de la dimérisation sur les spectres d'absorption des différentes conformations comparés à celui du monomère.

IV.4.1. Absorption verticale

La Figure II.28 et le Tableau II.6 rassemblent les résultats des calculs TD-DFT.

Il apparaît que les propriétés d'absorption des deux bi-oligomères sont différentes. Dans le spectre d'absorption du système IC, la bande, la plus intense, située à 2,39 eV, coïncide avec celle de l'oligomère 8T. Nous observons deux autres bandes d'absorption, de plus faibles en intensité, situées à 2,58 et 2,72 eV.

La situation est différente pour le bi-oligomère SC. Il présente deux bandes d'absorption d'intensités importantes à 2,25 et 2,71 eV, qui encadrent le pic d'absorption du 8T, la

première bande étant décalée vers bleu de 0,21 eV et la seconde décalée vers le rouge de 0,26 eV par rapport au 8T.

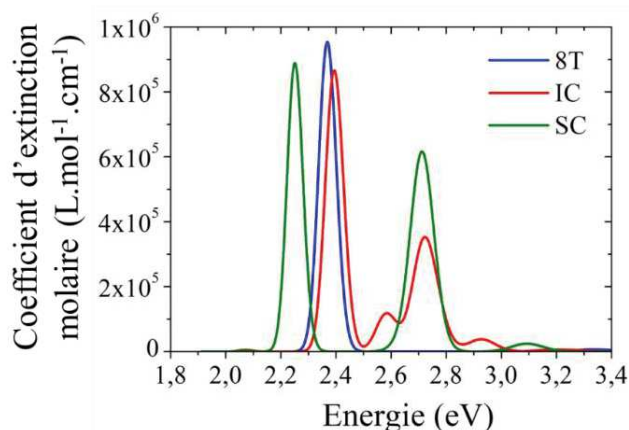


Figure II. 28 - Comparaison des coefficients d'extinction molaire des trois systèmes 8T, IC et SC.

Tableau II. 6 - Energies en eV des cinq premiers états excités singulets des bi-oligomères IC et SC et les forces d'oscillateur associées entre parenthèses.

Bi-oligomères	Etats excités et les énergies d'absorption (force d'oscillateur)				
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
IC	2,07 (0,015)	2,39 (3,892)	2,58 (0,609)	2,72 (1,767)	2,76 (0,219)
SC	2,07 (0,009)	2,25 (3,570)	2,59 (0,005)	2,64 (0,135)	2,71 (3,402)

Ainsi, nous observons deux bandes d'absorption principales pour chaque conformation, la plus intense étant très proche en énergie de la bande d'absorption du 8T et la seconde présentant un décalage vers les plus hautes énergies. Nous constatons, de plus, que ces bandes intenses centrées à 2,39 et 2,25 eV pour les conformations IC et SC respectivement, proviennent de l'état excité S₂ correspondant à une transition HOMO-LUMO₊₁ dans le cas du bi-oligomère IC et une transition HOMO-LUMO dans le cas de la conformation SC (cf. Figure II.27). Il est à noter qu'une cinquième orbitale moléculaire issue d'une combinaison en phase des LUMO₊₁ du 8T s'insère dans le diagramme orbitalaire « idéal » des bi-oligomères mais n'est pas représentée sur la Figure II.27. Dans les deux conformations, ces orbitales produisent un état qui a une force d'oscillateur non négligeable (l'état S₃ pour IC et l'état S₄ pour SC), et par conséquent, nous considérons que ces états peuvent jouer un rôle dans les propriétés optiques des bi-oligomères, en particulier dans la forme des spectres d'absorption.

IV.4.2. Effets des vibrations sur le spectre d'absorption total

Contrairement à l'oligomère 8T dont l'absorption est clairement issue de la transition S_0-S_1 , nous considérons ici les 5 premiers états de chaque bi-oligomère. Pour avoir l'allure du spectre d'absorption résolu en vibration, nous avons donc simulé les effets des vibrations sur les 5 premiers états électroniques excités singulets, comme illustré sur la Figure II.29. Lorsque les vibrations sont prises en compte, nous observons un élargissement des spectres d'absorption associés à chaque état excité. Les différentes bandes vibroniques des 5 états impliqués tendent à se chevaucher entraînant un élargissement global du spectre d'absorption pour chaque conformation.

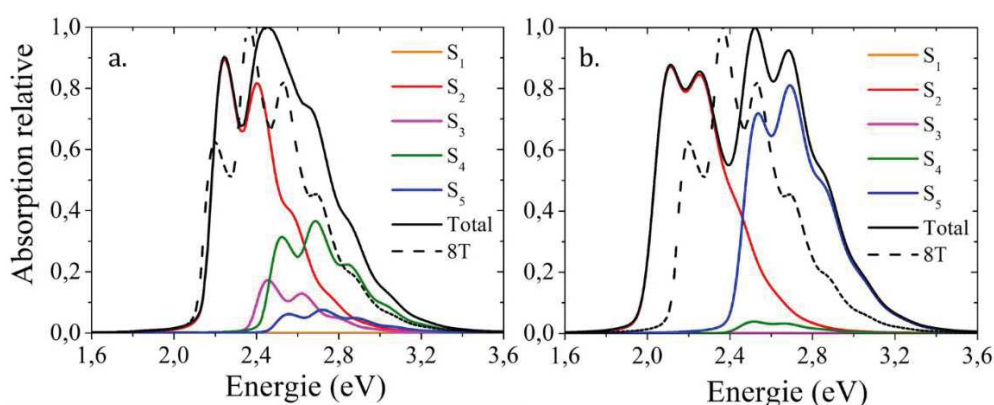


Figure II. 29 - Contributions des spectres d'absorption de chaque état excité au spectre total d'absorption de a) IC et b) SC.

Dans le cas de la conformation IC (Figure II.29a), la bande située à 2,2 eV de l'état S_2 a la même énergie que la première bande d'absorption de l'oligomère 8T, provenant de la transition 0-0 du mode \mathbf{A} . Pour la conformation SC (Figure II.29b), nous voyons que la deuxième bande de l'état S_2 , située à 2,3 eV concorde avec la première bande d'absorption de l'oligomère. Cette coïncidence montre que l'assignation de la première bande d'absorption (plus faible en énergie) à une signature d'agrégation, comme l'avait proposé Brown *et al.* [19] n'est donc pas suffisamment discriminante. En ce qui concerne la forme finale plus complexe des spectres d'absorption des bi-oligomères, il est maintenant évident qu'une analyse des spectres basée sur les facteurs traditionnels de Huang-Rhys est rendue difficile voire impossible. Par exemple, dans le cas de la conformation IC, la première bande de la courbe « Total » correspond à la bande de plus faible énergie de l'état S_2 ; la seconde bande correspond à la somme des contributions des états S_2 , S_3 et S_4 aux alentours de 2,4 eV, alors que la troisième bande du spectre total peut principalement être attribué à la deuxième bande d'énergie située à 2,7 eV de l'état S_4 .

Dans le cas du bi-oligomère SC, l'allure du spectre total ne correspond pas avec celle du spectre expérimental. L'arrangement présent dans SC ne semble pas pertinent pour décrire les propriétés d'absorption du rr-P3HT.

A partir de l'analyse des spectres d'absorption (Total) obtenus pour les bi-oligomères, il apparaît qu'à l'exception de la première bande, issus de l'absorption vers l'état S₂, tous les autres bandes correspondent à la superposition des états plus élevés en énergie, entraînant un élargissement jusqu'à 1 eV de la FWHM.

Le spectre d'absorption expérimental de la couche mince de rr-P3HT et le spectre simulé du système IC sont présentés sur la Figure II.30.

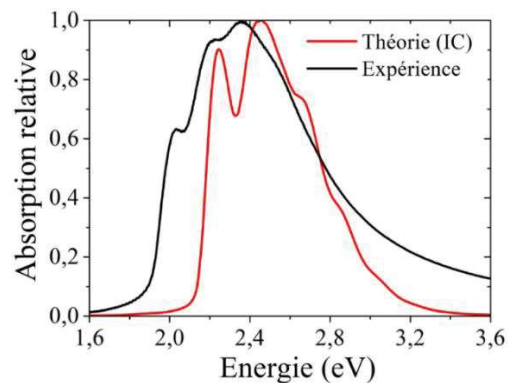


Figure II. 30 - Comparaison des spectres d'absorption expérimental et théorique résolu en vibration du bi-oligomère IC.

L'allure du spectre du bi-oligomère IC se rapproche de celle du spectre expérimental concernant la position des bandes. A partir de ces résultats, on peut dire que le spectre d'absorption expérimental obtenu sur le film mince résulte d'une combinaison de plusieurs processus :

- l'absorption de chaîne unique donnant la bonne forme de spectre en termes de structuration vibrationnelle vers les faibles énergies,
- la prise en compte de l'absorption vers 5 états excités expliquant l'élargissement du spectre.

IV.5. Effet de la dimérisation sur le spectre d'émission de fluorescence

La prédiction des propriétés d'émission est plus difficile à obtenir avec une grande précision que celle les propriétés d'absorption. En effet, lors de l'application du modèle IMDHO [73], des approximations diverses peuvent influencer la qualité des résultats. La première approximation consiste à supposer que les vibrations de l'état excité sont les

mêmes que celles de l'état fondamental. Ce n'est pas une approximation sévère ici du fait de la rigidité du système. Plus importante est l'hypothèse selon laquelle l'absorption se produit à un point de la surface d'énergie potentielle (*Potential Energy Surface, PES*) qui se trouve encore sur la partie harmonique du PES de l'état excité relaxé, ce qui implique que les moments de transition restent les mêmes.

IV.5.1. L'état singulet le plus bas S_1^*

Selon les règles de Kasha, l'état émissif est le plus bas. Le calcul des spectres d'absorption a montré que l'état singulet le plus bas, S_1^* , (ceci est vrai pour les deux bi-oligomères) ne montre aucune force d'oscillateur (cf. tableau II.4) et donc aucune émission de cet état ne devrait être attendue. Néanmoins, une fluorescence est observée. Pour résoudre cette observation paradoxale, nous avons réalisé une optimisation par TD-DFT des géométries des cinq états excités les plus bas et nous avons calculé les moments de transition sur les géométries relaxées. Pour les deux conformations, l'énergie de relaxation est de l'ordre de 0,14 eV. Dans l'ensemble, ces moments ne varient pas significativement lors de la relaxation sauf pour l'état le plus bas, S_1 . Le tableau II.5 montre l'évolution du moment de transition dans le repère (x, y, z) (cf. figure II.24) de l'état S_1 avant et après optimisation de géométrie ainsi que l'évolution de la force d'oscillateur associée et cela pour les deux conformations IC et SC.

Tableau II. 7 - Moment de transition et force d'oscillateur (en gras) pour chaque bi-oligomère avant et après optimisation de l'état S_1 .

<i>Conformations</i>	<i>Moment de transition dans le repère (x, y, z) et force d'oscillateur</i>	
	S_1^{FC}	S_1^*
IC	(-0,78 ; -0,013 ; -0,47) 0,015	(4,69 ; 0,03 ; 0,87) 1,23
SC	(-0,47 ; -0,008 ; 0,003) 0,009	(-4,95 ; 0,84 ; 1,35) 1,40

Après la relaxation de géométrie, la force d'oscillateur associée au premier état singulet de chaque conformation devient non négligeable ce qui induit la probabilité d'une émission spontanée. De plus, l'optimisation de la géométrie s'accompagne d'une énergie de relaxation d'environ 0,14 eV. Ainsi, la prise en compte de la variation du moment de transition lors de la relaxation a résolu l'écart apparent entre la fluorescence observée et l'état S_1^{FC} .

IV.5.2. Comparaison des spectres d'émission de fluorescence expérimental et théorique pour chaque conformation

Sur la Figure II.31, nous montrons la comparaison entre le spectre d'émission expérimental avec les spectres théoriques obtenus pour les deux conformations IC et SC.

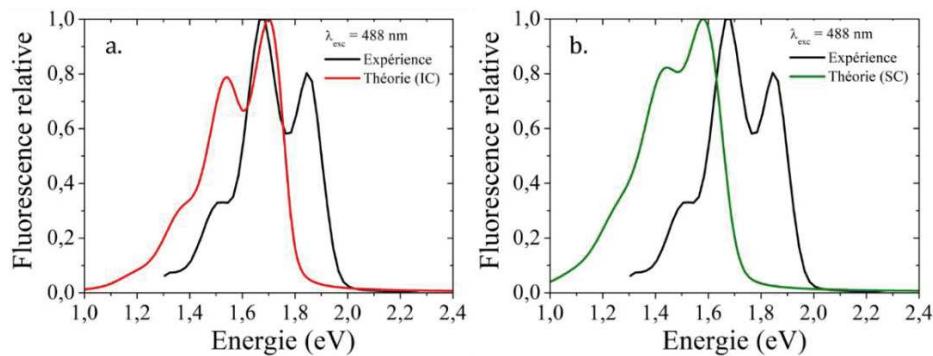


Figure II. 31 - Comparaison des spectres d'émission de fluorescence expérimental et théorique de a) IC et b) SC.

La forme des spectres théoriques est différente du spectre expérimental, nous n'observons pas le même rapport d'intensité entre les différentes bandes d'émission alors que les écarts entre deux bandes d'émission consécutives correspondent bien à l'espacement expérimental. Etant donné que nous supposons que le spectre d'absorption expérimentale résulterait de l'absorption d'un mélange d'oligomères (chaîne) et de bi-oligomères (agrégation), le spectre d'émission pourrait être issu de la fluorescence de ces deux formes.

L'examen des spectres d'émission simulés pour les différents oligomères nT, a montré que l'oligomère 12T, reproduit avec une excellente précision la position des bandes et la FWHM. Afin de se rapprocher de l'allure des spectres expérimentaux de fluorescence, nous avons déterminé les spectres de fluorescence résultant d'une combinaison (50/50) de deux émissions, une provenant du bi-oligomère (IC ou SC) et une provenant de l'oligomère (Figure II.32).

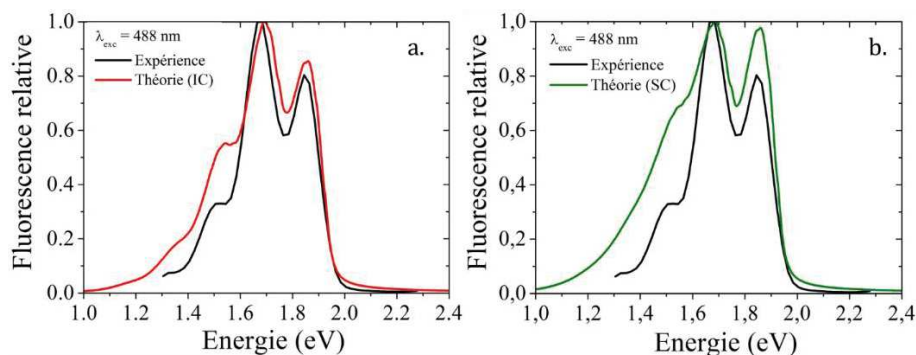


Figure II. 32 - Comparaison des spectres d'émission expérimental et théorique avec les contributions de 50:50 pour a) IC et 12T et b) SC et 12T.

Nous observons un meilleur accord théorie/expérience ce qui suggère que l'émission issue de la couche mince, peut être due à la contribution de plusieurs types d'espèces : une contribution venant d'oligomères (partie droite du spectre expérimental) et une contribution des bi-oligomères située vers les faibles énergies (partie gauche du spectre expérimental). Cela a été souligné par Ho *et al.* [83] dans le cas du poly (p-phénylènevinylène) (PPV). Brown *et al.* [19] avait déjà émis l'idée que le spectre d'émission soit composé d'une émission à molécule unique (intramoléculaire) ainsi que d'une émission agrégée (intermoléculaire). Dans la section qui suit, nous abordons le lien entre nos résultats et les discussions portant sur la nature des agrégats H et J.

IV.6. Lien avec les agrégats H et J

Dans le modèle de l'exciton et en suivant un raisonnement basé uniquement sur les orbitales moléculaires, nous pourrions a priori classer les conformations IC et SC dans la catégorie agrégats-H et agrégats-J respectivement. La Figure II.33 rappelle le diagramme orbitalaire des deux conformations.

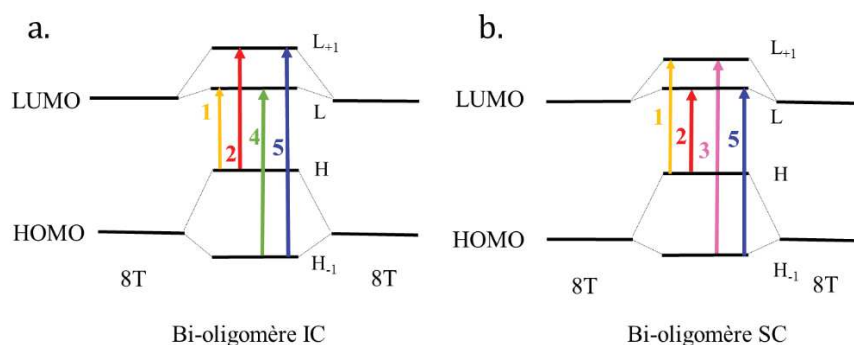


Figure II. 33 - Diagrammes orbitalaires des bi-oligomères a) IC et b) SC. Les flèches correspondent aux transitions électroniques.

Pour IC, l'état excité le plus bas, correspondant à la transition HOMO-LUMO, possède une force d'oscillateur négligeable (Tableau II.6) donc n'absorbe pas. La modélisation théorique des agrégats prédit que les agrégats H subissent une extinction complète de la fluorescence. Seuls les états excités S₂ et S₄ affichent des forces d'oscillateurs importantes. L'état S₂ est situé à une énergie similaire à celle de l'état S₁ du 8T (Figure II.28) et possède la même nature électronique : une transition qui entraîne le passage d'une structure aromatique vers une structure quinoïdale et ceci se produisant le long de chaque chaîne du IC. On pourrait le voir comme deux absorbeurs indépendants ou agrégats très faiblement couplés. L'état S₄, décalé vers le bleu par rapport à l'absorption de 8T (Figure II.28), montre un effet hypsochrome observé dans les agrégats H. De plus, l'étude des NTO

et de la différence de densité, non présentées ici (cf. annexe II), montre que cet état induit un transfert de charge inter-chaîne et donc des signatures spectrales de l'agrégation de type H.

Dans le cas du SC, la situation est un peu plus complexe. Deux transitions électroniques affichent de grandes forces d'oscillateur (Tableau II.6), S_2 et S_5 , impliquant une délocalisation intra-chaîne. L'absence d'interaction de transfert de charge inter-moléculaire (cf. annexe II) est en accord avec le type d'agrégats J, où les interactions intra-chaînes sont connues pour dominer les caractéristiques optiques. Le bi-oligomère SC peut être considéré comme deux 8T non-interactifs. Néanmoins, si nous regardons l'énergie de transition de S_2 et S_5 , le premier état montre un caractère bathochrome par rapport à la chaîne unique comme dans l'agrégat J, alors que le second montre un caractère hypsochrome comme dans l'agrégat H (Figure II.28).

Il faut néanmoins noter que, pour les deux conformations, les états les plus bas, S_1 , ont une force d'oscillateur négligeable, ce qui est une propriété des agrégats H. Cela amène à discuter sur les propriétés d'émission. Les calculs menés montrent que les deux conformations ont les caractéristiques des agrégats H avec un état S_1 non émissif, qui devient émissif après relaxation (S_1^*). Les deux conformations présentent un grand Stokes-shift avec des agrégats H (environ 0,7 eV).

IV.7. Conclusions bi-oligomères

L'étude des deux bi-oligomères, couplée à celle réalisée sur les oligomères de différentes longueurs ($n = 8-20$ unités), nous a permis de montrer que:

- les fréquences vibrationnelles (spectres IR et Raman) ne sont pas les mieux adaptées pour mettre en évidence les phénomènes d'agrégation. Néanmoins, nous avons mesuré un décalage de 10 cm^{-1} sur les spectres Raman lors de la dimérisation. Les intensités vibrationnelles quant à elles, sont très sensibles à la fois à la longueur de la chaîne et à la dimérisation, mais elles ne constituent une caractéristique fiable pour identifier l'agrégation car, dans un cadre expérimental, elles dépendent en grande partie des paramètres d'appareillage,
- les spectres d'absorption et d'émission résolus en vibration montrent que la structure vibronique des bandes doit être prise en compte si l'on veut discuter des effets d'agrégation. Dans le cas des bi-oligomères, il faut considérer au moins les cinq premiers états absorbants afin de modéliser correctement les spectres

d'absorption du film mince. De plus, les comparaisons entre les spectres d'absorption / de fluorescence simulés des oligomères avec les spectres expérimentaux permettent de conclure que les propriétés photophysiques du film mince proviennent à la fois de chaînes uniques de longueurs différentes et de structures agrégées,

- l'optimisation de l'état singulet excité S_1 pour chaque conformation conduit à une énergie de relaxation de 0,14 eV. Ce processus de relaxation est responsable de la création d'un état émetteur S_1^* allant à l'encontre du modèle historique prédisant que les agrégats H sont des espèces non-émissoives.

Avec cette étude approfondie sur le rr-P3HT, nous avons mis en place et validé un protocole de calcul décrivant les propriétés optoélectroniques des matériaux de type polymères semi-conducteurs et que nous allons pouvoir appliquer pour l'étude du PTB7 dans la partie qui suit.

V. PTB7 Etude théorique des propriétés structurales, vibrationnelles et optoélectroniques du PTB7

Le polymère PTB7 est beaucoup utilisé pour l'élaboration de cellules photovoltaïques et, associé au PC₇₀BM en particulier, permet d'atteindre des rendements de conversion dépassant les 7% [84]–[91]. Des OPD également à base de PTB7 sont reportées dans la littérature [92]–[94] et sont notamment employées pour des applications dans le domaine médical [95]. Ce polymère a été sélectionné, notamment pour ces propriétés d'absorption couvrant le spectre d'émission des micro-algues comme présenté sur la Figure II.34.

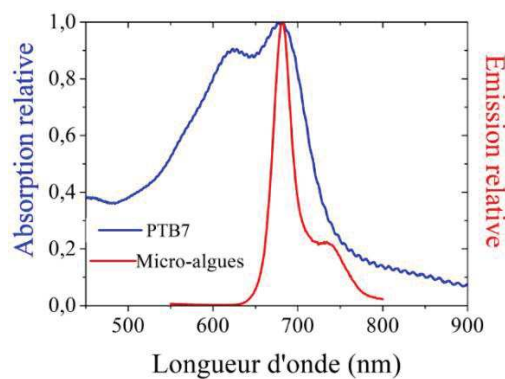


Figure II. 34 - Spectres relatifs de fluorescence de micro-algues et d'absorption du PTB7.

Ce polymère fait l'objet de peu d'études qu'elles soient théoriques [72], [96]–[100] ou expérimentales [96], [101]–[105]. Aucune d'entre elles ne reporte l'ensemble des propriétés électroniques et vibrationnelles du PTB7 à l'instar du P3HT, sur lequel nous avons publié nos résultats (annexe II). Suivant le protocole théorique établi, nous avons réalisés des calculs de géométries d'équilibre, de fréquences et d'états excités sur plusieurs longueurs de chaînes de PTB7, notées PTB7- n avec $n = 1$ à 8 unités. Etant donnée la taille des systèmes largement plus importants que ceux du rr-P3HT (le PTB7-1 modélisé comptant 42 atomes comparé au 1T (1-methylthiophène) comptant 12 atomes), nous avons atteint très rapidement les limites de calculs. Dans les sections qui suivent, nous détaillons les résultats de l'influence de la longueur de chaîne sur les propriétés vibrationnelles, d'absorption et de fluorescence.

V.1. Optimisation de géométries d'oligomères du PTB7

Nous avons représenté, sur la Figure II.35, le monomère modélisé du PTB7. Comme pour la modélisation des oligomères du P3HT, les chaînes éthyle-hexyles latérales ont été remplacées par des groupements méthyles pour diminuer les temps de calcul.

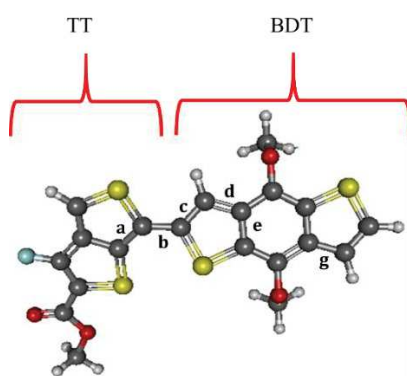


Figure II. 35 - Monomère du PTB7 modélisé.

Du fait de l'existence de deux sous unités, il est possible de représenter le monomère dans deux conformations différentes : la première est celle présentée sur la Figure II.35, les atomes de soufre, reliés chacun à un carbone de la liaison inter sous-unités (b), sont en position *-trans* par rapport à cette même liaison. La deuxième configuration consiste à les placer en position *-cis* (du même côté de la liaison b). Dans la littérature, nous pouvons déjà relevé cette différence, certains auteurs modélisent l'unité dans une conformation *-cis* [72], [96], [99] et tandis que d'autres utilisent la forme *-trans* [97], [100]. De plus, une troisième géométrie est possible à modéliser dès lors que nous rajoutons un second motif,

comme représenté sur la Figure II.36. En effet, cette fois, la différence de géométrie porte sur la position de la chaîne latérale des groupements TT par rapport à l'axe de la molécule. Les énergies de ces trois géométries d'oligomères PTB7-2 sont très proches, les longueurs de liaisons ainsi que les différents angles dièdres sont similaires. Nous avons choisi de construire les différents oligomères à partir de la géométrie 1, il faudra tout de même noter que plusieurs géométries existent et que, sur des systèmes plus longs, des différences pourraient être relevées.

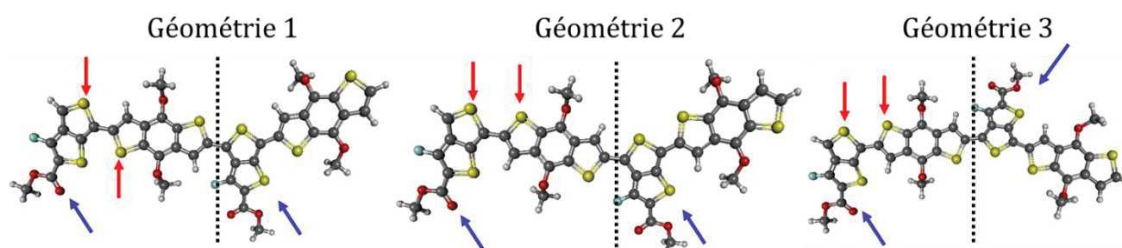


Figure II. 36 – Possibilités de géométrie pour un PTB7-2.

Les différentes longueurs de liaisons, représentées par les lettres de a à g sur la Figure II.35, restent constantes lorsque nous augmentons le nombre d'unités monomères. Ici encore, pour les différents oligomères étudiés, la longueur de la chaîne ne modifie pas la structure géométrique du squelette moléculaire après l'optimisation des géométries. De plus nos résultats sont en accord avec les longueurs de liaisons obtenues par un calcul DFT dans les travaux de Razzell-Hollis et al. [96]. Le tableau II.8 regroupe les valeurs des longueurs de liaison obtenues pour quatre oligomères modélisés ainsi que celles reportées par Razzell-Hollis *et al.* Le remplacement des chaînes éthyle-hexyle latérales par des groupes méthyle dans le monomère n'induit pas d'effets significatifs sur les longueurs des liaisons avec des variations de 0,01 Å.

Tableau II. 8 – Longueurs de liaisons des différents oligomères du PTB7 : ethylhexyl-PTB7, PTB7-2, PTB7-6 et de l'oligomère à 2 motifs obtenu par Razzell-Hollis et al. [96].

Longueurs de liaisons (Å)	Ethylhexyl-PTB7	PTB7-1	PTB7-2	PTB7-6	Razzell-Hollis et al. [96]
a	1,39	1,4	1,4	1,4	1,38
b	1,45	1,45	1,445	1,44	1,44
c	1,38	1,39	1,39	1,38	1,37
d	1,44	1,43	1,43	1,44	1,43
e	1,44	1,44	1,44	1,44	1,42
g	1,44	1,44	1,435	1,43	1,43

V.2. Spectroscopies vibrationnelles théoriques et expérimentales

Nous présentons, dans cette sous partie, les résultats de l'influence de la longueur de chaîne sur les spectres de vibration IR et Raman théoriques ainsi que leur comparaison avec les spectres expérimentaux.

V.2.1. Effet de la longueur de chaîne sur les spectres de vibrations IR et Raman

La Figure II.37 montre les évolutions des spectres IR et Raman calculés en fonction du nombre d'unités. Les fréquences pour les oligomères PTB7-7 et PBT7-8 n'ont pas pu être calculées du fait des ressources élevées de calculs nécessaires.

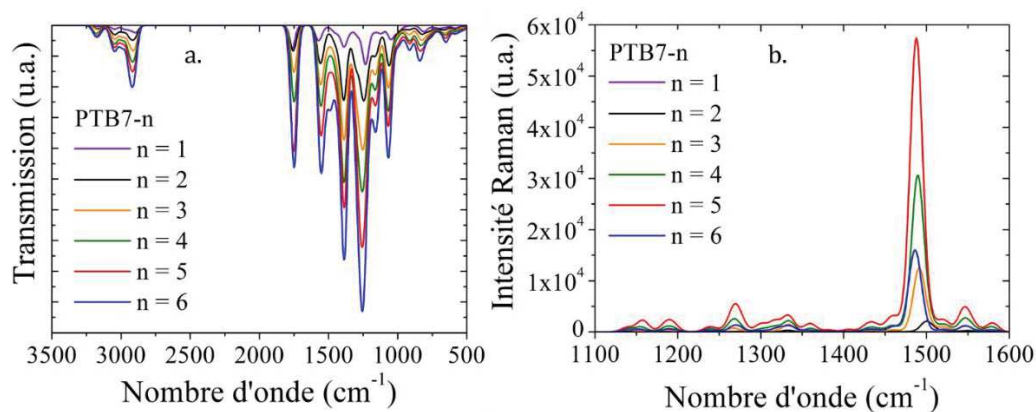


Figure II. 37 - Influence de la longueur de chaîne sur les spectres a) Infrarouge et b) Raman.

Les intensités des pics des spectres IR et Raman dépendent de n alors que leur position est très peu affectée par la longueur de la chaîne. Des précautions sont à prendre en ce qui concerne le spectre Raman, le pic intense autour de 1490 cm⁻¹ ne varie pas linéairement en intensité avec la longueur de la chaîne et présente un léger shift en nombre d'onde qui varie avec n, on passe de 1507 cm⁻¹ pour le PTB7-1 à 1486 cm⁻¹ pour le PTB7-6, soit un shift de 21 cm⁻¹.

V.2.2. Comparaison des spectres IR et Raman théorique et expérimental

Les fréquences IR et Raman expérimentales et calculées pour la structure PTB7-6 sont résumées dans le Tableau II.9. Les comparaisons des spectres IR et Raman expérimentaux et théoriques du PTB7-6 dans les régions 800-3200 cm⁻¹, avec un zoom des régions situées entre 800-1800 cm⁻¹, et entre 1100-1700 cm⁻¹ respectivement sont présentées sur les Figures II.38.a et b et Figure II.40.

Tableau II. 9 - Modes de vibrations actifs en spectroscopies IR et Raman.

Vibrations	IR (cm ⁻¹)		Raman (cm ⁻¹)	
	Théorie	Expérience	Théorie	Expérience
Elongation C-H aromatique (symétrique et antisymétrique) des cycles thiophène	3200-3100 (faible intensité)	3000-3150 (faible intensité)		
Elongation C-H méthyle (symétrique et antisymétrique)	2800-3100	2800-3000		
<i>Impuretés</i>		2300-2390		
Elongation de C=O du groupement ester	1680-1800	1680-1750		
Couplage élongations C-CF des TT + C-C des BDT	1553	1570	1579	1575
Couplage élongations C=C cycle thiophène de TT et C-C cycle benzénique de BDT			1546	1550
Couplage élongations C=C cycle thiophène de TT et C=C cycles thiophènes de BDT	1483	1465	1486	1492
Déformation CH ₃ méthyle			1434	1435
Elongations C-C cycles thiophène des sous-unités TT et BDT	1337-1408	1331-1415	1333	1317
“mode de vibration collectif” Elongations C-C entre TT et BDT + C-C cycle benzénique + C-COO de BDT + C-C liant les thiophènes du TT + déformation C-H cycles thiophène de BDT	1213 - 1300 Pic 1250	1218 - 1331 Pic 1267	1238-1270	1244
Déformations C-H des cycles thiophène et groupement CH ₃ (rotation) Des sous-unités BDT	1112-1200 Pic 1152	1126-1218 Pic 1160	1153	1144
Déformation angulaire C-CO-O des sous-unités TT	1063	1063		
Elongation C-S des sous-unités TT	843	837		

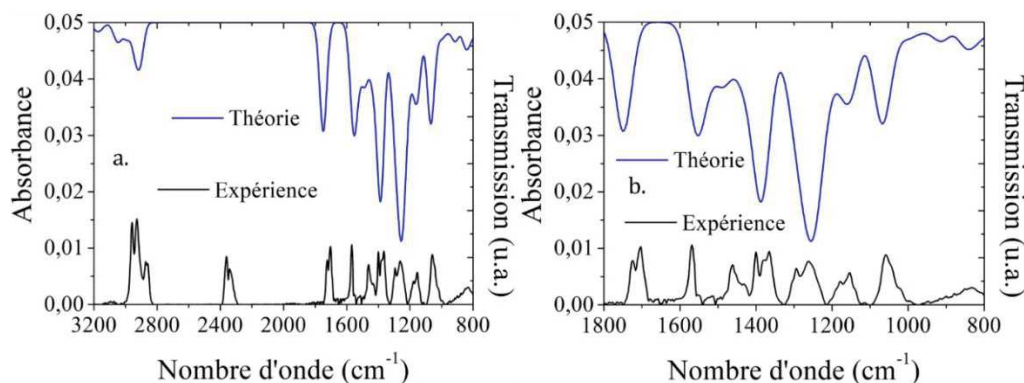


Figure II. 38 - Comparaison des spectres IR théorique et expérimental dans les régions a) 800 - 3200 cm^{-1} et b) 800-1800 cm^{-1} .

Plusieurs régions peuvent être identifiées sur les spectres IR des Figures II.38.a et b. Dans la région de 2800-3200 cm^{-1} , on identifie les modes de vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des liaisons C-H des groupements méthyle et C-H aromatiques.

Le pic centré à 2390 cm^{-1} sur le spectre expérimental n'est pas présent sur les spectres théoriques. Ce pic n'est pas non plus présent sur le spectre expérimental de Bhardwaj *et al.* [99]. Cette région correspond généralement au mode de vibration des liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$. N'étant pas présentes dans la structure du PTB7, ces liaisons peuvent provenir d'impuretés d'où la présence d'un pic qui est également observé sur le spectre IR du PTB7 par Biswas *et al.* [105].

Dans la région des faibles énergies, le mode de vibration d'élongation de la liaison C-S des sous-unités TT se situe à 843 cm^{-1} . Le pic à 1063 cm^{-1} correspond au mode de déformation de l'angle formé par les liaisons C-CO-O des sous-unités TT.

Dans la région 1100 à 1800 cm^{-1} , on peut identifier plusieurs modes correspondant à un type de vibration de liaisons ou des couplages de modes de vibrations. Le pic situé entre 1680 et 1800 cm^{-1} correspond au mode d'élongation des liaisons C=O des groupements ester portés par le TT. Le pic situé à 1553 cm^{-1} correspond au couplage des modes d'élongation des liaisons C-CF des TT et C-C des BDT. A 1483 cm^{-1} , on identifie le couplage des modes d'élongation des liaisons C=C des cycles thiophène du TT et C=C des cycles thiophènes du BDT. La région 1337- 1408 cm^{-1} correspond au mode d'élongation des liaisons C-C des cycles thiophène des sous-unités TT et BDT. Le large pic, couvrant la région 1213-1300 cm^{-1} et dont le maximum se situe à 1250 cm^{-1} , correspond au couplage des modes d'élongation des liaisons C-C entre TT et BDT, C-C des cycles benzéniques, C-COO des sous-unités BDT, C-C liant les thiophènes du TT, et des modes de déformation des liaisons C-H des cycles thiophène du BDT. On peut assigner ce pic à un "mode de

vibration collectif" illustré sur la Figure II.39. Enfin, le pic situé entre 1112-1200 cm^{-1} correspond au mode de déformation des liaisons C-H aromatiques des cycles thiophène et des groupements CH_3 (rotation) des sous-unités BDT.

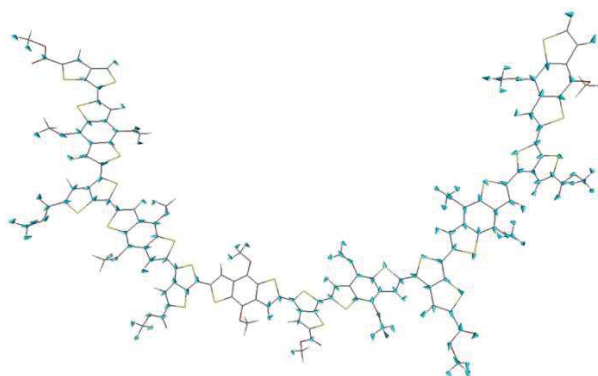


Figure II. 39 - Représentation du mode collectif identifié du PTB7-6.

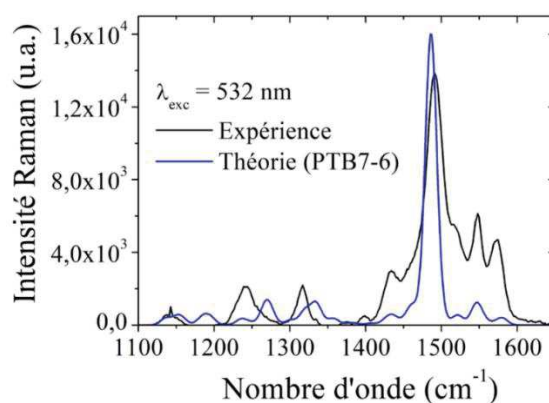


Figure II. 40 - Comparaison des spectres Raman expérimental et théorique.

Le spectre Raman théorique prédit avec une bonne précision le spectre expérimental à la fois en termes de positions de pic et d'intensités relatives. Le pic intense à 1486 cm^{-1} est principalement lié au couplage des modes d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des cycles thiophène du TT et $\text{C}=\text{C}$ des cycles thiophène du BDT. Vers les énergies plus élevées, on identifie deux pics à 1546 et 1579 cm^{-1} correspondant aux couplages des modes d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{C}$ des cycles thiophènes du TT et $\text{C}-\text{C}$ des cycles benzénique du BDT, et des modes d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{CF}$ des TT et $\text{C}-\text{C}$ des BDT respectivement. L'association des pics des spectres Raman aux modes de vibration est en accord avec celle faite par Razzel-Hollis *et al.* [96]. Le mode de déformation des CH_3 groupements méthyle apparaît à 1434 cm^{-1} et le mode d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{C}$ des cycles thiophène des sous-unités TT et BDT correspond au pic situé à 1333 cm^{-1} . Le mode collectif identifié au niveau du spectre IR correspond au pic situé dans la région située

entre 1238 et 1270 cm^{-1} . Enfin, le pic situé à 1153 cm^{-1} est associé au mode de déformation des liaisons C-H des cycles thiophène et groupement CH_3 (rotation) des sous-unités BDT.

V.3. Spectres optiques d'absorption et d'émission

Nous nous intéressons ici aux propriétés optiques d'absorption UV-visible des différents oligomères et d'un film de PTB7. On cherche à vérifier si les spectres expérimentaux sont reproduits avec une bonne précision par les spectres théoriques grâce au modèle développé. D'autre part, on cherche à identifier l'origine de la structure vibronique des spectres optiques.

V.3.1. Effet de la longueur de chaînes sur les spectres d'absorption UV-visible

V.3.1.1. Effet de la longueur des chaînes sur les spectres d'absorption

La Figure II.41 montre l'évolution des spectres d'absorption simulés des PTB7-n avec la longueur de chaîne.

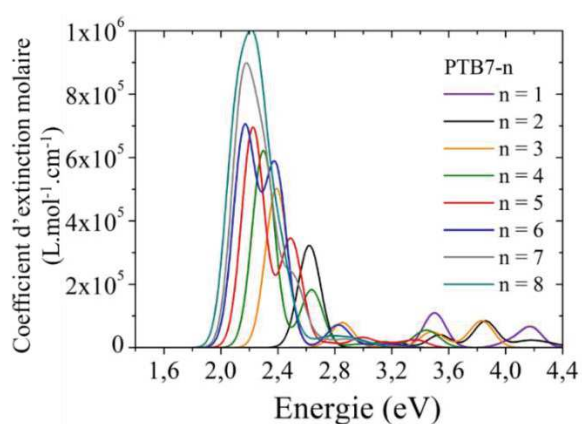


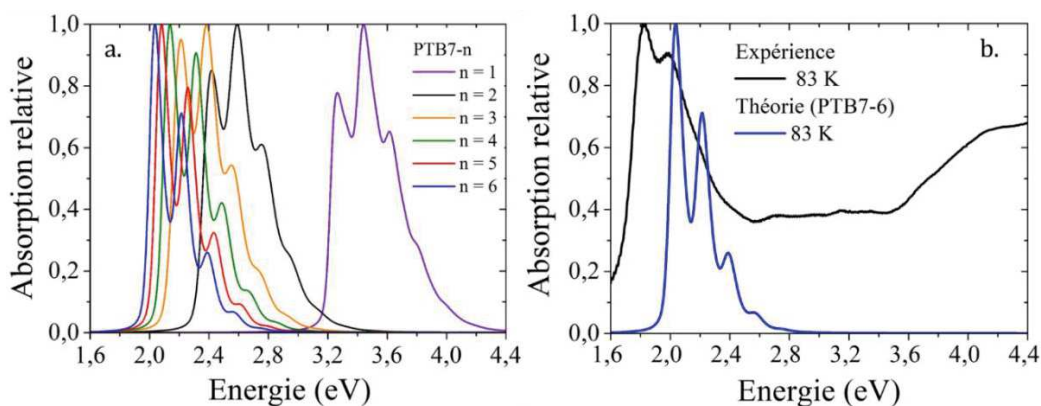
Figure II. 41 - Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de l'énergie pour chaque longueur de chaîne.

Comme pour le P3HT, les spectres d'absorption sont dominés par une forte transition $\pi-\pi^*$ dans la région du visible. Cette transition est de plus en plus décalée vers les faibles énergies avec l'augmentation du nombre d'unités.

Bhatta *et al.* [99] estime cette longueur à 12 unités correspondant à 147 Å, bien plus importante que celle du P3HT qui est d'environ 77 Å (20 unités). Les polymères conjugués ayant une longueur de conjugaison effective élevée ont la capacité de délocaliser les électrons sur une plus grande distance. Les orbitales frontières des oligomères PTB7-1, PTB7-2 et PTB7-4 sont présentées sur la Figure II.45.

V.3.1.2. Spectres d'absorption résolus en vibration (VRES)

La Figure II.42 présente les spectres d'absorption UV-visible résolus en vibration (VRES) obtenus grâce au protocole de calculs. Tout comme le P3HT, aucune étude sur le PTB7 ne va au-delà de la simulation de spectres d'absorption obtenus à partir des énergies d'excitation verticales.



Les spectres résolus en vibration des oligomères PTB7-7 et PTB7-8 n'ont pas pu être simulés du fait de la limitation des calculs de fréquences atteintes. Néanmoins, la Figure II.42a montre la même convergence que celle de la Figure II.41. Nous constatons que le pic de plus faible énergie augmente progressivement en intensité avec l'augmentation de la longueur de chaîne. La correspondance entre les spectres d'absorption UV-visible expérimentaux et simulés obtenus est peu satisfaisante (Figure II.42b). L'allure des courbes est similaire uniquement pour les faibles énergies et la position en énergie des pics diffère. Le spectre expérimental obtenu à 83 K est structuré avec un premier pic, le plus intense, à 1,8 eV et un second pic à 2,0 eV. Vers les énergies plus élevées, on observe de très larges bandes d'absorption de 2,5 à 4,4 eV. La largeur à mi-hauteur (FWHM) est plus importante dans le spectre expérimental, environ 0,55 eV, par rapport au spectre théorique (0,27 eV), ce qui peut suggérer, une nouvelle fois, qu'une chaîne isolée ne conduit pas au meilleur modèle. Cependant, on retrouve bien la structure vibronique avec le même écart entre les deux premiers pics d'environ 0,16 - 0,17 eV soit environ 1370 cm^{-1} que nous avons identifié comme étant le mode d'élongation des liaisons C-C des cycles thiophène des sous-unités TT et BDT.

V.3.2. Analyse de la structure vibronique des spectres d'absorption théoriques résolus en vibration

Le calcul des facteurs de Huang-Rhys est très utile pour identifier le ou les modes de vibration responsables de la structure vibrationnelle du spectre d'absorption du PTB7. Ces facteurs sont représentés sur la Figure II.43.

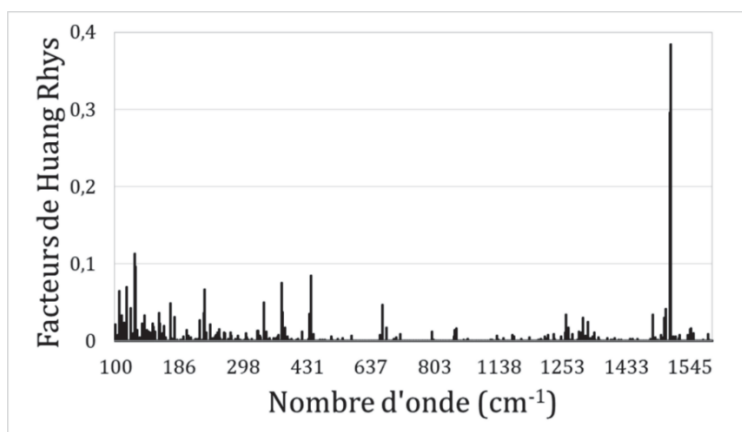


Figure II. 43 - Représentation des facteurs de Huang-Rhys et en insert le spectre d'absorption résolu en vibration du PTB7-6.

A la différence du P3HT, aucun facteur n'atteint une valeur proche de 1. Le facteur de Huang-Rhys le plus élevé obtenu est d'environ 0,4, ce qui explique la structure vibrationnelle du spectre théorique obtenu. La contribution la plus intense se situe à 1486 cm^{-1} et correspond au couplage des modes d'élongation des liaisons C=C des cycles thiophène du TT et C=C des cycles thiophènes du BDT. On observe un amas de faibles facteurs dans la région 1213-1300 cm^{-1} correspondant au mode de vibration collectif identifié précédemment. Ainsi les spectres d'absorption des oligomères seuls ne permettent pas de reproduire le spectre expérimental même si la limite de longueur de conjugaison n'est pas atteinte (12 unités à modéliser).

V.3.3. Spectre d'émission de fluorescence

Les spectres, expérimental et théorique, de photoluminescence de films minces du PTB7 et d'oligomères sont représentés sur la Figure II.44.

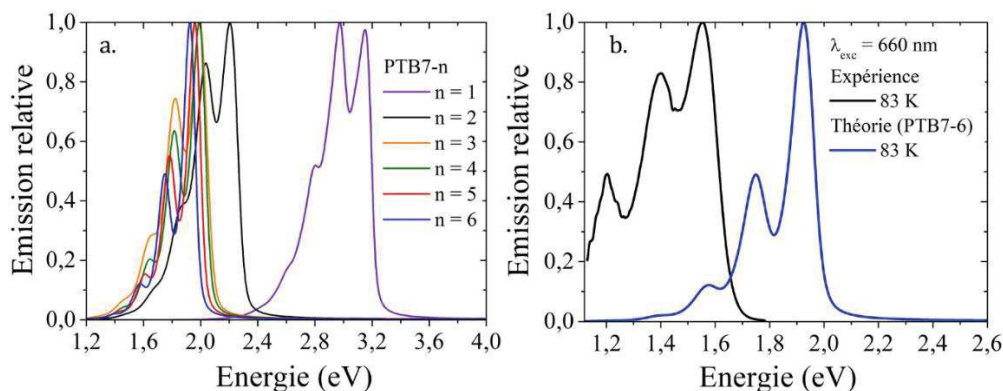


Figure II. 44 - Spectres d'émission relative de fluorescence a) de chaque oligomère et b) comparaison des spectres du PTB7-6 et du film de PTB7.

La simulation des spectres d'émission résolus en vibration des oligomères du PTB7 montre un décalage vers les faibles énergies avec la longueur de chaîne due à l'extension du système π . La Figure II.44b montre la comparaison entre les spectres d'émission du film mince de PTB7 et du PTB7-6 simulé. Les deux spectres sont en bon accord en ce qui concerne la forme et la FWHM malgré un écart de 0,35 eV entre les deux bandes de plus haute énergie. Ce décalage peut être attribué en partie à celui habituellement rencontré entre le film mince et l'émission d'une molécule unique [103] et en partie à la précision des méthodes théoriques.

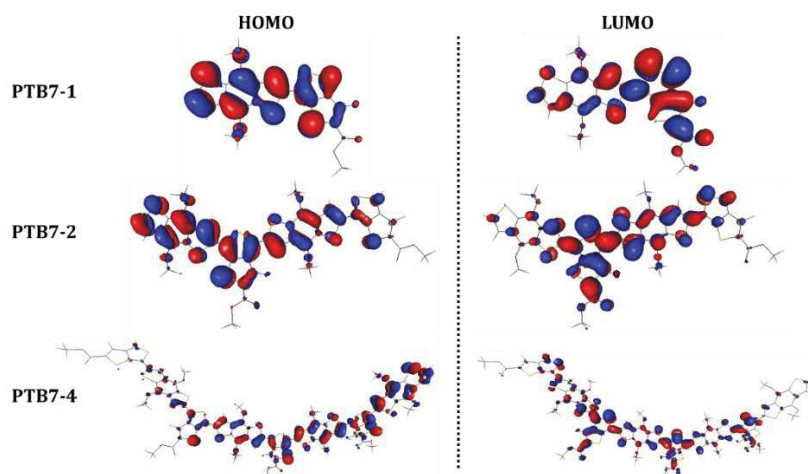


Figure II. 45 - Représentation des HOMO et LUMO des oligomères PTB7-1, PTB7-2 et PTB7-4.

On peut voir que les oligomères du PTB7 impliquent des délocalisations électroniques sur toute la longueur de la chaîne ce qui augmente la probabilité de dissociation des charges. Cela suggère que le PTB7 est un donneur d'électrons plus efficace que le P3HT pour les applications photovoltaïques et de photo-détection.

V.4. Conclusion sur le PTB7

Ainsi les calculs menés sur des oligomères du PTB7 permettent d'aboutir à des conclusions similaires à celles du P3HT en ce qui concerne les propriétés géométriques et les spectres vibrationnels. En effet Les longueurs de liaisons et les fréquences vibrationnelles (spectres IR et Raman) sont indépendantes de la longueur de la chaîne excepté pour le pic situé à 1486 cm^{-1} dans le spectre Raman. Le calcul des spectres d'absorption et d'émission résolus en vibration montre qu'il y a bien une convergence due à la délocalisation du système π , la limite de convergence étant estimée autour de 12 unités dans la littérature. L'analyse des facteurs Huang-Rhys mettent en évidence une structure vibrationnelle où le pic de plus petite énergie correspond au pic le plus intense. Le fait qu'on ne puisse pas reproduire parfaitement le spectre d'absorption expérimental incite à étudier des structures plus complexes en modélisant plusieurs chaînes superposées modélisant l'agrégation [100]. On peut donc voir que les études théoriques menées sur des structures de polymères semi-conducteurs permettent d'obtenir les propriétés géométriques, vibrationnelles et optiques de ces systèmes. En particulier, l'analyse des modes de vibration, qui classiquement attribue les pics des spectres vibrationnels à un type de liaison est réductrice. Les calculs théoriques permettent la mise en évidence de modes vibrationnels collectifs, c'est-à-dire de couplages de plusieurs modes de vibration qui permettent d'expliquer la structure vibrationnelle des spectres optiques.

Les calculs théoriques ont permis de déterminer les propriétés géométriques et les spectres vibrationnels et électroniques d'oligomères du PTB7, permettant de mieux comprendre l'origine du bon transport de charges au sein des chaînes. Les spectres IR et Raman ainsi que les spectres optiques d'absorption UV-visible et de photoluminescence sont reproduits avec une bonne précision. L'analyse des modes de vibration permet d'expliquer notamment l'origine de la structure vibrationnelle des spectres optiques. Les méthodes de calculs quantiques constituent ainsi un bon outil de prédiction des propriétés optoélectroniques de matériaux de type polymère.

VI. Bibliographie

- [1] J.-L. Rivail, *Eléments de Chimie quantique à l'usage des chimistes*, InterEditions / CNRS Editions. 1994.
- [2] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 6, p. 1049-1070, 1926.
- [3] M. Born et R. Oppenheimer, « On the quantum theory of molecules », in *World Scientific Series in 20th Century Chemistry*, vol. 8, WORLD SCIENTIFIC, p. 1-24, 2000.
- [4] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev. B*, vol. 136, n° 3B, p. 864-871, 1964.
- [5] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, 1965.
- [6] J. P. Perdew, « Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy », *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, n°1, p. 1-20, 2001.
- [7] T. Körzdörfer et J.-L. Brédas, « Organic Electronic Materials: Recent Advances in the DFT Description of the Ground and Excited States Using Tuned Range-Separated Hybrid Functionals », *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, n° 11, p. 3284-3291, 2014.
- [8] A. D. Becke, « A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories », *J. Chem. Phys.*, vol. 98, n° 2, p. 1372-1377, 1993.
- [9] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, et H. Krieg, « A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu », *J. Chem. Phys.*, vol. 132, n° 15, p. 154104, 2010.
- [10] S. Grimme, S. Ehrlich, et L. Goerigk, « Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory », *J. Comput. Chem.*, vol. 32, n° 7, p. 1456-1465, 2011.
- [11] S. Grimme, « Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction », *J. Comput. Chem.*, vol. 27, n° 15, p. 1787-1799, 2006.
- [12] F. Neese, « The ORCA program system: The ORCA program system », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, n° 1, p. 73-78, 2012.
- [13] Alex A. Granovsky, « Firefly version 8 ».
- [14] F. Weigend et R. Ahlrichs, « Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 18, p. 3297, 2005.
- [15] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, p. 3098-3100, 1988.
- [16] D. Khlaifia, C. P. Ewels, F. Massuyeau, M. Chemek, E. Faulques, J.-L. Duvail, et K. Alimi, « Unraveling the real structures of solution-based and surface-bound poly(3-hexylthiophene) (P3HT) oligomers: a combined theoretical and experimental study », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 61, p. 56174-56182, 2016.
- [17] W. C. Tsoi, D. T. James, J. S. Kim, P. G. Nicholson, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson, et J.-S. Kim, « The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT:PCBM Blend Thin Films », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 25, p. 9834-9843, 2011.
- [18] L. Brambilla, M. Tommasini, I. Botiz, K. Rahimi, J. O. Agumba, N. Stingelin, et G. Zerbi, « Regio-Regular Oligo and Poly(3-hexyl thiophene): Precise Structural Markers from the Vibrational Spectra of Oligomer Single Crystals. », *Macromolecules*, vol. 47, n° 19, p. 6730-6739, 2014.
- [19] P. J. Brown, D. S. Thomas, A. Köhler, J. S. Wilson, J.-S. Kim, C. M. Ramsdale, H. Sirringhaus, et R. H. Friend, « Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene) », *Phys. Rev. B*, vol. 67, n° 6, p. 064203, 2003.
- [20] M. de Jong, L. Seijo, A. Meijerink, et F. T. Rabouw, « Resolving the ambiguity in the relation between Stokes shift and Huang-Rhys parameter », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 26, p. 16959-16969, 2015.
- [21] R. L. Martin, « Natural transition orbitals », *J. Chem. Phys.*, vol. 118, n° 11, p. 4775-4777, 2003.

- [22] A. G. Dixon, R. Visvanathan, N. A. Clark, N. Stingelin, N. Kopidakis, et S. E. Shaheen, « Molecular weight dependence of carrier mobility and recombination rate in neat P3HT films », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 56, n° 1, p. 31-35, 2018.
- [23] D. Herrmann, S. Niesar, C. Scharsich, A. Köhler, M. Stutzmann, et E. Riedle, « Role of Structural Order and Excess Energy on Ultrafast Free Charge Generation in Hybrid Polythiophene/Si Photovoltaics Probed in Real Time by Near-Infrared Broadband Transient Absorption », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, n° 45, p. 18220-18233, 2011.
- [24] O. Ostroverkhova, « Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 116, n° 22, p. 13279-13412, 2016.
- [25] M. Kasha, « Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates », *Radiat. Res.*, vol. 20, n° 1, p. 55-71, 1963.
- [26] E. G. McRae et M. Kasha, « Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules », *J. Chem. Phys.*, vol. 28, n° 4, p. 721-722, 1958.
- [27] J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, et F. C. Spano, « Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, n° 20, p. 206406, 2007.
- [28] F. C. Spano, « Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 23, p. 234701, 2005.
- [29] F. C. Spano, « The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates », *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, n° 3, p. 429-439, 2010.
- [30] J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, et C. Silva, « Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, n° 16, p. 163306, 2009.
- [31] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, et P. Herwig, « Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers », vol. 401, p. 685-688, 1999.
- [32] P. J. Brown, H. Sirringhaus, M. Harrison, M. Shkunov, et R. H. Friend, « Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene) », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 12, p. 125204, 2001.
- [33] X. M. Jiang, R. Österbacka, C. P. An, et Z. Vally Vardeny, « Photoexcitations in Regio-regular and Regio-random Polythiophene Films », *Synth. Met.*, vol. 137, n° 1-3, p. 1465-1468, 2003.
- [34] J. Cornil, D. Beljonne, V. Parente, R. Lazzaroni, et J. L. Brédas, « Geometric and Electronic Structure and Optical Response of Oligo- and Polythiophenes: Relation to Their Use in Electro-optic and Photonic Devices », in *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, D. Fichou, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, p. 317-360, 1998.
- [35] R. A. J. Janssen, L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, et D. Moses, « Triplet-state photoexcitations of oligothiophene films and solutions », *J. Chem. Phys.*, vol. 101, n° 3, p. 1787-1798, 1994.
- [36] T. W. Kemper, T. Gennett, et R. E. Larsen, « Molecular Dynamics Simulation Study of Solvent and State of Charge Effects on Solid-Phase Structure and Counterion Binding in a Nitroxide Radical Containing Polymer Energy Storage Material », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, n° 45, p. 25639-25646, 2016.
- [37] M. Böckmann, T. Schemme, D. H. de Jong, C. Denz, A. Heuer, et N. L. Doltsinis, « Structure of P3HT crystals, thin films, and solutions by UV/Vis spectral analysis », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 43, p. 28616-28625, 2015.
- [38] J. Gierschner, Y.-S. Huang, B. Van Averbeke, J. Cornil, R. H. Friend, et D. Beljonne, « Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions », *J. Chem. Phys.*, vol. 130, n° 4, p. 044105, 2009.
- [39] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millié, et J. L. Brédas, « Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach », *J. Chem. Phys.*, vol. 112, n° 10, p. 4749-4758, 2000.
- [40] X. Leng, H. Yin, D. Liang, et Y. Ma, « Excitons and Davydov splitting in sexithiophene from first-principles many-body Green's function theory », *J. Chem. Phys.*, vol. 143, n° 11, p. 114501, 2015.

- [41] N. J. Hestand et F. C. Spano, « Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials », *Acc. Chem. Res.*, vol. 50, n° 2, p. 341-350, 2017.
- [42] H. Yamagata, C. M. Pochas, et F. C. Spano, « Designing J- and H-Aggregates through Wave Function Overlap Engineering: Applications to Poly(3-hexylthiophene) », *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, n° 49, p. 14494-14503, 2012.
- [43] S. A. Mewes, F. Plasser, A. Krylov, et A. Dreuw, « Benchmarking Excited-State Calculations Using Exciton Properties », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 14, n° 2, p. 710-725, 2018.
- [44] H. Sun et J. Autschbach, « Electronic Energy Gaps for π -Conjugated Oligomers and Polymers Calculated with Density Functional Theory », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, n° 3, p. 1035-1047, 2014.
- [45] R. B. Roseli, P. C. Tapping, et T. W. Kee, « Origin of the Excited-State Absorption Spectrum of Polythiophene », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, n° 13, p. 2806-2811, 2017.
- [46] D. Khlaifia, F. Massuyeau, C. P. Ewels, J.-L. Duvail, E. Faulques, et K. Alimi, « DFT Modeling of Novel Donor-Acceptor (D-A) Molecules Incorporating 3-hexylthiophene (3HT) for Bulk Heterojunction Solar Cells », *ChemistrySelect*, vol. 2, n° 31, p. 10082-10090, 2017.
- [47] X. Zhang, Z. Li, et G. Lu, « A non-self-consistent range-separated time-dependent density functional approach for large-scale simulations », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, n° 20, p. 205801, 2012.
- [48] H. Li, R. Nieman, A. J. A. Aquino, H. Lischka, et S. Tretiak, « Comparison of LC-TDDFT and ADC(2) Methods in Computations of Bright and Charge Transfer States in Stacked Oligothiophenes », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 10, n° 8, p. 3280-3289, 2014.
- [49] M. Sundberg, O. Inganäs, S. Stafström, G. Gustafsson, et B. Sjögren, « Optical absorption of poly(3-alkylthiophenes) at low temperatures », *Solid State Commun.*, vol. 71, n° 6, p. 435-439, 1989.
- [50] E. F. Oliveira et F. C. Lavarda, « Effect of the length of alkyl side chains in the electronic structure of conjugated polymers », *Mater. Res.*, vol. 17, n° 6, p. 1369-1374, 2014.
- [51] Y. Dai, C. Wei, et E. Blaisten-Barojas, « Density functional theory study of neutral and oxidized thiophene oligomers », *J. Chem. Phys.*, vol. 139, n° 18, p. 184905, 2013.
- [52] M. W. Wong, « Vibrational frequency prediction using density functional theory », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 256, n° 4-5, p. 391-399, 1996.
- [53] R. K. Singh, J. Kumar, R. Singh, R. Kant, S. Chand, et V. Kumar, « Micromorphology, photophysical and electrical properties of pristine and ferric chloride doped poly(3-hexylthiophene) films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 104, n° 2-3, p. 390-396, 2007.
- [54] G. Zerbi et C. Castiglioni, « understanding of vibrational spectra of polyconjugated molecules by means of the 'effective conjugation coordinate' », *Synth. Met.*, vol. 41, n° 43, p. 3407-3412, 1991.
- [55] S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes) », *Macromolecules*, vol. 20, n° 1, p. 212-215, 1987.
- [56] G. Louarn, M. Trznadel, J. P. Buisson, J. Laska, A. Pron, M. Lapkowski, et S. Lefrant, « Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes) », *J. Phys. Chem.*, vol. 100, n° 30, p. 12532-12539, 1996.
- [57] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, et J. VandeVondele, « cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems », *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 4, n° 1, p. 15-25, 2014.
- [58] V. Shrotriya, J. Ouyang, R. J. Tseng, G. Li, et Y. Yang, « Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene):methanofullerene blend thin films », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 411, n° 1-3, p. 138-143, 2005.
- [59] D. E. Motaung, G. F. Malgas, C. J. Arendse, S. E. Mavundla, et D. Knoesen, « Structural and photo-physical properties of spin-coated poly(3-hexylthiophene) thin films », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 116, n° 1, p. 279-283, 2009.
- [60] S. Suhai, « Structural and electronic properties of trans-polysilene (SiH)_x: Many-body perturbation theory versus density-functional methods », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 3, p. 1674-1677, 1995.

- [61] S. Millefiori, A. Alparone, et A. Millefiori, « Conformational properties of thiophene oligomers », *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 37, n° 4, p. 847-853, 2000.
- [62] H. Meier, « Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers », p. 6, 1997.
- [63] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, H. Nakanishi, et N. Sumi, « Synthetic studies of extraordinarily long oligothiophenes », *Synth. Met.*, vol. 133-134, p. 325-328, 2003.
- [64] H. Chosrovian, S. Rentsch, D. Grebner, D. U. Dahm, E. Birckner, et H. Naarmann, « Time-resolved fluorescence studies on thiophene oligomers in solution », *Synth. Met.*, vol. 60, n° 1, p. 23-26, 1993.
- [65] S. Hotta et K. Waragai, « Alkyl-substituted Oligothiophenes: Crystallographic and Spectroscopic Studies of Neutral and Doped Forms », *J MATER CHEM*, vol. 1, n°5, p. 835-852, 1991.
- [66] H. Nakanishi, N. Sumi, Y. Aso, et T. Otsubo, « Synthesis and Properties of the Longest Oligothiophenes: The Icosamer and Heptacosamer », *J. Org. Chem.*, vol. 63, n° 24, p. 8632-8633, 1998.
- [67] N. Sumi, H. Nakanishi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, et T. Otsubo, « Synthesis and Properties of a Series of the Longest Oligothiophenes up to the 48-mer », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 74, n° 5, p. 979-988, 2001.
- [68] T.-C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies », *Phys. Rev. B*, vol. 30, n° 2, p. 702-710, 1984.
- [69] M. Kobayashi, J. Chen, T.-C. Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, et F. Wudl, « Synthesis and properties of chemically coupled poly(thiophene) », *Synth. Met.*, vol. 9, n° 1, p. 77-86, 1984.
- [70] M. Oftadeh, M. Moshfegh, et H. Abdallah, « Optical Properties of Some Oligothiophene Derivatives: DFT Study », *Phys. Chem. Res.*, vol. 4, n° 1, p. 35-46, 2016.
- [71] K. Kaneto, Y. Kohno, et K. Yoshino, « Absorption spectra induced by photoexcitation and electrochemical doping in polythiophene », *Solid State Commun.*, vol. 51, n° 5, p. 267-269, 1984.
- [72] R. S. Bhatta et M. Tsighe, « Chain length and torsional dependence of exciton binding energies in P3HT and PTB7 conjugated polymers: A first-principles study », *Polymer*, vol. 55, n° 11, p. 2667-2672, 2014.
- [73] T. Petrenko et F. Neese, « Analysis and prediction of absorption band shapes, fluorescence band shapes, resonance Raman intensities, and excitation profiles using the time-dependent theory of electronic spectroscopy », *J. Chem. Phys.*, vol. 127, n° 16, p. 164319, 2007.
- [74] F. C. Spano et C. Silva, « H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 65, n° 1, p. 477-500, 2014.
- [75] C. E. Hoyer, S. Ghosh, D. G. Truhlar, et L. Gagliardi, « Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory Is as Accurate as CASPT2 for Electronic Excitation », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, n° 3, p. 586-591, 2016.
- [76] D. Beljonne, J. Cornil, R. H. Friend, R. A. J. Janssen, et J. L. Brédas, « Influence of Chain Length and Derivatization on the Lowest Singlet and Triplet States and Intersystem Crossing in Oligothiophenes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, n° 27, p. 6453-6461, 1996.
- [77] P. M. Zimmerman, C. B. Musgrave, et M. Head-Gordon, « A Correlated Electron View of Singlet Fission », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 6, p. 1339-1347, 2013.
- [78] M. B. Smith et J. Michl, « Singlet Fission », *Chem. Rev.*, vol. 110, n° 11, p. 6891-6936, 2010.
- [79] H. Sahu et A. N. Panda, « Computational investigation of charge injection and transport properties of a series of thiophene-pyrrole based oligo-azomethines », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 18, p. 8563, 2014.
- [80] J. R. Reimers, « A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, n° 20, p. 9103-9109, 2001.
- [81] Kun Huang et Avril Rhys, « Theory of light absorption and non-radiative transitions in jF-centres », p. 406-423, 1950.
- [82] O. A. Vydrov et T. Van Voorhis, « Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better », *J. Chem. Phys.*, vol. 133, n° 24, p. 244103, 2010.

- [83] P. K. H. Ho, J.-S. Kim, N. Tessler, et R. H. Friend, « Photoluminescence of poly(p-phenylenevinylene)-silica nanocomposites: Evidence for dual emission by Franck-Condon analysis », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, n° 6, p. 2709-2720, 2001.
- [84] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, et L. Yu, « For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 20, p. E135-E138, 2010.
- [85] S. B. Dkhil, D. Duché, M. Gaceur, A. K. Thakur, F. B. Aboura, L. Escoubas, J.-J. Simon, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Q. Bao, M. Fahlman, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, et J. Ackermann, « Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells », *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, n° 18, p. 1400805, 2014.
- [86] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, et Y. Cao, « Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure », *Nat. Photonics*, vol. 6, n° 9, p. 591-595, 2012.
- [87] H. Zhou, Y. Zhang, J. Seifert, S. D. Collins, C. Luo, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, et A. J. Heeger, « High-Efficiency Polymer Solar Cells Enhanced by Solvent Treatment », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 11, p. 1646-1652, 2013.
- [88] S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, et S.-A. Chen, « Fullerene Derivative-Doped Zinc Oxide Nanofilm as the Cathode of Inverted Polymer Solar Cells with Low-Bandgap Polymer (PTB7-Th) for High Performance », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 34, p. 4766-4771, 2013.
- [89] C. H. To, A. Ng, Q. Dong, A. B. Djurišić, J. A. Zapien, W. K. Chan, et C. Surya, « Effect of PTB7 Properties on the Performance of PTB7:PC71BM Solar Cells », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 24, p. 13198-13207, 2015.
- [90] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, et Y. Cao, « Simultaneous Enhancement of Open-Circuit Voltage, Short-Circuit Current Density, and Fill Factor in Polymer Solar Cells », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 40, p. 4636-4643, 2011.
- [91] L. Lu et L. Yu, « Understanding Low Bandgap Polymer PTB7 and Optimizing Polymer Solar Cells Based on It », *Adv. Mater.*, vol. 26, n° 26, p. 4413-4430, 2014.
- [92] M. Jahnel, M. Thomschke, S. Ullbrich, K. Fehse, J. D. An, H. Park, K. Leo, C. Im, et V. Kirchhoff, « On/off-ratio dependence of bulk hetero junction photodiodes and its impact on electro-optical properties », *Microelectron. Eng.*, vol. 152, p. 20-25, 2016.
- [93] Y.-R. Lin, J.-H. Chang, W.-L. Tsai, C.-H. Cho, et H.-W. Lin, « A high efficiency UV-vis organic photodetector by an invertedPTB7: PC71BM bulk heterojunction structure », présenté à 2015 IEEE sensors, South Korea, 2015, p. 1-3.
- [94] M. Jahnel, M. Thomschke, K. Fehse, U. Vogel, J. D. An, H. Park, K. Leo, et C. Im, « Integration of near infrared and visible organic photodiodes on a complementary metal-oxide-semiconductor compatible backplane », *Thin Solid Films*, vol. 592, p. 94-98, 2015.
- [95] C. M. Lochner, Y. Khan, A. Pierre, et A. C. Arias, « All-organic optoelectronic sensor for pulse oximetry », *Nat. Commun.*, vol. 5, n° 1, p. 1-7, 2014.
- [96] J. Razzell-Hollis, J. Wade, W. C. Tsoi, Y. Soon, J. Durrant, et J.-S. Kim, « Photochemical stability of high efficiency PTB7:PC70BM solar cell blends », *J Mater Chem A*, vol. 2, n° 47, p. 20189-20195, 2014.
- [97] L.-H. Li, O. Y. Kontsevoi, et A. J. Freeman, « Electronic and optical excitations of the PTB7 crystal: First-principles GW-BSE calculations », *Phys. Rev. B*, vol. 90, n° 19, p. 195203, 2014.
- [98] J. Niklas, K. L. Mardis, B. P. Banks, G. M. Grooms, A. Sperlich, V. Dyakonov, S. Beaupré, M. Leclerc, T. Xu, L. Yu, et O. G. Poluektov, « Highly-Efficient Charge Separation and Polaron Delocalization in Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunctions: A Comparative Multi-Frequency EPR & DFT Study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 24, p. 9562, 2013.
- [99] R. S. Bhatta, D. S. Perry, et M. Tsige, « Nanostructures and Electronic Properties of a High-Efficiency Electron-Donating Polymer », *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, n° 47, p. 12628-12634, 2013.
- [100] J. C. Roldao, E. F. Oliveira, et F. C. Lavarda, « Electronic structure of polythieno[3,4-b]-thiophene-co-benzodithiophene (PTB7) derivatives for organic solar cell applications », *Org. Electron.*, vol. 33, p. 246-252, 2016.

- [101] S. Baniya, S. R. Vardeny, E. Lafalce, N. Peygambarian, et Z. V. Vardeny, « Amplitude-Mode Spectroscopy of Charge Excitations in PTB7 π -Conjugated Donor-Acceptor Copolymer for Photovoltaic Applications », *Phys. Rev. Appl.*, vol. 7, n° 6, p. 064031, 2017.
- [102] R. K. Bhardwaj, V. Bharti, A. Sharma, D. Mohanty, V. Agrawal, N. Vats, G. D. Sharma, N. Chaudhary, S. Jain, J. Gaur, K. Banerjee, et S. Chand, « Green Approach for in-situ Growth of CdS Nanorods in Low Band Gap Polymer Network for Hybrid Solar Cell Applications », *Adv. Nanoparticles*, vol. 03, n° 3, p. 106-113, 2014.
- [103] F. Bencheikh, D. Duché, C. M. Ruiz, J.-J. Simon, et L. Escoubas, « Study of Optical Properties and Molecular Aggregation of Conjugated Low Band Gap Copolymers: PTB7 and PTB7-Th », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 43, p. 24643-24648, 2015.
- [104] M. Gerhard, A. P. Arndt, I. A. Howard, A. Rahimi-Iman, U. Lemmer, et M. Koch, « Temperature- and Energy-Dependent Separation of Charge-Transfer States in PTB7-Based Organic Solar Cells », *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, n° 51, p. 28309-28318, 2015.
- [105] S. Shah, R. Biswas, T. Koschny, et V. Dalal, « Unusual infrared absorption increases in photo-degraded organic films », *Nanoscale*, vol. 9, n° 25, p. 8665-8673, 2017.

CHAPITRE III :
ELABORATION ET
OPTIMISATION DES
PHOTODIODES A BASE DE
PTB7

Table des matières du chapitre III

I.Elaboration des photodiodes.....	112
I.1. Eléments d'optimisation des OPD.....	112
I.1.1. Morphologie de la couche active.....	112
I.1.1.1. Le matériau accepteur.....	113
I.1.1.2. Le ratio D : A.....	113
I.1.1.3. Un point sur les solvants et additifs : impact sur la couche active	114
I.1.1.4. L'épaisseur du film de la couche active	116
I.1.2. Les couches d'interface utilisées.....	118
I.1.2.1. Le PEDOT:PSS.....	118
I.1.2.2. Le ZnO et le Liq.....	119
I.1.3. Tailles des surfaces actives.....	119
I.2. De la préparation des substrats aux composants.....	120
I.2.1. Préparation des substrats de verre couvert d'ITO pour la réalisation des composants	120
I.2.1.1. Procédé de photolithographie	120
I.2.1.2. Procédé de gravure chimique	122
I.2.2. Nettoyage des substrats et préparation de la solution de couche active.....	122
I.2.3. Dépôt des films minces	123
I.2.3.3. Dépôt en phase liquide : spin-coating.....	123
I.2.3.4. Dépôt par évaporation sous vide.....	124
II.Caractérisations des photodiodes élaborées.....	125
II.1. Influence du matériau A et du ratio D:A sur les propriétés d'absorption et optoélectroniques.....	125
II.1.1. Effet du matériau accepteur.....	125
II.1.2. Effet du ratio D:A	127
II.2. Influence de l'épaisseur de la couche active.....	131
II.3. Impact de différentes couches d'interfaces sur les propriétés optoélectroniques des OPD	133
II.3.1. Cas du PEDOT:PSS.....	133
II.3.2. Impact des couches de Liq et de PEDOT:PSS sur les courbes J-V.....	136
II.3.3. Cas du ZnO.....	138
II.4. Taille de la surface active et choix du composant final	140
II.4.1. Influence de la taille des surface actives sur les figures de mérite.....	140
II.5. Positionnement de la photodiode optimisée par rapport à l'état de l'art.....	142
III.Conclusions du chapitre III.....	143
IV.Bibliographie.....	145

Dans ces travaux de thèse, nous avons choisi de fabriquer des OPD d'architecture directe avec un empilement ITO/BHJ/Al, l'ITO et l'aluminium constituant l'anode et la cathode respectivement. Nous rappelons que l'objectif est de détecter le signal de fluorescence des micro-algues dont le maximum est situé à 680 nm (Figure II.34). Nous cherchons donc à élaborer des composants ayant un faible courant d'obscurité, une grande sensibilité à 680 nm et, par conséquent, un EQE et une détectivité élevés à cette longueur d'onde. Dans ce chapitre, nous détaillons le choix des éléments d'optimisation ainsi que les étapes de fabrication de notre composant en salle blanche, depuis la préparation des substrats d'ITO, jusqu'à l'obtention des OPD. Nous présentons, ensuite, les résultats des caractérisations optoélectroniques de nos composants et nous comparons leurs performances à celles d'OPD réalisées dans la littérature.

I. Elaboration des photodiodes

Afin d'optimiser nos composants, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur leurs propriétés optoélectroniques : (i) la nature du matériau accepteur, (ii) le ratio D:A utilisé, (iii) l'épaisseur du film de couche active et (iv) l'insertion de couches d'interface. De plus, pour adapter notre OPD à la géométrie et aux dimensions du dispositif de détection (détaillé dans le chapitre IV), nous avons également étudié l'impact de la taille de différentes surfaces actives (v). Nous détaillons chaque élément d'optimisation, de (i) à (v), dans les paragraphes qui suivent.

I.1. Eléments d'optimisation des OPD

I.1.1. Morphologie de la couche active

Nous pouvons regrouper les trois premiers points i, ii et iii dans une thématique commune qui concerne l'optimisation de la morphologie de la couche active. Elle se fait de façon empirique car il est difficile de caractériser directement la taille moyenne des domaines et leur homogénéité dans la couche. Néanmoins, des études approfondies ont été menées pour comprendre la morphologie de films à base de PTB7:fullerène et interpréter l'organisation des domaines de chaque matériau [1]–[4]. Nous nous sommes intéressés à trois éléments d'optimisation de la morphologie qui sont : la nature du matériau accepteur, le ratio D:A et l'épaisseur de la couche active. Néanmoins, notons qu'il existe

d'autres paramètres pouvant influencer la morphologie tels que le solvant utilisé ou la réalisation de recuits par exemple.

1.1.1.1. Le matériau accepteur

Nous rappelons que le matériau polymère PTB7 est utilisé en tant que semi-conducteur organique donneur d'électrons du fait de ses propriétés d'absorption couvrant le spectre d'émission des micro-algues (chapitre II Figure II.34). Les OPD et OPV à base de PTB7 sont généralement élaborées avec les dérivés de fullerène PC₆₀BM et PC₇₀BM en tant que matériaux accepteur [5]–[13]. Les spectres d'absorption obtenus sur les films des deux matériaux accepteurs et de PTB7 que nous avons réalisés en salle blanche sont présentés sur la Figure III.1.

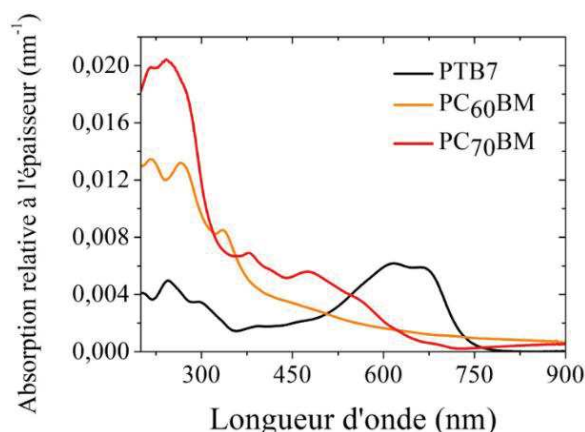


Figure III. 1 - Spectres d'absorption normalisés par rapport à l'épaisseur des films de PTB7, PC₆₀BM et PC₇₀BM.

Le PC₇₀BM possède un spectre d'absorption plus étendu dans le visible que celui du PC₆₀BM (absorbance plus élevée entre 400 et 600 nm). L'intérêt d'utiliser le PC₇₀BM associé au PTB7, en particulier pour les OPV, est d'obtenir des composants de plus large bande de détection. Il est montré dans la littérature que les deux dérivés de fullerène, bien qu'ils soient très similaires, n'ont pas la même miscibilité avec le PTB7, ce qui influe sur la morphologie de la couche active [14], [15]. Etant donné que les performances des composants sont intimement liées à la morphologie, il nous a paru intéressant de comparer les propriétés électriques d'OPD élaborées à partir ces deux matériaux accepteurs.

1.1.1.2. Le ratio D:A

La morphologie de la couche active, liée à l'organisation intime entre le PTB7 et le fullerène à l'échelle nanométrique, est également impactée par le ratio D:A. Ce ratio est

généralement optimisé de façon empirique pour chaque couple polymère/fullerène en choisissant simplement celui donnant les meilleures performances des photodiodes. D'après la littérature, le ratio optimal associé au mélange PTB7:PC₇₀BM est 1:1,5 [5], [8], [12]. Guerrero *et al.* [12] ont reporté, pour des composants réalisés à partir de PTB7:PC₇₀BM en proportion 1:1,5, des densités de courant d'obscurité de l'ordre de 10⁻³ mA.cm⁻². Toutefois, des densités de courant d'obscurité comparables sont obtenues avec des OPV élaborées à partir de PTB7:PC₆₀BM en proportion 1:1 et 1:3. Nous avons choisi d'étudier, pour le mélange PTB7:PC₆₀BM, les ratios 1:1,5 et 1:1 car ils sont les plus utilisés. De plus, nous avons vu, d'après les Figure II.34 et III.1, que le PTB7 est le matériau qui absorbera en grande majorité la fluorescence algale à 680 nm. Nous avons donc choisi d'étudier le ratio 1,5:1. Mettre le polymère en excès par rapport au fullerène peut grandement modifier la morphologie de la couche active et par conséquent impacter les performances des OPD. Ce type de ratio associé au PTB7 est très peu étudié. Une publication de Pranculis *et al.* [16] montre les faibles performances d'extraction des charges d'un mélange à base de PTB7:PC₇₀BM (90 :10) pour les applications d'OPV. C'est probablement pour cette raison que les ratios mettant en excès le PTB7 ne sont quasiment pas étudiés dans la littérature des OPD à notre connaissance.

1.1.1.3. Un point sur les solvants et additifs : impact sur la couche active

Le solvant utilisé pour la mise en solution du mélange polymère/fullerène joue un rôle important dans la formation du film de la couche active. En effet, l'arrangement du réseau interpénétré entre donneur et accepteur se produit au cours de l'évaporation du solvant, une fois la solution D:A déposée sur le substrat. Dans la littérature, l'utilisation du chlorobenzène (CB) ou du dichlorobenzène (DCB), en tant que solvants organiques donnent de meilleurs résultats en termes de morphologie. Au sein des films minces réalisés à partir du mélange donneur/accepteur, les dérivés de fullerène tendent à s'agréger (Figure III.2a) au lieu de former des chemins de percolation dans la couche active ce qui réduit l'efficacité de dissociation des excitons.

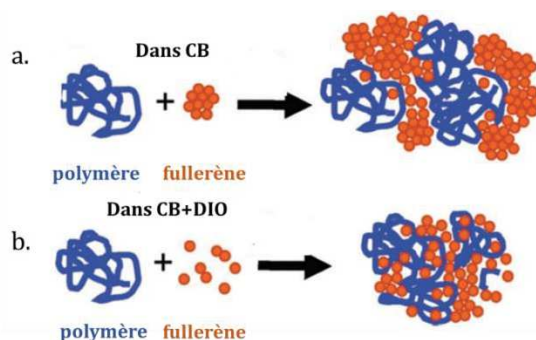


Figure III. 2 - Schéma illustrant l'effet du DIO sur le mélange D:A. Adapté de [37].

L'ajout d'additifs au solvant, comme le 1,8-diiodooctane (DIO) (Figure III.2b) permet d'améliorer la morphologie de la couche active en réduisant sélectivement la taille des domaines de fullerène et en améliorant l'homogénéité du mélange polymère/fullerène [1], [5], [11], [17]. Nous avons réalisé en salle blanche des films minces de PTB7:PC₆₀BM à partir de deux solutions contenant du CB seul et un mélange de CB et de DIO (3% en volume). La Figure III.3 présente les topologies de surface des deux films obtenues par microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy*, AFM).

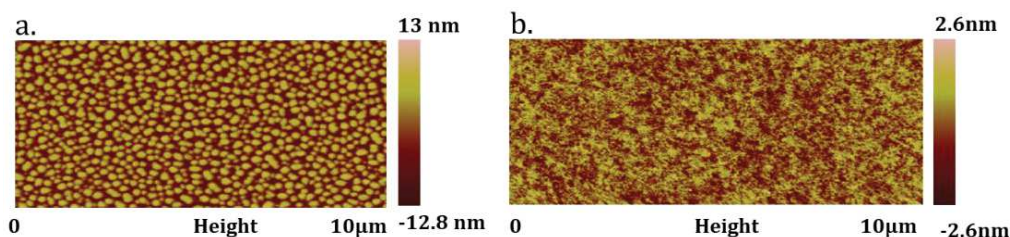
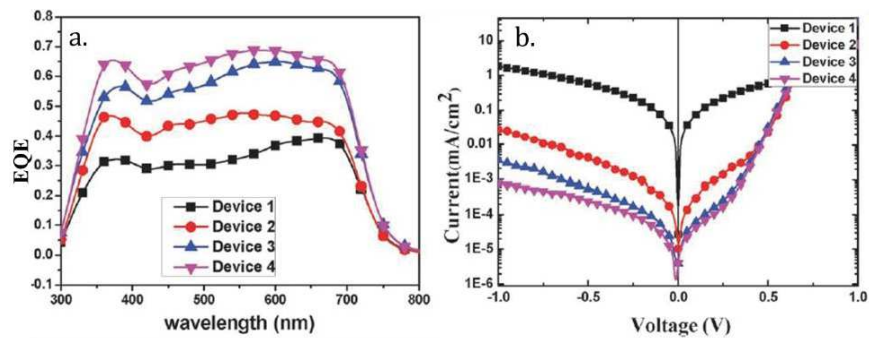


Figure III. 3 - Topologie de surface obtenue par AFM de films de PTB7:PC₆₀BM réalisés à partir de solutions a) sans DIO et b) avec DIO.

Le film mince réalisé à partir d'une solution contenant uniquement du CB présente des micro-domaines de l'ordre de 200 nm de diamètre correspondant à des agrégats de PC₆₀BM (Figure 3a). Ces agrégats disparaissent lorsque nous introduisons l'additif dans la solution (Figure 3b). Le DIO permet de garder le fullerène soluble au cours de la formation du film de la couche active permettant aux chaînes de PTB7 de s'organiser au cours de l'évaporation du CB. Ainsi les domaines de fullerènes sont mieux organisés dans l'hétérojonction en volume.

Dans la littérature, les performances de composants réalisés à partir de PTB7 et de fullerène sont nettement améliorées grâce à l'ajout de DIO comparativement à celles du composant de référence (sans DIO) [5], [17]. Huang *et al.* [11] ont mené une étude sur l'effet de différents additifs, le DIO et le 1,8-dibromooctane, sur les EQE (Figure III.4a) et

densités de courant d'obscurité (Figure III.4b) d'OPV réalisées à partir de la couche active PTB7:PC₇₀BM en proportion 1:1,5.



Architecture de base : ITO/PEDOT:PSS/PTB7:PC₇₀BM/LiF/Al
 BHJ = PTB7:PC₇₀BM en proportion 1:1,5
 Device 1 : BHJ dans CB
 Device 2 : BHJ dans CB + 1,8-dibromooctane (3% en volume)
 Device 3 : BHJ dans CB + DIO (3% en volume)
 Device 4 : BHJ dans CB + DIO (3% en volume) + 1,8-dibromooctane (3% en volume)

Figure III. 4 - Exemples d'EQE et de courbes de courants d'obscurité de cellules à base de PTB7:PC₇₀BM en utilisant divers additifs. Adapté de [11].

Le composant présentant les plus faibles performances correspond à celui réalisé à partir d'une solution contenant uniquement du CB (Device 1). Ceux obtenus à partir de solutions incluant du DIO présentent les valeurs les plus élevées d'EQE et les densités de courant d'obscurité les plus faibles (Devices 3 et 4). Le DIO semble donc être l'additif de choix pour la réalisation d'OPD à base de PTB7 et de fullerène. Nous avons choisi d'utiliser le CB et le DIO (3% en volume) comme solvant et additif respectivement pour la réalisation de la couche active de nos composants.

1.1.1.4. L'épaisseur du film de la couche active

Les films de couche active peuvent être obtenus selon plusieurs voies de dépôt de la solution du mélange D:A. Le dépôt à la tournette encore appelé « spin-coating » est une technique de réalisation de films minces par voie liquide. Il existe d'autres techniques de dépôt par voie liquide telles que l'impression par jet d'encre, la sérigraphie, l'enduction fente, la flexographie et l'héliographie dont nous pouvons trouver une description très détaillée dans une revue de Krebs [18]. Les étapes de spin-coating sont représentées sur la Figure III.5.

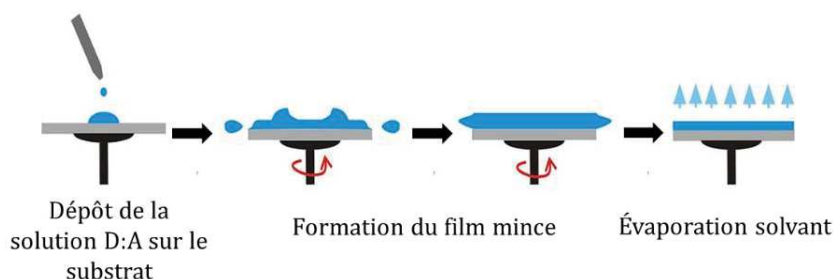


Figure III. 5 - Principe du dépôt par spin-coating.

L'épaisseur du film formé est directement reliée à la vitesse de rotation de la tournette [19], [20]. La Figure III.6, extraite des travaux de Jahnel *et al.* [8], montre notamment la variation de l'épaisseur du film de PTB7:PC₇₀BM (1:1,5) en fonction de la vitesse de dépôt.

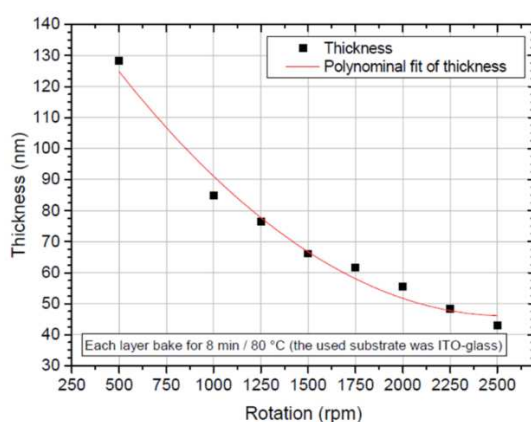


Figure III. 6 - Evolution de l'épaisseur du film de la couche active en fonction de la vitesse de rotation. Cette courbe, extraite de [8], est obtenue à partir d'une solution de PTB7 et PC₇₀BM (1:1,5) dissous dans du chlorobenzène (avec du DIO à 3% en volume).

Dans leur travaux, ils mettent également en évidence l'impact des épaisseurs des films de PTB7:PC₇₀BM (1:1,5) sur les figures de mérites telles que l'EQE, la densité de courant d'obscurité ou encore le temps de réponse de leur OPD. Au cours de cette thèse, nous avons réalisé les différents films de couche active par spin-coating. Nous avons sélectionné quatre vitesses de dépôt : 2000, 1500, 1000 et 750 rpm associées à un temps de dépôt de 60 secondes.

Pour l'optimisation de la morphologie de la couche active, nous choisissons de modifier la nature du matériau accepteur (PC₆₀BM et PC₇₀BM), le ratio D:A (1:1,5, 1:1 et 1,5:1) et l'épaisseur du film (quatre vitesses de dépôt : 2000, 1500, 1000 et 750 rpm). Nous avons opté pour l'utilisation du chlorobenzène et du DIO en tant que solvants de préparation des solutions. Par la suite, nous nous intéressons aux points iv et v énoncé dans l'introduction de la partie II.

I.1.2. Les couches d'interface utilisées

L'insertion de couches d'interface, comme nous l'avons dit au chapitre I au paragraphe IV.4, contribuent à la diminution du courant d'obscurité, notamment lorsque nous polarisons négativement les OPD. Elles peuvent également s'avérer utiles pour faciliter le transport des charges photo-générées depuis la couche active jusqu'aux électrodes. Dans la littérature, les couches d'interface sont généralement utilisées dans les OPD à base de PTB7 [6], [8]–[10]. Dans cette section, nous présentons les différents matériaux de couches d'interface sélectionnés pour nos optimisations de composants.

I.1.2.5. Le PEDOT:PSS

Il s'agit de l'association de deux polymères, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et le poly(styrène sulfonate) (PSS). Leur structure chimique est montrée sur la Figure III.7.

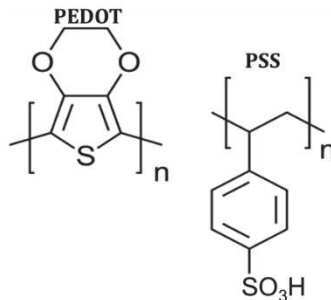


Figure III. 7 - Structure chimique du PEDOT:PSS.

Le PEDOT:PSS est déposé à l'interface entre l'ITO et la couche active. Nous avons utilisé une solution aqueuse de PEDOT:PSS commerciale de la marque Ossila (référence : Al 4083) dont le film après dépôt présente un travail de sortie d'environ 5,0-5,2 eV et une résistivité de l'ordre de 500-5000 Ω .cm. Le spectre d'absorption d'un film de PEDOT:PSS réalisé en salle blanche est présenté sur la Figure III.8. Il est transparent entre 250 et 800 nm, ce qui permet aux photons incidents d'atteindre la couche active.

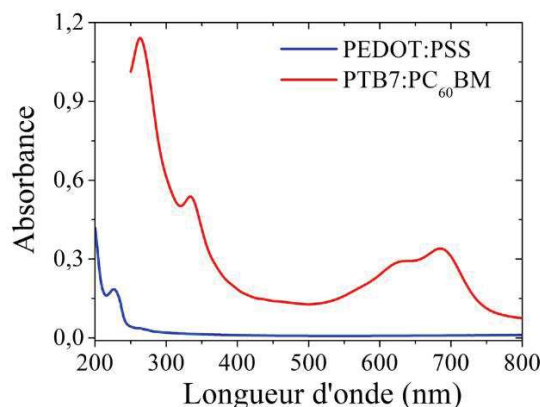


Figure III. 8 - Spectres d'absorption du PEDOT:PSS et de la couche active PTB7:PC₆₀BM utilisés.

I.1.2.6. Le ZnO et le Liq

Les deux autres matériaux de couches d'interface utilisés sont le Liq et le ZnO (Figure III.9).

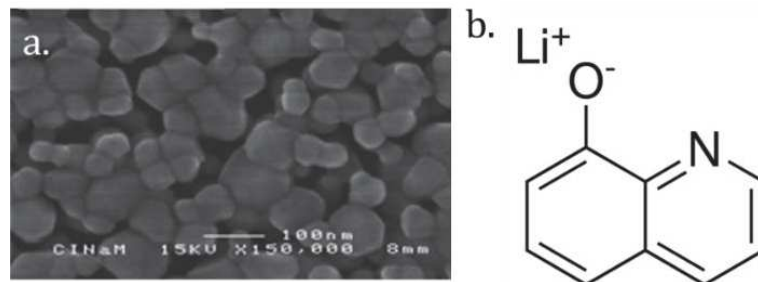


Figure III. 9 - Matériaux de couche d'interface de transport d'électrons. a) Image de microscopie à balayage d'un film de ZnO. Extrait de [21] et b) structure chimique du Liq.

Ces couches de transport d'électrons s'intercalent entre la couche active et la cathode d'aluminium. Le ZnO utilisé est présent sous forme de nanoparticules d'environ 6 nm de diamètre en moyenne en suspension dans un mélange d'isopropanol et d'éthanolamine (99,8:0,2 en poids) et à une concentration de 5 mg.mL^{-1} , d'après la technique de synthèse d'Ackermann *et al.* [6], [21]. Le film de ZnO est déposé en boîte à gants sous atmosphère d'azote. Le Liq est déposé quant à lui par évaporation sous vide.

Nous avons choisi d'utiliser ces trois couches d'interface car leurs niveaux d'énergie HUMO-LUMO (cf. chapitre I Figure I.18) sont adaptés à ceux du PTB7 et du PC₆₀BM en ce qui concerne le transport de charges. De plus, elles sont très souvent utilisées, particulièrement le PEDOT:PSS et le ZnO.

I.1.3. Tailles des surfaces actives

La chambre de mesure contenant les micro-algues présente des dimensions plus grandes que celles de nos composants (3 mm^2 de surface active) d'où l'intérêt d'augmenter leur taille pour maximiser la collecte des photons issus de la fluorescence. Une telle augmentation s'accompagne d'une élévation de la résistance de contact liée aux interfaces entre les différentes couches ce qui peut diminuer les performances des OPD [47]. Il s'agit donc de trouver le bon compromis entre la taille de surface active récoltant le maximum de signal de fluorescence et les meilleures performances optoélectroniques.

Le tableau III.1 résume l'ensemble des paramètres d'optimisation pour la réalisation des OPD.

Tableau III. 1 - Paramètres d'optimisation des OPD étudiées.

Optimisation de :	Eléments d'optimisation des OPD	Conditions expérimentales étudiées
Morphologie de la couche active	Matériau accepteur (i)	PC ₆₀ BM et PC ₇₀ BM
	Ratio D:A (ii)	1:1, 1:1,5 et 1,5:1
	Vitesses de dépôt (iii)	2000, 1500, 1000, 750 (rpm)
Transport des charges	Couches d'interfaces (iv)	PEDOT:PSS, Liq et ZnO
Collecte des photons	Tailles surface active (v)	Géométries circulaires : 3, 7,065, 12,56 et 19,625 (mm ²)

Par la suite, nous présentons les différentes étapes de la réalisation de nos OPD.

I.2. De la préparation des substrats aux composants

I.2.1. Préparation des substrats de verre couvert d'ITO pour la réalisation des composants

Les substrats utilisés dans ces travaux de thèse sont fournis par la société Praezisions Glas & Optik GmbH. Il s'agit d'une plaque de verre recouverte d'un film mince passivé de SiO₂ et d'un film d'ITO de 200 nm d'épaisseur ayant une transmission de 90 % sur la plage 400-1100 nm, une résistance carré $R_s \approx 8,66 \pm 0.06 \Omega \cdot \text{square}^{-1}$ et un travail de sortie de -4,8 eV (vérifié avec une sonde Kelvin). Initialement, l'ITO recouvre toute la plaque de verre. Afin d'obtenir le motif du substrat présenté sur la Figure III.10, nous réalisons un procédé à deux étapes : (i) une photolithographie et (ii) une gravure chimique qui sont détaillées par la suite.

I.2.1.1. Procédé de photolithographie

La photolithographie consiste à reproduire l'image d'un masque sur un substrat recouvert d'une couche de résine photosensible soumise à une transformation chimique sous l'effet d'un rayonnement ultra-violet. La Figure III.10 illustre le procédé de photolithographie.

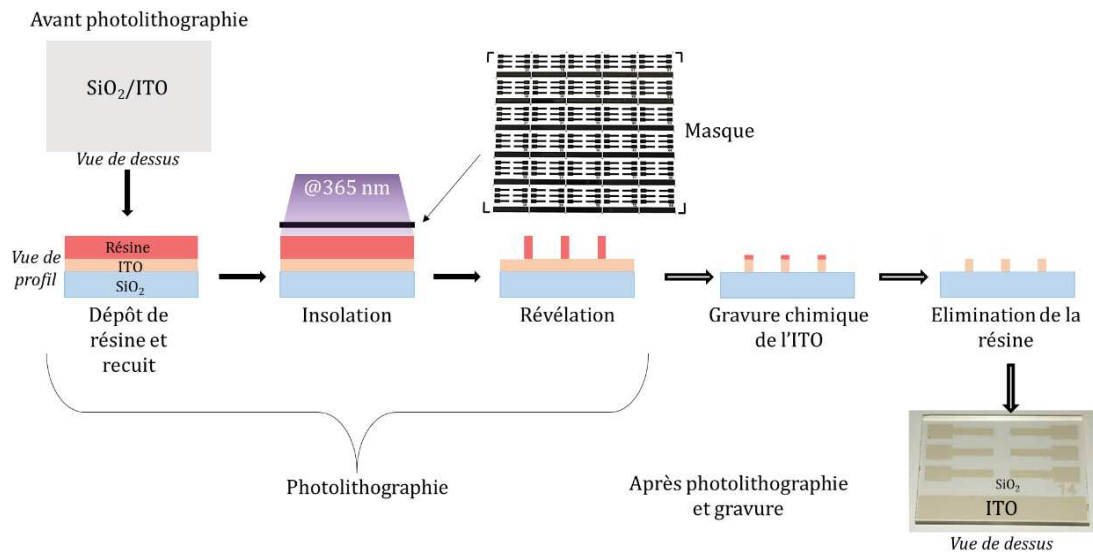


Figure III. 10 - Etapes de réalisation des substrats d'ITO photolithographié.

Les substrats couverts d'ITO sont nettoyés dans des bains d'acétone, puis d'éthanol afin de retirer toutes les poussières et impuretés présents à la surface. Ils sont ensuite séchés à l'aide d'un flux d'azote. Nous déposons la résine photosensible, l'AZ 5214, par spin-coating à une vitesse de 2000 rpm pendant une durée de 30 secondes (Figure III.11). Nous obtenons une épaisseur de résine de 960 nm.

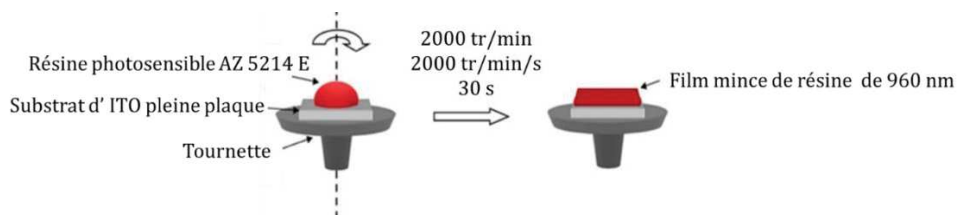


Figure III. 11 - Dépôt par spin-coating de la résine photosensible sur les substrats d'ITO.

Nous effectuons, ensuite, un recuit du substrat à 100 °C pendant 1 min. Le substrat couvert de résine ainsi que le masque utilisé pour obtenir les motifs sont placés sur l'équipement de photolithographie représenté sur la Figure III.12. Il s'agit de la phase d'insolation (cf. Figure III.10).



Figure III. 12 - Appareil de photolithographie du LAAS : MA6 Gen4.

Une lampe UV, d'une longueur d'onde d'émission de 365 nm, irradie pendant 3,8 secondes le masque et la résine recouvrant le substrat. Seules les zones de résines non couvertes par le masque sont exposées à l'irradiation. Ces zones de résines subissent une transformation chimique augmentant leur solubilité dans une solution composée d'un développeur, le MFCD20, et d'eau désionisée (EDI) en proportion 1:4, il s'agit de la phase de révélation sur la Figure III.10. Après 20 à 30 secondes de développement, le substrat est rincé à l'EDI et est prêt pour la gravure chimique.

1.2.1.2. Procédé de gravure chimique

Le substrat est plongé dans une solution d'acides chlorhydrique, nitrique et d'EDI (HCl:HNO₃:EDI en proportion 25:20:3 en volume), thermostatée à 65 °C pendant environ 2 min. Il est ensuite immédiatement rincé dans l'EDI pour arrêter la réaction de gravure qui a lieu au niveau des zones d'ITO non protégées par la résine. A l'issue de la gravure, nous obtenons un substrat de verre couvert d'ITO photolithographié identique à celui représenté sur la Figure III.10.

1.2.2. Nettoyage des substrats et préparation de la solution de couche active

La première étape de nettoyage des substrats photolithographiés consiste en un nettoyage chimique à base de solvants organiques. Ces solvants ont pour effet d'éliminer certains contaminants organiques. Nous plongeons les substrats successivement dans des bains à ultrasons d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol pendant 10 min. Ils sont ensuite séchés sous un flux d'azote avant de subir un traitement de surface à l'UV-O₃⁴ pour éliminer les dernières traces d'impuretés.

Nous obtenons les couches actives à partir d'une solution de 30 mg.mL⁻¹ de PTB7:fullerène dissous dans un mélange de CB et de DIO (3% du volume de solvant total). Cette solution est mise sous agitation et chauffée à 50 °C plus de 12 h avant le dépôt pour nous assurer de la dissolution complète des deux matériaux. Les solutions de couche active sont préparées dans la boîte à gants de droite (Figure III.13).

⁴ Le système d'UV-O₃ est équipé d'une lampe de mercure émettant deux longueurs d'ondes à 185 et 254 nm. La longueur d'onde de 185 nm est absorbée par les molécules de dioxygène O₂ de l'atmosphère pour former de l'ozone O₃. La longueur d'onde de 254 nm est absorbée par l'O₃ qui produit à son tour du dioxygène, des molécules ionisées et des radicaux libres d'O₂ qui oxyde la surface de l'échantillon et activent la décomposition des éléments carbonés encore présents.

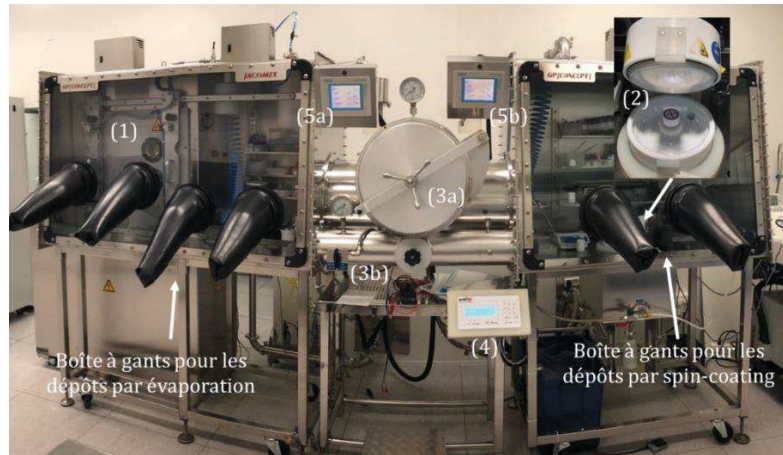


Figure III. 13 - Photographie des boîtes à gants utilisées pour l'élaboration des composants en salle blanche. La numérotation correspond aux éléments suivants : (1) bâti d'évaporation sous vide, (2) tournette ou spin-coater, (3) SAS reliant les deux boîtes à gants et permettant l'insertion des échantillons, (4) panneau de contrôle de la tournette, (5) afficheurs de la pression et des concentrations en oxygène et eau des boîtes à gants pour les dépôts par évaporation (a) et à la tournette (b).

Les boîtes à gants sont des équipements scellés sous atmosphère azotés utilisés pour l'élaboration de composants optoélectroniques organiques (OLED, OPV, OPD...) à partir de matériaux très sensibles à la présence d'oxygène et d'eau.

I.2.3. Dépôt des films minces

Les dépôts des différentes couches composant l'OPD sont réalisés en phase liquide par spin-coating et par évaporation sous vide.

1.2.3.3. Dépôt en phase liquide : spin-coating

La couche active, ainsi que les couches d'interface de PEDOT:PSS et de ZnO sont déposées par la méthode de spin-coating.

- *Cas du PEDOT:PSS*

Après nettoyage des substrats d'ITO, nous déposons la solution de PEDOT:PSS, hors boîte à gants, à une vitesse de 5000 rpm pendant 60 secondes. Une fois la couche formée, nous nettoyons la grande bande d'ITO (Figure III.15) à l'aide d'un coton imbibé d'eau pour éviter de court-circuiter le dispositif après le dépôt de la cathode. Nous réalisons ensuite un recuit du substrat sur une plaque chauffante à 150 °C pendant 10 min. Nous obtenons par AFM une épaisseur de film de PEDOT:PSS de 30 nm.

- *Cas de la couche active*

Après nettoyage ou dépôt du PEDOT:PSS, nous introduisons les substrats dans la boîte à gants à solvant de droite par l'intermédiaire des sas (Figures III.13 (3a) et (3b)). Ces sas

subissent des cycles de vide et de remplissage d'azote afin de limiter l'introduction d'air dans les boîtes (moins de 1 ppm d'eau et d'oxygène). Une fois introduits en boîte, nous plaçons les substrats sur la tournette (Figure III.13 (2)) et lançons le cycle de dépôt à l'aide du panneau de contrôle (Figure III.13 (4)). Après la formation du film de couche active, nous nettoyons à nouveau la grande bande d'ITO à l'aide de CB (Figure III.15).

- *Cas du ZnO*

Nous réalisons le dépôt du ZnO après celui de la couche active, à une vitesse de 1500 rpm pendant 60 secondes. Nous effectuons un recuit du substrat à 80°C pendant 5 min [6]. L'épaisseur du film de ZnO déterminée par AFM est de 20 nm.

1.2.3.4. Dépôt par évaporation sous vide

Pour les semi-conducteurs ne pouvant pas être dissous dans un solvant, ce qui est généralement le cas pour les petites molécules tel que le Liq, nous utilisons le bâti d'évaporation sous vide situé également dans la boîte à gants de gauche (Figure III.13 (1)). Il permet aussi de réaliser le dépôt de la cathode d'aluminium.

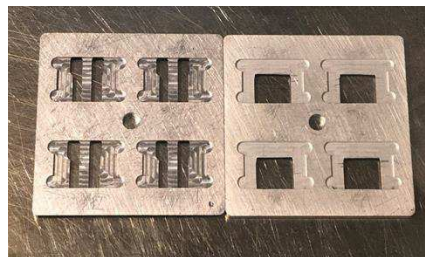


Figure III. 14 - Photographie des masques utilisés pour le dépôt par évaporation.

Le Liq et l'aluminium sont déposés par évaporation sous vide à une épaisseur de 2 nm sous 10^{-7} mbar et de 100 nm sous un vide secondaire de 10^{-6} mbar respectivement. Pour chaque dépôt réalisé dans le bâti, nous utilisons un masque métallique (Figure III.14) qui définit la géométrie de la couche de Liq ou d'aluminium déposée, comme il est représenté sur la Figure III.15.

Nous rappelons que les différents matériaux utilisés sont sensibles à l'oxygène et à l'eau, ils s'oxydent donc rapidement à l'air ambiant. Afin de préserver l'intégrité des matériaux et, par conséquent, les performances des OPD, nous procédons à une encapsulation des échantillons après le dépôt de la cathode d'aluminium. L'encapsulation des composants se fait à l'aide d'un capot de verre et d'une colle epoxy. La colle réticule sous une lampe UV ce qui permet de sceller les composants en les gardant à l'abri de l'environnement

extérieur. Finalement un substrat de verre couvert d'ITO photolithographié dispose de 6 OPD de $1 \times 3 \text{ mm}^2$ de surface active comme reporté sur la Figure III.15.

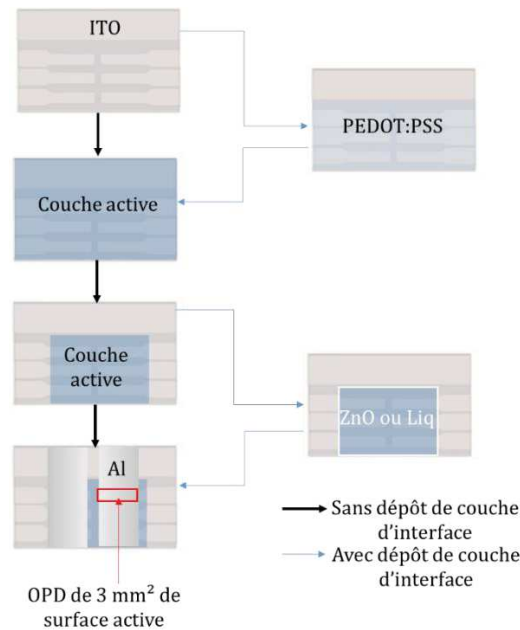


Figure III. 15 - Etapes de dépôt des différentes couches minces constituant l'OPD.

II. Caractérisations des photodiodes élaborées

Nous rappelons que l'objectif est d'obtenir des composants pour lesquels le courant d'obscurité est très faible et les sensibilité et détectivité spécifique importantes à 680 nm. Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractérisations optoélectroniques d'OPD pour lesquelles nous faisons varier la morphologie de la couche active (cf. points i à iii Tableau III.1). Nous étudions également l'impact de l'insertion des couches d'interface PEDOT:PSS, Liq et de ZnO sur les figures de mérite précédemment citées. Enfin, après avoir fait varier la taille des surfaces actives, nous sélectionnons l'OPD qui présente les meilleurs résultats pour notre application.

II.1. Influence du matériau A et du ratio D:A sur les propriétés d'absorption et optoélectroniques

II.1.1. Effet du matériau accepteur

Nous nous sommes d'abord intéressés aux propriétés d'absorption des films des mélanges de PTB7:PC₆₀BM et de PTB7:PC₇₀BM en proportion 1:1,5. Les courbes d'absorption sont présentées sur la Figure III.16.

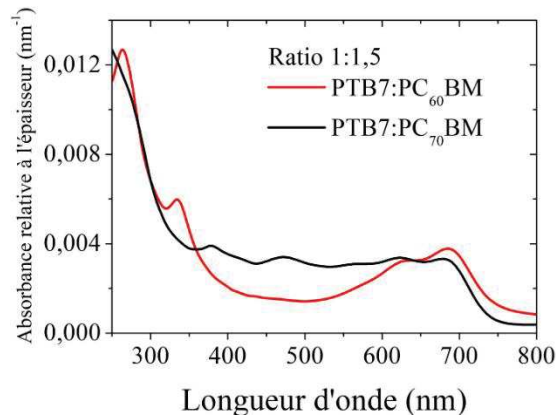


Figure III. 16 - Spectres d'absorption des films de PTB7:PC₇₀BM et PTB7:PC₆₀BM en proportion 1:1,5.

L'absorbance de ces deux films est très similaire dans les régions de 300-350 (correspondant au fullerène) et 600-800 nm (correspondant au PTB7). Sachant que la fluorescence des micro-algues que nous voulons détecter se situe dans la gamme 650-750 nm, les deux mélanges étudiés présentent les mêmes propriétés d'absorption dans cette gamme. Le film du mélange PTB7:PC₇₀BM absorbe plus entre 350 et 600 nm ce qui est principalement dû à la présence du PC₇₀BM. Il nous paraît avantageux pour notre dispositif de minimiser la détection des longueurs d'onde inférieures à 650 nm ce qui oriente notre choix vers l'utilisation du PC₆₀BM comme matériau accepteur.

Nous présentons sur la Figure III.17 les caractéristiques J-V tracée en échelle logarithmique sur une échelle de -2 à 2 V. et EQE d'OPD d'architectes suivantes : ITO/PTB7:PC₇₀BM/Al et ITO/PTB7:PC₆₀BM/Al.

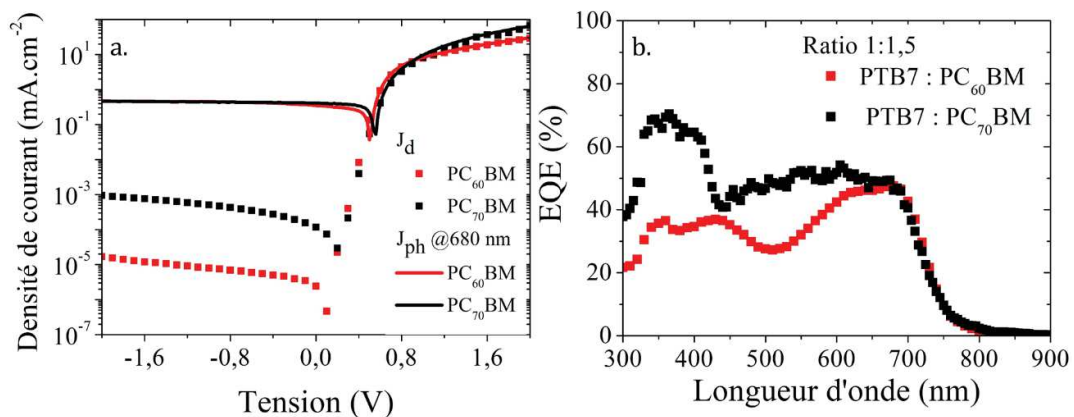


Figure III. 17 - a) Caractéristiques densité de courant-tension et b) EQE des OPD élaborées à partir des BHJ PTB7:PC₇₀BM et PTB7:PC₆₀BM en proportion 1:1,5. La densité de puissance d'éclairage est de $1,4.10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$.

L'analyse des courbes de la densité de courant en fonction de la tension appliquée, présentées sur la Figure III.17a, nous permet de trancher quant au choix du matériau accepteur. Les deux composants présentent la même densité de photo-courant (J_{ph}) à 680

nm ce qui est en accord avec les valeurs d'EQE obtenus à 680 nm (Figure III.17 b). Le composant à base PTB7:PC₇₀BM montre une densité de courant d'obscurité (J_d) plus importante que celui à base de PTB7:PC₆₀BM. Nous relevons, à -2 V, une densité de courant d'obscurité de 10^{-3} mA.cm⁻² pour l'OPD contenant du PC₇₀BM, soit 100 fois plus importante que celle du composant à base de PTB7:PC₆₀BM qui est de 10^{-5} mA.cm⁻².

Ces résultats nous permettent de valider le choix du PC₆₀BM en tant que matériau accepteur. Par la suite, nous nous intéressons au ratio donneur accepteur de la couche active PTB7:PC₆₀BM.

II.1.2. Effet du ratio D:A

Dans ce paragraphe, nous étudions les effets du ratio D:A, d'une part, sur la morphologie de surface de la couche active constituée de PTB7 et de PC₆₀BM, et d'autre part, sur les caractéristiques optoélectroniques des composants élaborés avec l'architecture suivante : ITO/PTB7:PC₆₀BM/Al. Nous avons observé par AFM la morphologie de la surface de films de PTB7:PC₆₀BM pour les trois ratios D:A étudiés : 1:1,5, 1:1 et 1,5:1. Nous avons déterminé également par AFM l'épaisseur de ces différents films obtenus après le dépôt des différentes solutions à une vitesse de 2000 rpm. La Figure III.18 représente un exemple de topologie de surface (Figure III.18a) du film de ratio 1:1,5 et de la détermination de son épaisseur par la mesure d'une marche réalisée sur ce film (Figure III.18b).

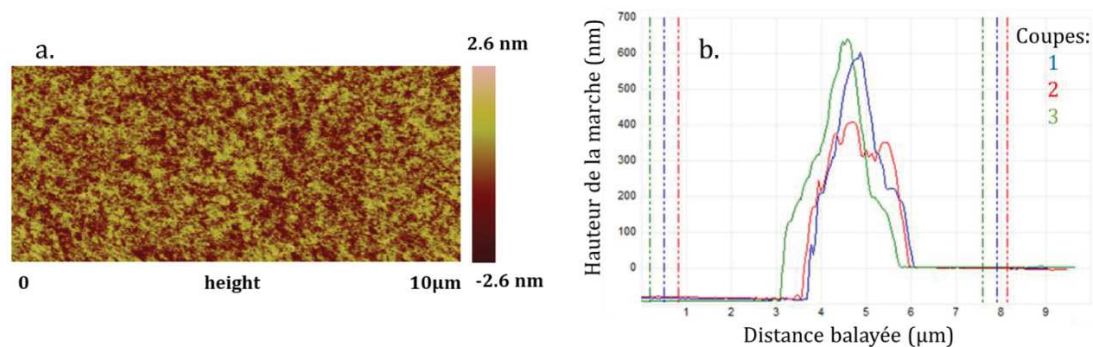


Figure III. 18 - a) Topologie de surface et b) détermination de l'épaisseur par la mesure d'une marche d'un film de PTB7:PC₆₀BM de ratio 1 :1,5. Les trois coupes sont réalisées à différents niveaux de la marche afin d'obtenir une moyenne d'épaisseur.

Les topologies de surface des films de PTB7:PC₆₀BM en proportions 1:1,5, 1:1 et 1,5:1 sont identiques. Les films étant préparés à partir du mélange de solvant chlorobenzène et d'additif DIO, les molécules de PC₆₀BM s'organisent parmi les chaînes de PTB7 formant un mélange intime (cf. Figure III.3). Les épaisseurs relevées sont également identiques et

valent 90 ± 5 nm. Seules les rugosités des films (Tableau III. 2) sont différentes. Les films réalisés à partir des solutions de ratios 1:1,5 et 1:1 présentent des rugosités de surfaces de l'ordre de 1,2 et 2,2 nm respectivement. Ces rugosités sont supérieures à celle du film de PTB7:PC₆₀BM en proportion 1,5:1 qui est de l'ordre de 0,59 nm. Au sein de ce film, le PTB7, présent en plus grande quantité, tend à occuper plus de volume que le PC₆₀BM et à être présent à la surface du film.

Tableau III. 2 - Rugosités des films de PTB7:PC₆₀BM de 90 ± 5 nm d'épaisseur réalisés à partir des solutions de différents ratios 1:1,5, 1:1 et 1,5:1.

Ratio D:A	Rugosité (nm)
1:1,5	$1,22 \pm 0,1$
1:1	$2,19 \pm 0,1$
1,5:1	$0,590 \pm 0,1$

Nous nous intéressons plus particulièrement aux spectres d'absorption des films obtenus à partir des solutions de différents ratios. Ces spectres sont présentés sur la Figure III.19.

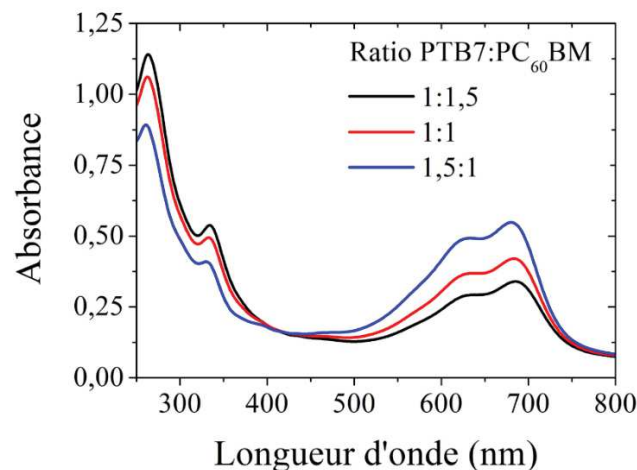


Figure III. 19 - Spectres d'absorption des films, de 90 ± 5 nm d'épaisseur, obtenus à partir de différents ratios de PTB7:PC₆₀BM.

Deux régions peuvent être identifiées sur les spectres d'absorption des trois films : entre 250 et 400 nm qui correspond à l'absorption du PC₆₀BM et la région entre 550 et 750 nm liée à celle du PTB7. En introduisant d'avantage de PTB7 dans le mélange, nous augmentons l'absorbance de ce dernier dans la région des grandes longueurs d'onde et par conséquent à 680 nm. De ces résultats, nous pouvons penser qu'un ratio plus important en PTB7 permettrait l'absorption de plus de photons dans la région 600-700 nm et en particulier ceux issus de la fluorescence des algues.

Nous analysons les résultats des différentes figures de mérites d'OPD réalisées à partir des trois ratios différents.

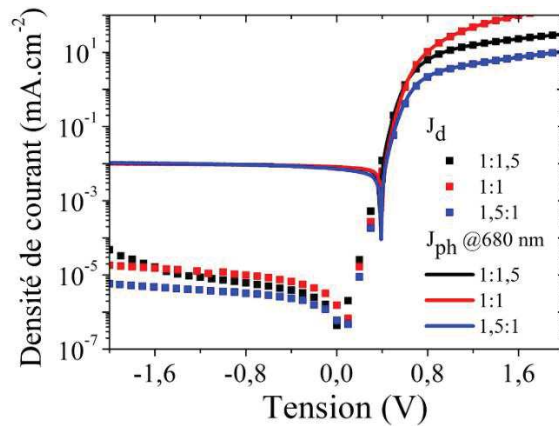


Figure III. 20 - Courbes J-V des OPD à base de différents ratios de PTB7:PC60BM. La densité de puissance d'éclairement est de $2,1.10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$.

Sur la Figure III.20 sont représentées les courbes J-V d'OPD réalisées à partir des couches actives de PTB7:PC₆₀BM de ratios 1:1,5, 1:1 et 1,5:1. Il y a peu de différences en ce qui concerne les valeurs de densités de photo-courant (J_{ph}) entre -2 et 0 V. Les densités de courant d'obscurité (J_d) sont également identiques à 0 V pour les trois composants. A -2 V, nous observons une légère différence de J_d ; l'OPD élaborée à partir du ratio 1,5:1 montre une densité de courant d'obscurité plus faible, de l'ordre de $6.10^{-6} \text{ mA.cm}^{-2}$.

La Figure III.21 représente les spectres de sensibilité (a et b), d'EQE (c et d) et de détectivité spécifique (e et f) obtenue en polarisant les OPD à 0 et -2 V.

Peu de différences sont notables pour les trois composants lorsque nous analysons les spectres de sensibilité, EQE et détectivité spécifique à 0V. Lorsque nous polarisons les composants à -2 V, leur sensibilité et EQE augmentent tandis que leur détectivité spécifique diminue. Il n'y a pas de différences de performances entre les OPD réalisées à partir des ratios 1:1,5 et 1:1 en termes de sensibilité et d'EQE alors que l'OPD de ratio 1,5:1 montre les valeurs de sensibilité et d'EQE les plus élevées. La diminution des détectivités spécifiques s'explique par l'augmentation du courant d'obscurité à -2 V. Les détectivités spécifiques des OPD élaborées à partir des ratios 1:1,5 et 1:1 sont donc plus faibles à -2 V que celle réalisée avec une couche active de PTB7:PC₆₀BM en proportion 1,5:1.

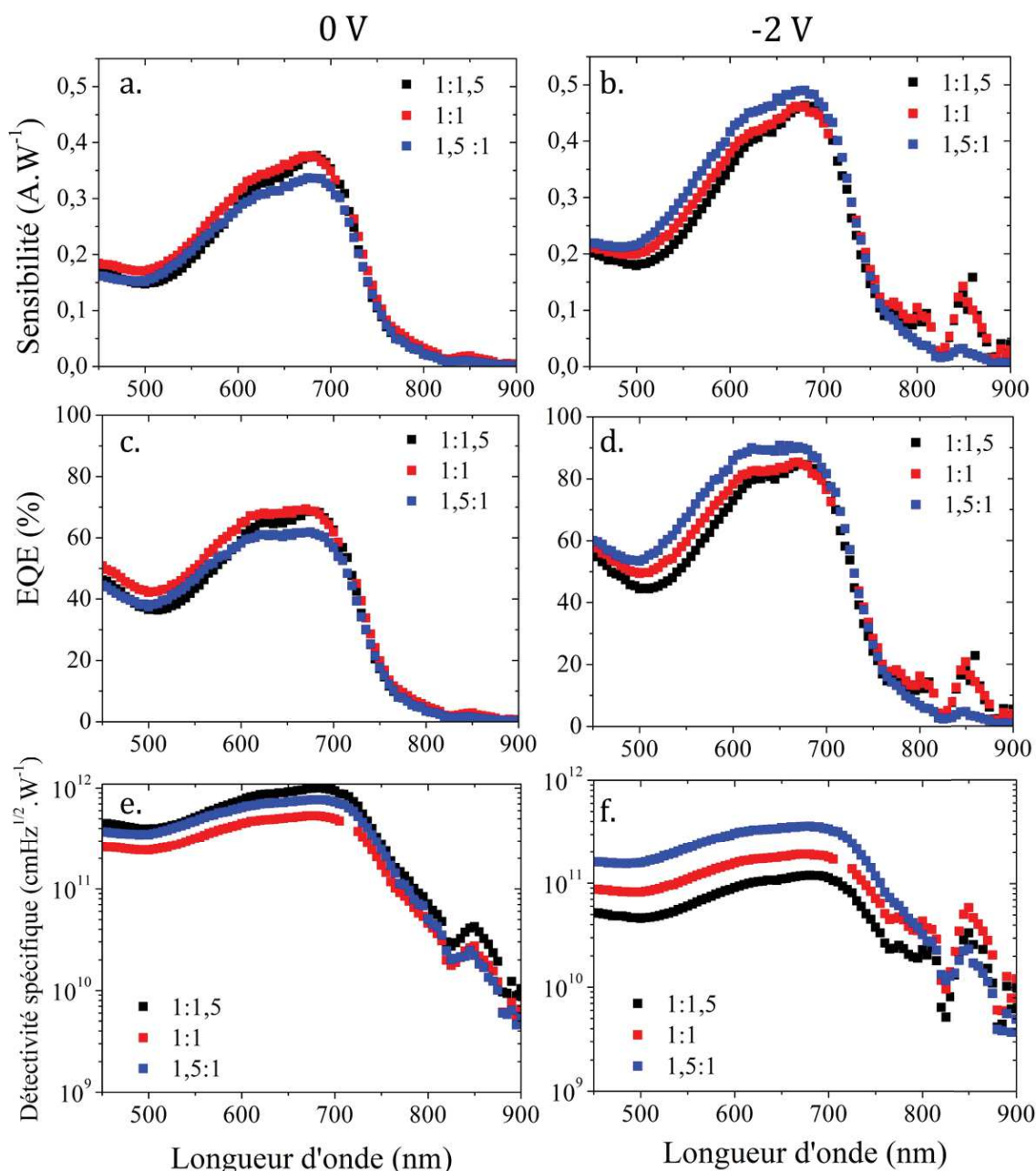


Figure III. 21 – Effet du ratio sur les figures de mérites des OPD réalisées pour des polarisations de 0 V (gauche) et -2 V (droite): a) et b) la sensibilité, c) et d) l'EQE et e) et f) la détection spécifique.

Nous pouvons conclure de ces résultats que les OPD réalisées à partir du ratio 1,5:1 présentent les meilleures performances en termes de densité de courant d'obscurité, de sensibilité et de détection spécifique. De plus le fait de mettre en excès le PTB7 par rapport au PC₆₀BM peut favoriser l'absorption de plus de photon de fluorescence algale ce qui nous a orienter vers le choix de ce ratio. Il est à noter que, contrairement aux ratios 1:1,5 et 1:1, l'utilisation d'une couche active PTB7:PC₆₀BM en proportion 1,5:1 pour l'élaboration de photodiodes organiques n'a pas été reporté dans la littérature à notre connaissance.

II.2. Influence de l'épaisseur de la couche active

Dans ce paragraphe, nous présentons les performances d'OPD avec différentes épaisseurs de films de couche active. Le Tableau III.3 regroupe les épaisseurs des films de PTB7:PC₆₀BM de ratio 1,5:1 obtenus ainsi que leur rugosité mesurée à l'AFM pour chaque vitesse de dépôt.

Pour une concentration de 30 mg.mL⁻¹ de la solution de couche active, nous obtenons des films d'épaisseurs variant de 90 à 180 nm et dont la rugosité est relativement constante avec la vitesse de dépôt (1 nm).

Tableau III. 3 - Epaisseurs et rugosités obtenues sur des films de PTB7:PC₆₀BM déposés à différentes vitesses.

<i>Vitesse de dépôt (rpm)</i>	<i>Epaisseur (nm)</i>	<i>Rugosité (nm)</i>
750	180 ± 2	0,8 ± 0,1
1000	150 ± 1	1 ± 0,1
1500	130 ± 3	1 ± 0,1
2000	90 ± 5	0,590 ± 0,1

Nous cherchons à évaluer les performances des différentes OPD, notamment pour une longueur d'onde correspondant à la fluorescence algale. La Figure III.22 représente les courbes J-V d'OPD élaborées à partir de différentes épaisseurs de couche active.

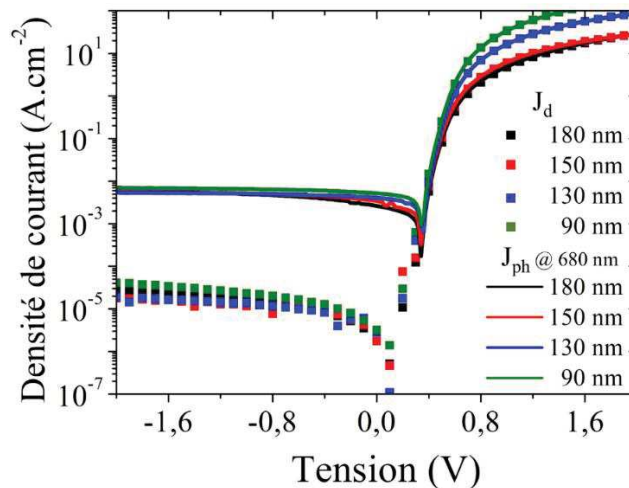


Figure III. 22 - Courbes J-V des OPD de différentes épaisseurs de couches actives. La densité de puissance incidente est de $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.

Il y a peu de différences en ce qui concerne les densités de courant d'obscurité des composants de différentes épaisseurs de couche active, qui varient entre $2 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-5} \text{ mA.cm}^{-2}$. Pour mieux rendre compte de l'influence de l'épaisseur de la couche active sur

les courbes J-V, il est usuel de déterminer le ratio ON/OFF qui correspond au rapport entre les densités de photo-courant et de courant d'obscurité à une polarisation donnée [8].

Afin de sélectionner l'épaisseur de la couche active donnant les meilleures performances à 680 nm, nous traçons les évolutions de la sensibilité, de l'EQE, de la détectivité spécifique et du ratio ON/OFF en fonction de l'épaisseur de la couche active à 0 V et -2 V de polarisation (Figure III.23).

L'analyse des graphes montre qu'à une polarisation donnée, la sensibilité (Figure III.23a), l'EQE (Figure III.23b) et le ratio ON/OFF (Figure III.23d) des différentes OPD varient très peu avec l'épaisseur de la couche active. L'évolution de la détectivité spécifique (Figure III.23c), particulièrement à une polarisation nulle, montre qu'une détectivité spécifique un peu plus importante est obtenue pour l'OPD d'épaisseur de couche active de 180 nm. L'analyse des évolutions des différents paramètres nous oriente vers le choix d'une épaisseur de couche active de 180 nm car plus l'épaisseur de la couche active sera importante plus le nombre de photons absorbés sera important. De plus, l'étude menée par Janel *et al.* [8] sur des OPD à base de PTB7 renforce notre choix quant à la réalisation d'OPD à partir d'une couche active de grande épaisseur.

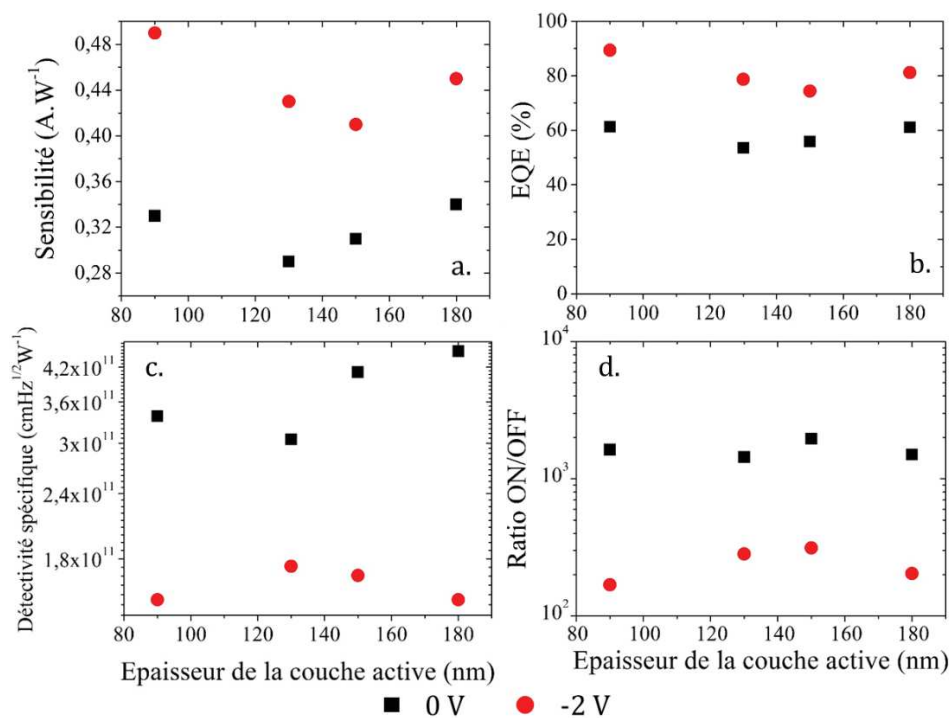


Figure III. 23 - Evolution en fonction de l'épaisseur de la couche active de a) la sensibilité, b) l'EQE, c) la détectivité spécifique et d) du ratio ON/OFF à 0 V (noir) et -2 V (rouge) de polarisation et pour 680 nm.

Ainsi, les modifications apportées à la morphologie de la couche active rassemblent l'utilisation du PC₆₀BM en tant que matériau accepteur dans le mélange PTB7:PC₆₀BM en

proportion 1,5:1 et la formation d'une couche active d'une épaisseur de 180 nm. Dans le but d'améliorer les performances des OPD, notamment en réduisant le courant d'obscurité, nous choisissons d'insérer, par la suite, des couches d'interfaces dont le rôle principal est de bloquer l'injection des charges dans la couche active lorsque le composant est placé dans l'obscurité et soumis à une polarisation négative.

II.3. Impact de différentes couches d'interfaces sur les propriétés optoélectroniques des OPD

L'étude des paramètres d'optimisation de la couche active (matériau accepteur, ratio D:A et épaisseur de couche active) a permis d'élaborer des OPD qui présentent de bonnes performances en termes de sensibilité, détectivité spécifique et courant d'obscurité. Outre l'organisation des matériaux au sein de la couche active, le transport des charges jusqu'aux électrodes conditionne également les performances des OPD. Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractérisations d'OPD élaborées avec différentes couches d'interface afin d'identifier le composant présentant la sensibilité la plus élevée et le courant d'obscurité le plus faible.

II.3.1. Cas du PEDOT:PSS

La première couche d'interface testée est le PEDOT:PSS car il est très largement utilisé dans la littérature [8], [10], [22]–[31]. Les niveaux d'énergie des différentes couches constituant l'OPD sont présentés sur la Figure III.24a. Nous schématisons le déplacement des charges à travers les couches qui constituent l'OPD lorsque celle-ci est placée sous un éclairage (Figure III.24b).

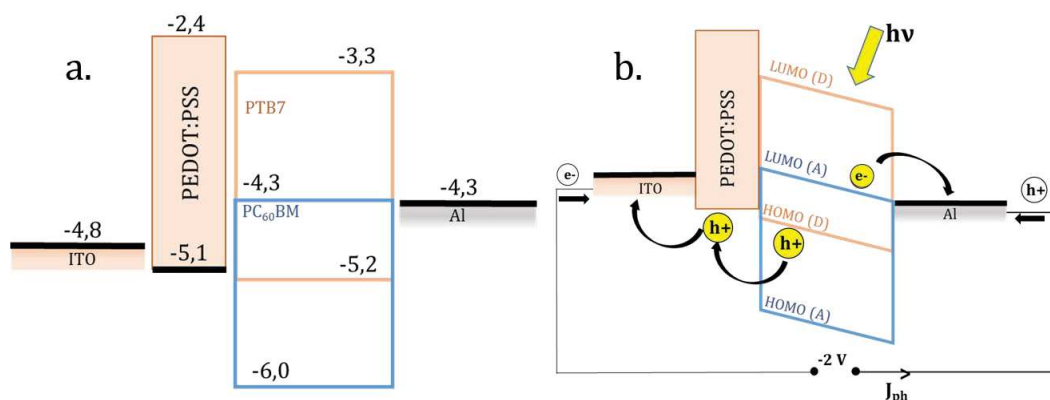


Figure III. 24 - a) Niveaux d'énergie en eV des différentes couches composant l'OPD. b) Schéma de collecte des charges photo-générées aux électrodes lorsque l'OPD est polarisée à -2 V. Les charges photo-générées sont représentées en jaune.

Compte tenu de la position des niveaux HOMO-LUMO du PEDOT:PSS, nous considérons que ce dernier représente une couche bloquante d'électrons (EBL) mais aussi de transport de trous (HTL). Nous supposons que, lorsque l'OPD est placée dans l'obscurité et polarisée négativement, les électrons injectés depuis l'électrode d'ITO rencontrent une barrière d'énergie bloquant leur passage au sein de la couche active. Les trous sont injectés depuis la cathode d'aluminium au niveau de la HOMO du PTB7. L'injection des électrons étant limité, nous espérons obtenir un courant d'obscurité plus faible. Sous éclairage, les trous et les électrons photo-générés sont collectés au niveau des électrodes d'ITO et d'aluminium comme représenté sur la Figure III.24b.

La Figure III.25 représente les caractéristiques I-V des OPD réalisées sans et avec une couche de PEDOT:PSS et obtenues à 680 nm.

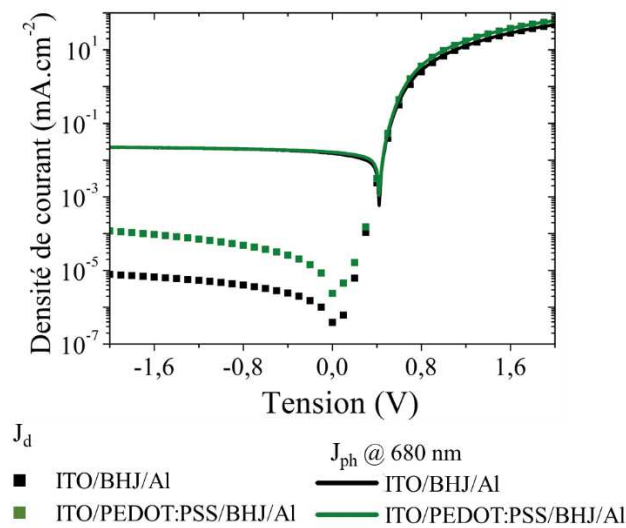


Figure III. 25 - Courbes J-V des OPD de structures ITO/BHJ/Al (noir) et ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Al (vert) obtenues à 680 nm. La densité de puissance incidente est de $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.

Les courbes de densité de photo-courant sont identiques alors qu'à -2 V de polarisation, les densités de courant d'obscurité des deux architectures diffèrent d'un ordre de grandeur. L'OPD constituée d'une couche de PEDOT:PSS présente un courant d'obscurité plus important que le composant sans couches d'interface. Pour expliquer ce comportement, nous nous reportons aux travaux de Yip *et al.* [32] qui localisent le travail de sortie du PEDOT:PSS au niveau de sa HOMO. Cela signifie que le PEDOT:PSS se comporte d'avantage comme une électrode plutôt que comme couche bloquante d'électrons.

L'analyse des autres figures de mérite nous permet de voir l'effet de la couche de PEDOT : PSS sur les performances des OPD. La Figure III.26 représente les spectres de sensibilité

(a et b), d'EQE (c et d) et de détectivité spécifique (e et f) des OPD réalisées sans et avec une couche de PEDOT:PSS et polarisées à 0 et -2 V.

Quelle que soit la polarisation appliquée, il n'y a pas de différences notables entre les spectres de sensibilité et d'EQE des deux architectures d'OPD. La détectivité spécifique du composant intégrant la couche de PEDOT:PSS est plus faible que celle du composant constitué uniquement de la couche active. La différence de détectivité spécifique entre les deux composants augmente lorsque nous polarisons négativement ces derniers et s'explique par l'augmentation du courant d'obscurité avec l'insertion de la couche de PEDOT : PSS.

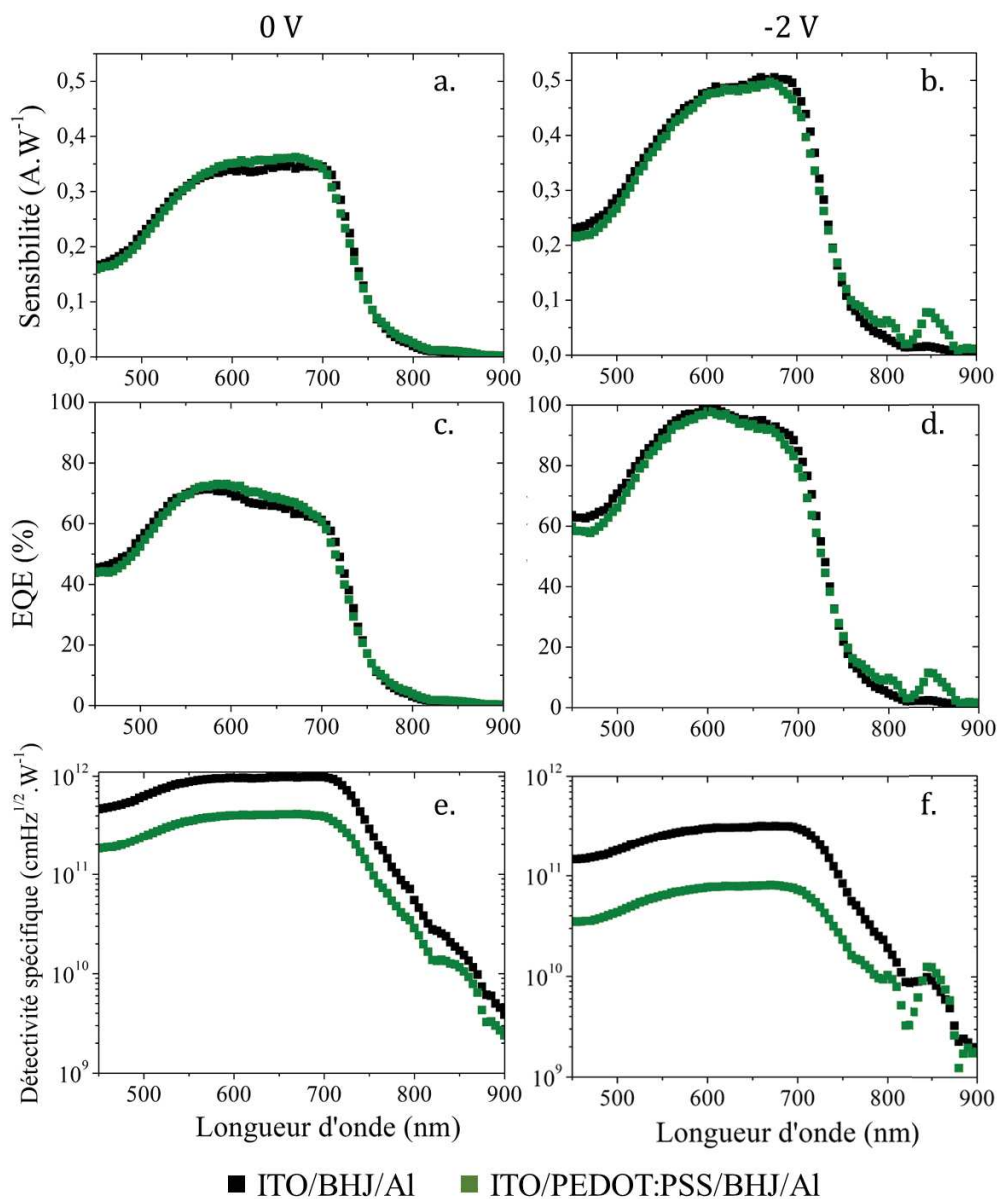


Figure III. 26 - Figures de mérites des OPD réalisées à partir des empilements ITO/ PTB7:PC₆₀BM/Al (noir) et ITO/PEDOT:PSS/ PTB7:PC₆₀BM /Al (vert) : a) et b) la sensibilité, c) et d) l'EQE et e) et f) la détectivité spécifique. Les figures de mérite obtenues à 0 V et -2 V sont reportées respectivement à gauche et à droite.

L'utilisation du PEDOT:PSS en tant que couche d'interface tend à augmenter le courant d'obscurité de nos OPD. Nous avons voulu l'associer à une deuxième couche d'interface, le Liq, qui constitue une couche bloquant le transport des trous. Les résultats sont présents dans le paragraphe suivant.

II.3.2. Impact des couches de Liq et de PEDOT:PSS sur les courbes J-V

Comme nous l'avons dit précédemment, le Liq est à la fois une couche bloquante de trous et de transport d'électrons (paragraphe I.1.2.2). Nous avons associé ce matériau au PEDOT:PSS afin d'étudier l'impact de ces deux couches sur les courbes de densité de courant. Nous avons élaboré des OPD ayant l'architecture suivante : ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Liq/Al. La Figure III.27 montre les niveaux d'énergie des différents matériaux constituant l'OPD ainsi que le déplacement des charges au sein des couches de ces matériaux.

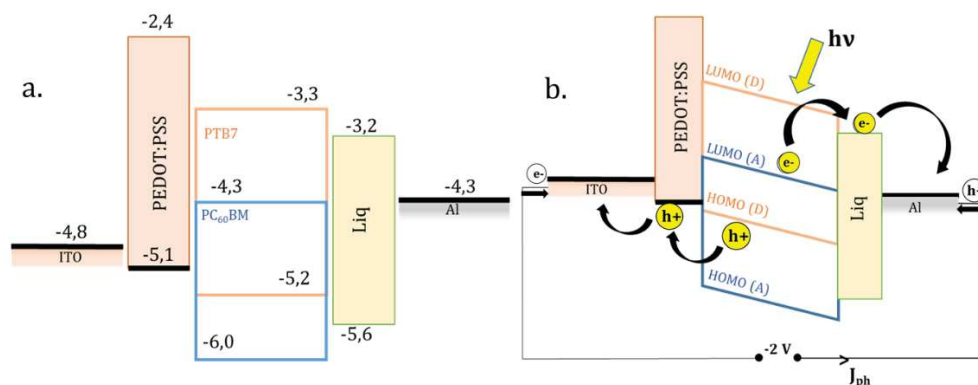


Figure III. 27 - a) Niveaux d'énergie en eV des différentes couches composant l'OPD. b) Schéma d'injection des charges au sein des couches de PEDOT:PSS et de Liq. c) Schéma de collecte des charges photo-générées aux électrodes lorsque l'OPD est polarisée à -2 V. Les charges photo-générées sont représentées en jaune.

D'après de la Figure III.27a, la HOMO du Liq est basse en énergie, située à -5,6 eV. Nous pouvons penser que, lors de l'injection des trous au niveau de la cathode, induite par une polarisation négative de l'OPD, ces charges rencontrent une barrière d'énergie limitant leur passage au sein de la couche active. Lorsque l'OPD est illuminée, les trous et les électrons photo-générés sont transportés à travers les couches de PEDOT:PSS et de Liq respectivement et collectés au niveau des électrodes d'ITO et d'aluminium comme représenté sur la Figure III.27b.

La Figure III.28 compare, d'une part, les densités de courant d'obscurité et, d'autre part, les densités de photo-courant à 680 nm pour les trois architectures d'OPD suivantes : ITO/BHJ/Al, ITO/PEDOT:PSS/Al et ITO/PEDOT:PSS/Liq/Al.

Nous constatons sur la Figure III.28a que l'OPD constituée uniquement de la couche active, présente la densité de courant d'obscurité la plus faible. Les deux autres structures d'OPD ont des densités de courant d'obscurité comparables qui sont environ 10 fois plus importantes que celle de l'OPD de structure ITO/BHJ/Al. La présence d'une couche de Liq ne permet donc pas de réduire la densité de courant d'obscurité du composant. Toutefois, nous remarquons, sur les courbes de densité de photo-courant (Figure III.28b), que le Liq a pour effet d'augmenter la tension à circuit ouvert (V_{oc}) du composant, passant de 0,4 V à 0,6 V ce qui est intéressant pour des applications de type cellules photovoltaïques organiques.

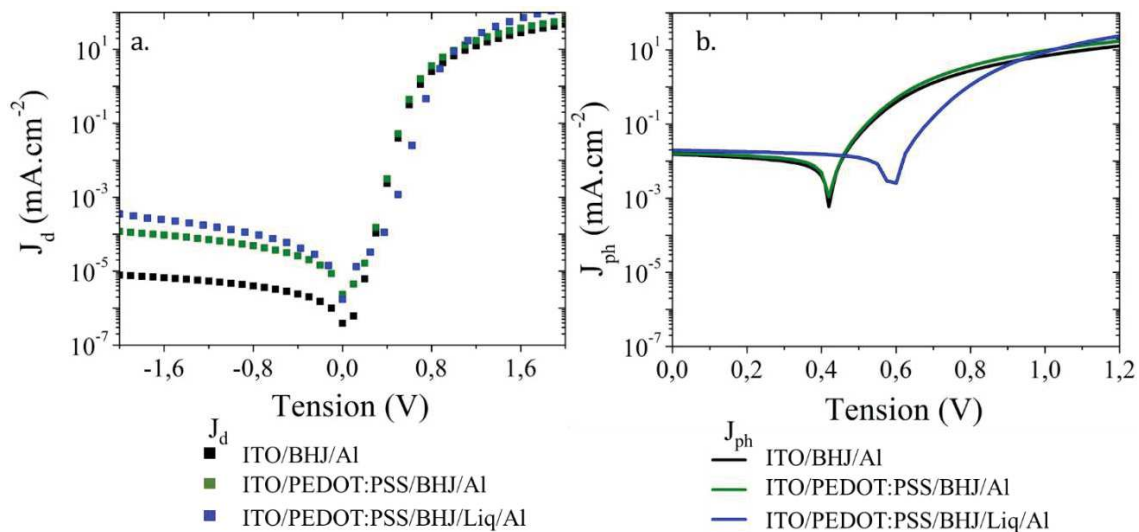


Figure III. 28 - Comparaisons des densités de a) courant d'obscurité et b) photo-courant des composants de structures ITO/BHJ/Al (noir), ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Al (vert) et ITO/PEDOT:PSS/BHJ/Liq/Al (bleu). La densité de puissance incidente est de $4,2\cdot 10^{-5} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 680 nm.

Les couches de PEDOT:PSS et de Liq ne permettent pas d'améliorer les performances de nos OPD. La couche de PEDOT:PSS contribue à l'augmentation du courant d'obscurité. De plus, il a été mis en évidence que ce matériau pouvait entraîner une dégradation du composant à long terme du fait de l'instabilité chimique de l'interface ITO/PEDOT:PSS. Cela serait dû au caractère hygroscopique et acide du PSS [32]–[34]. De plus, il existe des inhomogénéités électrique et structurelle au sein du mélange PEDOT:PSS provenant de la couche isolante de PSS et pouvant limiter la collection de charges au niveau des électrodes [35]. L'utilisation du Liq semble avoir uniquement un intérêt dans l'augmentation du V_{oc} de nos composants. Néanmoins ce paramètre ne faisant pas partie des figures de mérites, nous optons pour l'utilisation d'une autre couche d'interface bloquante de trous, le ZnO.

II.3.3. Cas du ZnO

Le ZnO est employé le plus souvent en tant que couche de transport d'électrons dans les composants d'architecture inverse, c'est-à-dire qu'il s'insère entre la cathode transparente et la couche active [24], [36], [37]. Il est parfois utilisé dans l'élaboration de composants adoptant une architecture directe [6], [14], [38] car il permet de bloquer les trous injectés au niveau de la cathode. Nous avons élaboré de nouvelles OPD ayant l'architecture suivante : ITO/BHJ/ZnO/Al. La Figure III.29 présente les niveaux d'énergie des différents matériaux constituant l'OPD ainsi que le transport des charges au sein des couches.

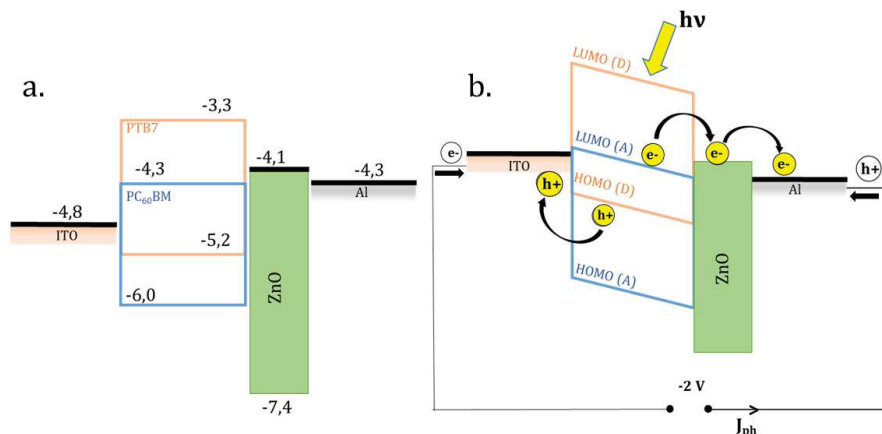


Figure III. 29 - a) Niveaux d'énergie en eV des différentes couches composant l'OPD. b) Schéma de collecte des charges photo-générées aux électrodes lorsque l'OPD est polarisée à -2 V.

Le niveau d'énergie de la HOMO du ZnO se situe à -7,4 eV. La barrière d'énergie à franchir pour les trous est donc beaucoup plus important dans le cas d'une couche d'interface de ZnO que dans le cas d'une couche de Liq. Nous estimons donc que le transport des trous, injectés depuis la cathode d'aluminium, au sein de la couche active est limité par la présence de la couche de ZnO. Sous illumination, les trous photo-générés sont transportés à travers la couche active par l'intermédiaire de la HOMO du PTB7 et collectés au niveau de l'électrode d'ITO. Les électrons, présents sur la LUMO du PC₆₀BM, sont transportés jusqu'à la LUMO du ZnO et collectés au niveau de la cathode d'aluminium (Figure III.29b).

La Figure III.30 représente les courbes J-V (a) et les spectres de sensibilité (b), de détectivité spécifique (c) et d'EQE (d) à 0 V des OPD réalisées sans et avec une couche d'interface de ZnO. Nous avons à nouveau déterminé les figures de mérite du composant à base de ZnO 4 jours après son élaboration. Elles sont représentées en bleu sur les différentes figures.

Nous constatons, pour toutes les figures de mérites, que le composant sans ZnO présente les meilleures performances. Les valeurs de sensibilité (Figure III.30b) et d'EQE (Figure III.30d) de l'OPD à base de ZnO diminuent significativement au bout de 4 jours, le composant perd environ 33 % de ses performances initiales à 0 V. Contrairement aux deux précédentes figures de mérites, la détectivité spécifique de l'OPD à base de ZnO, représentée sur la Figure III.30c, n'évolue pas après 4 jours.

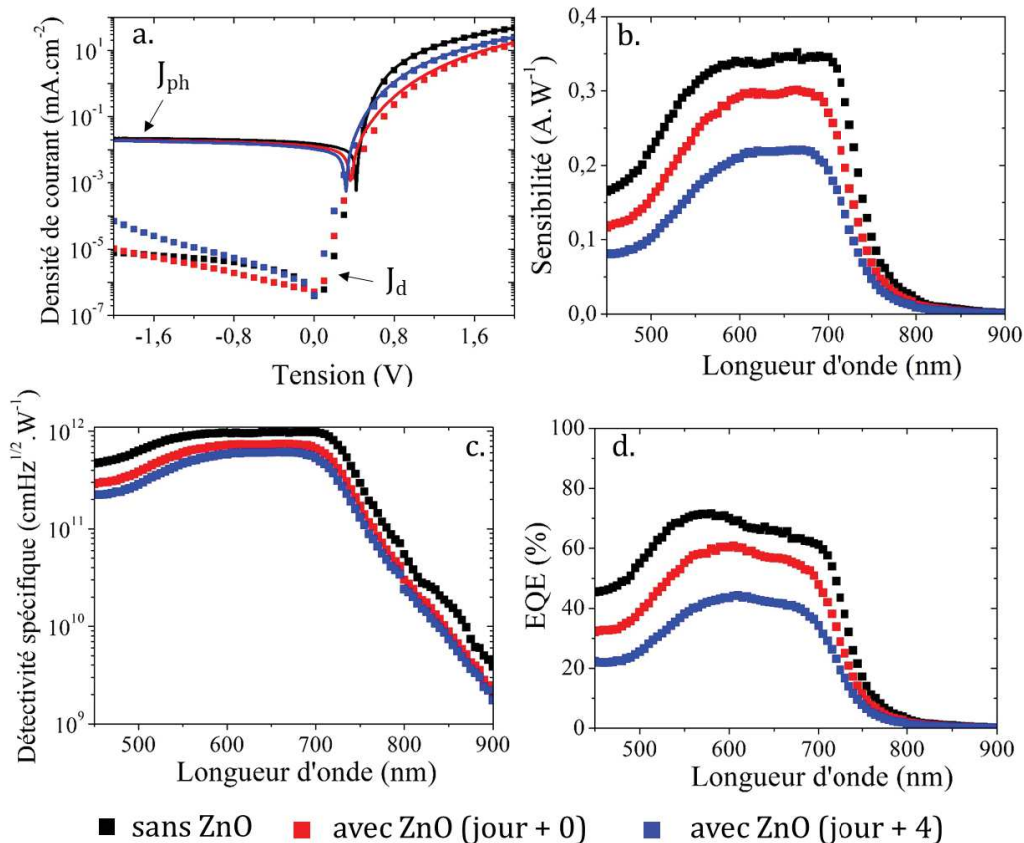


Figure III. 30 - Comparisons à 0 V des a) sensibilités, b) EQE, c) détectivités spécifiques et d) courbes J-V des composants de structures ITO/BHJ/Al et ITO/BHJ/ZnO/Al dès leur sortie de la boîte à gants (jour + 0) et 4 jours après fabrication (jour +4). La densité de puissance incidente est de $4,2.10^{-5} \text{ W.cm}^{-2}$ à 680 nm.

En ce qui concerne les courbes J-V (Figure III.30a), les densités de photo-courant des deux composants sont similaires alors que la courbe de densité de courant d'obscurité présente une pente pour des polarisations négatives pour le composant à base de ZnO. Cette pente devient plus importante au bout de 4 jours, la densité de courant d'obscurité à -2 V augmente environ d'une décade. Bien qu'il existe quelques études réalisées sur des composants à base de PTB7 insérant une couche de ZnO dans une architecture directe [6], [14], [38], aucune ne rend compte d'un tel phénomène. Nous supposons que la présence d'une telle pente est due à l'augmentation de la résistance du composant ayant pour origine la formation d'alumine, Al₂O₃. La cathode en aluminium étant déposée sur la

couche de ZnO, nous pensons que l'oxygène de ce dernier migre au niveau de l'aluminium pour former de l'alumine qui est un isolant.

Compte tenu des résultats obtenus à partir des composants réalisés avec différentes couches d'interface, nous avons choisi d'opter pour le composant dont l'architecture correspond à l'empilement : ITO/BHJ/Al.

II.4. Taille de la surface active et choix du composant final

Etant donné la configuration du système d'analyse dans lequel s'insère notre composant (détaillé dans le chapitre IV), il nous a paru important de modifier la géométrie et la taille de la surface active de ce dernier. Nous présentons les nouveaux motifs des substrats de verre couvert d'ITO ainsi que les performances d'OPD élaborées à partir de différentes tailles de surface active afin de sélectionner le composant regroupant les meilleures performances optoélectroniques.

II.4.1. Influence de la taille des surface actives sur les figures de mérite

Nous avons préparé d'autres substrats d'ITO photolithographiés à partir d'un nouveau masque dont le motif est présenté sur la Figure III.31a. Parmi les différents motifs, nous retrouvons la géométrie rectangulaire précédemment utilisée (cf. Figure III.15). Le choix d'une géométrie circulaire repose essentiellement sur la configuration du système d'analyser qui sera utilisé (cf. Chapitre IV). Nous avons fait varier la taille des surfaces actives de 3 à 20 mm². Nous avons ensuite élaboré nos OPD à partir des différents choix pris sur la morphologie de la couche active et sur l'architecture (ITO/PTB7:PC₆₀BM/Al avec un ratio D:A de 1,5:1 et une épaisseur de couche active de 180 nm). Nous représentons, sur les Figures III.31b et c, un substrat de composants encapsulés intégré au support de caractérisation.

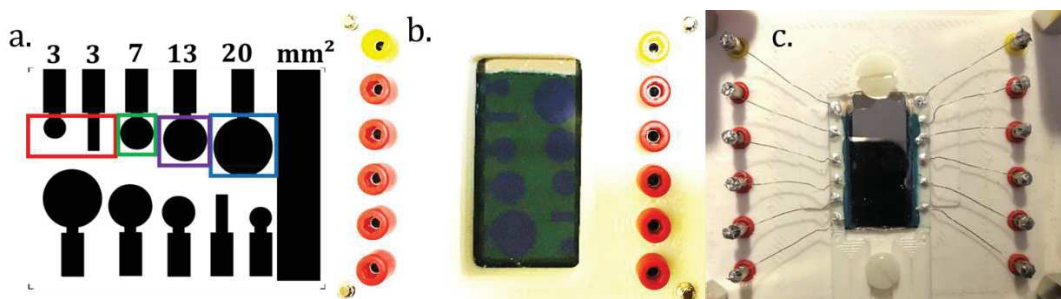


Figure III. 31 - a) Schéma du motif du nouveau masque utilisé pour la photolithographie des substrats de verre couverts d'ITO. b) et c) Photographies du substrat d'OPD de différentes tailles de surfaces actives intégré dans son support de caractérisation : b) face avant et c) face arrière pour illustrer la prise des contacts.

La Figure III.32 regroupe les évolutions, à 680 nm, des sensibilités, EQE, détectivité spécifique et ratio ON/OFF en fonction de la taille des surfaces actives des OPD polarisées 0 et -2 V. Nous n'avons pas tracé les résultats de l'OPD de géométrie rectangulaire car ils sont très similaires à ceux de l'OPD circulaire de 3 mm² de surface active.

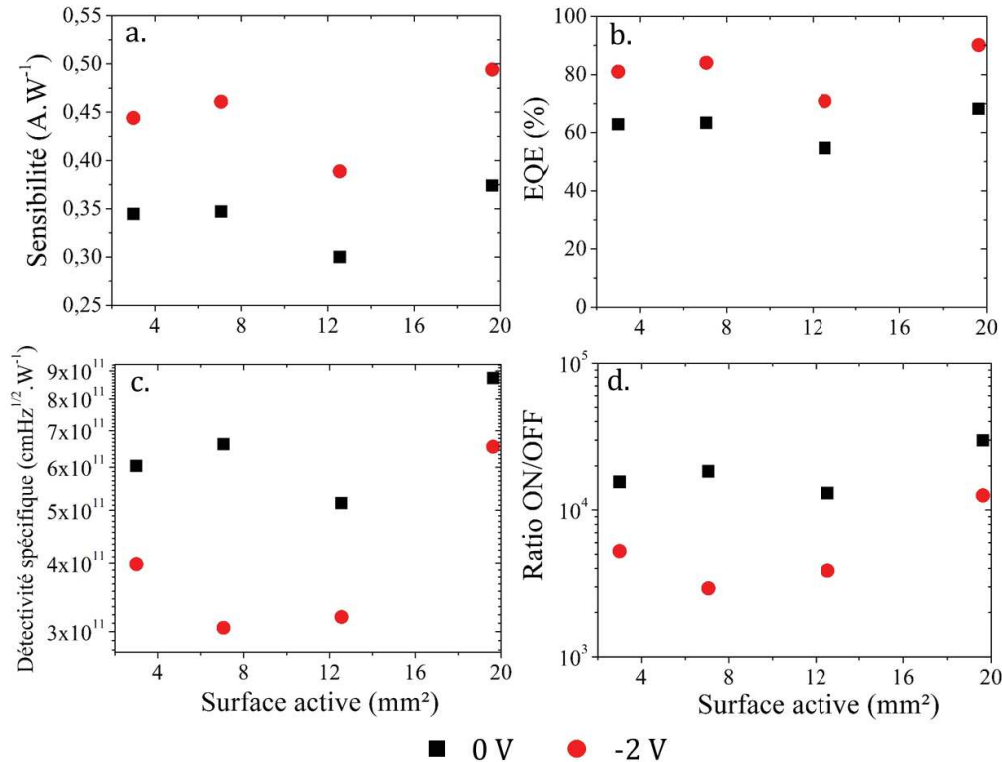


Figure III. 32 - Evolution en fonction de la taille des surfaces actives de a) la sensibilité, b) l'EQE, c) la détectivité spécifique et d) du ratio ON/OFF à 0 V (noir) et -2 V (rouge) de polarisation à 680 nm. La densité de puissance incidente est de 1,4.10⁻⁵ W.cm⁻².

L'analyse des graphes montre qu'il y a peu d'évolution des valeurs des figures de mérite en fonction des dimensions de la surface active. Néanmoins, l'OPD de surface active de 20 mm² assure les meilleures performances, garantissant une plus grande collecte de photons sans engendrer des effets de résistance de contact.

Les valeurs des figures de mérite de ce composant sont regroupées dans le Tableau III.4.

Tableau III. 4 - Géométrie et valeurs des figures de mérite pour le composant utilisé.

Architecture OPD	ITO/BHJ/Al	
Couche active	PTB7:PC ₆₀ BM 1,5:1 180 nm	
Taille surface active	20 mm ²	
@680 nm	0 V	-2 V
R (A.W⁻¹)	0,36 ± 0,02	0,5 ± 0,01
EQE (%)	70 ± 3	90 ± 5
J_a (mA.cm⁻²)	10 ⁻⁶ ± 10 ⁻⁷	2.10 ⁻⁶ ± 10 ⁻⁷
D* (cmHz^{1/2}.W⁻¹)	8,3.10 ¹¹ ± 0,3.10 ¹¹	6,5.10 ¹¹ ± 10 ¹¹

Nous avons vérifié la linéarité du composant en traçant l'évolution de la densité de photocourant en fonction de la densité de puissance lumineuse incidente (cf. chapitre I paragraphe III.4) représentée sur la Figure III.33. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'une LED émettant à 650 nm.

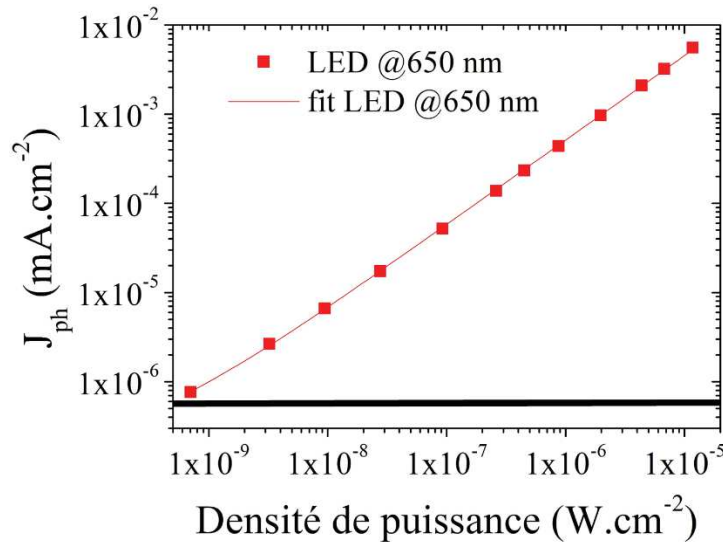


Figure III. 33 - Vérification de la linéarité du composant optimisé. Le trait noir représente le niveau de la densité de courant d'obscurité.

Nous observons un comportement linéaire de l'OPD de surface active de 20 mm^2 notamment vers les faibles densités de puissance qui sont de l'ordre de grandeur du signal de fluorescence émis par les micro-algues ($10^{-9} \text{ W.cm}^{-2}$). Ce comportement associé aux figures de mérite obtenues nous permet de retenir ce composant pour notre application.

II.5. Positionnement de la photodiode optimisée par rapport à l'état de l'art

La Figure III.34 regroupe les figures de mérites : sensibilité, EQE, densité de courant d'obscurité et détectivité spécifique, d'OPD de la littérature ayant une plage de détection couvrant 680 nm, longueur d'onde maximale d'émission de fluorescence des micro-algues. Les OPD que nous avons optimisées dans ces travaux de thèse présentent des caractéristiques similaires à celles données dans la littérature. En termes de sensibilité et d'EQE pour une même polarisation, nos résultats se classent parmi les meilleurs répertoriés.

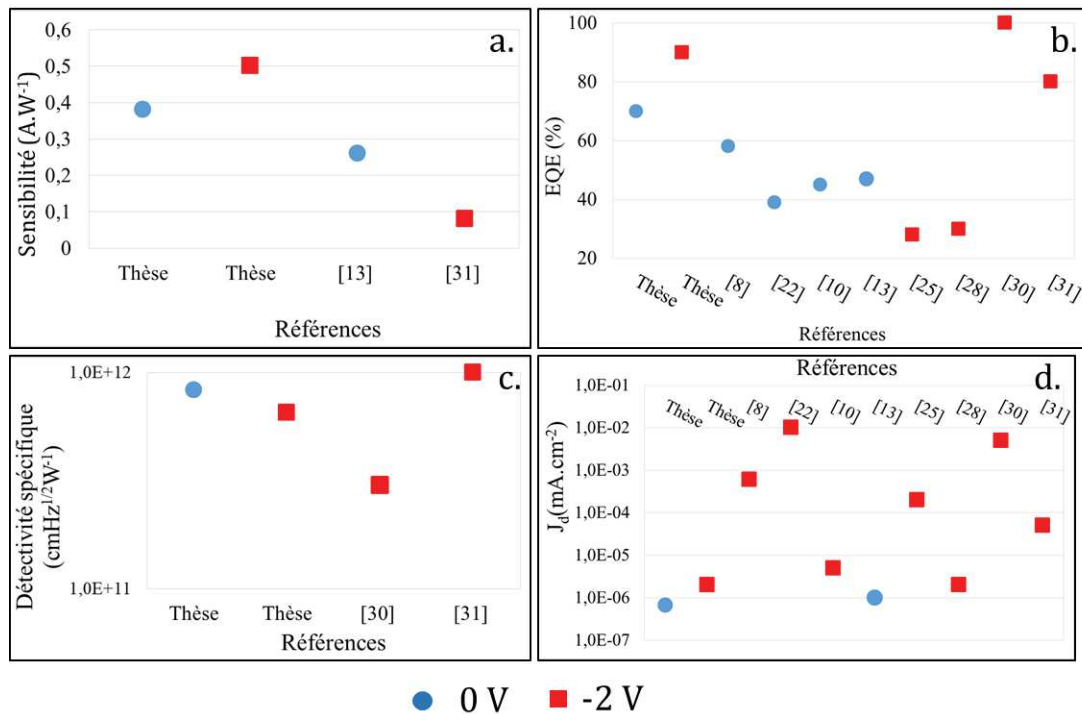


Figure III. 34 - Comparatif des figures de mérite des OPD réalisées dans ce travail et celles reportées dans la littérature : a) la sensibilité, b) l'EQE, c) la détection spécifique et e) la densité de courant d'obscurité.

III. Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, nous nous sommes consacrés à la réalisation et la caractérisation des photodiodes. Nous avons choisi plusieurs matériaux et paramètres d'optimisation reliés à : (1) l'amélioration de la morphologie de la couche active, (2) la réduction de l'injection des charges responsables du courant d'obscurité et (3) la maximalisation de la collecte de photons de fluorescence algale. Ainsi, nous avons pu concevoir des OPD présentant de bonnes performances en faisant varier la nature du matériau accepteur (PC60BM et PC70BM), le ratio D:A (1:1,5, 1:1 et 1,5:1) l'épaisseur du film de la couche active (90, 130, 150 et 180 nm).

L'architecture finale des OPD optimisées nécessite un unique dépôt par voie liquide et le dépôt de la cathode ce qui rend le processus de fabrication simple et rapide. Nous avons pu augmenter la taille de la surface active de nos OPD, sans en diminuer les performances, afin de les adapter à la géométrie du dispositif de détection. Les caractéristiques optoélectroniques montrent que les composants optimisés se rapprochent des performances d'OPD reportées dans la littérature en termes de sensibilité, EQE et densité de courant d'obscurité. De plus, à notre connaissance, aucune OPD réalisée à partir du mélange PTB7:PC₆₀BM en proportion 1,5:1 n'avait encore été reportée à ce jour.

Dans le chapitre suivant, nous présentons le système d'analyse dans lequel s'insère les OPD développées dans ce travail ainsi que les résultats de détection de la fluorescence.

IV. Bibliographie

- [1] G. J. Hedley, A. J. Ward, A. Alekseev, C. T. Howells, E. R. Martins, L. A. Serrano, G. Cooke, A. Ruseckas, et I. D. W. Samuel, « Determining the optimum morphology in high-performance polymer-fullerene organic photovoltaic cells », *Nature Communications*, vol. 4, n° 1, p. 1-10, 2013.
- [2] F. Liu, W. Zhao, J. R. Tumbleston, C. Wang, Y. Gu, D. Wang, A. L. Briseno, H. Ade, et T. P. Russell, « Understanding the Morphology of PTB7:PCBM Blends in Organic Photovoltaics », *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n° 5, p. 1301377, 2014.
- [3] S. Foster, F. Deledalle, A. Mitani, T. Kimura, K.-B. Kim, T. Okachi, T. Kirchartz, J. Oguma, K. Miyake, J. R. Durrant, S. Doi, et J. Nelson, « Electron Collection as a Limit to Polymer:PCBM Solar Cell Efficiency: Effect of Blend Microstructure on Carrier Mobility and Device Performance in PTB7:PCBM », *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n° 14, p. 1400311, 2014.
- [4] W. Chen, T. Xu, F. He, W. Wang, C. Wang, J. Strzalka, Y. Liu, J. Wen, D. J. Miller, J. Chen, K. Hong, L. Yu, et S. B. Darling, « Hierarchical Nanomorphologies Promote Exciton Dissociation in Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells », *Nano Letters*, vol. 11, n° 9, p. 3707-3713, 2011.
- [5] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, et L. Yu, « For the Bright Future-Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells with Power Conversion Efficiency of 7.4% », *Advanced Materials*, vol. 22, n° 20, p. E135-E138, 2010.
- [6] S. B. Dkhil, D. Duché, M. Gaceur, A. K. Thakur, F. B. Aboura, L. Escoubas, J.-J. Simon, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Q. Bao, M. Fahlman, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, et J. Ackermann, « Interplay of Optical, Morphological, and Electronic Effects of ZnO Optical Spacers in Highly Efficient Polymer Solar Cells », *Advanced Energy Materials*, vol. 4, n° 18, p. 1400805, 2014.
- [7] Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, et Y. Cao, « Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure », *Nature Photonics*, vol. 6, n° 9, p. 591-595, 2012.
- [8] M. Jahnel, M. Thomschke, S. Ullbrich, K. Fehse, J. D. An, H. Park, K. Leo, C. Im, et V. Kirchhoff, « On/off-ratio dependence of bulk hetero junction photodiodes and its impact on electro-optical properties », *Microelectronic Engineering*, vol. 152, p. 20-25, 2016.
- [9] Y.-R. Lin, J.-H. Chang, W.-L. Tsai, C.-H. Cho, et H.-W. Lin, « A high efficiency UV-vis organic photodetector by an invertedPTB7: PC71BM bulk heterojunction structure », présenté à 2015 IEEE sensors, South Korea, 2015, p. 1-3.
- [10] C. M. Lochner, Y. Khan, A. Pierre, et A. C. Arias, « All-organic optoelectronic sensor for pulse oximetry », *Nature Communications*, vol. 5, n° 1, p. 1-7, 2014.
- [11] D. Huang, Y. Li, Z. Xu, S. Zhao, L. Zhao, et J. Zhao, « Enhanced performance and morphological evolution of PTB7:PC71BM polymer solar cells by using solvent mixtures with different additives », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, n° 12, p. 8053-8060, 2015.
- [12] A. Guerrero, N. F. Montcada, J. Ajuria, I. Etxebarria, R. Pacios, G. Garcia-Belmonte, et E. Palomares, « Charge carrier transport and contact selectivity limit the operation of PTB7-based organic solar cells of varying active layer thickness », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, n° 39, p. 12345, 2013.
- [13] F. Lefèvre, A. Chalifour, L. Yu, V. Chodavarapu, P. Juneau, et R. Izquierdo, « Algal fluorescence sensor integrated into a microfluidic chip for water pollutant detection », *Lab Chip*, vol. 12, n° 4, p. 787-793, 2012.
- [14] S. B. Dkhil, M. Pfanmöller, M. I. Saba, M. Gaceur, H. Heidari, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, A. Guerrero, J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, A. Mattoni, S. Bals, et J. Ackermann, « Toward High-Temperature Stability of PTB7-Based Bulk Heterojunction Solar Cells: Impact of Fullerene Size and Solvent Additive », *Advanced Energy Materials*, vol. 7, n° 4, p. 1601486, 2017.
- [15] G. J. Hedley, A. Ruseckas, et I. D. W. Samuel, « Light Harvesting for Organic Photovoltaics », *Chemical Reviews*, vol. 117, n° 2, p. 796-837, 2017.

- [16] V. Pranculis, A. Ruseckas, D. A. Vithanage, G. J. Hedley, I. D. W. Samuel, et V. Gulbinas, « Influence of Blend Ratio and Processing Additive on Free Carrier Yield and Mobility in PTB7:PC71BM Photovoltaic Solar Cells », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 18, p. 9588-9594, 2016.
- [17] S. J. Lou, J. M. Szarko, T. Xu, L. Yu, T. J. Marks, et L. X. Chen, « Effects of Additives on the Morphology of Solution Phase Aggregates Formed by Active Layer Components of High-Efficiency Organic Solar Cells », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 51, p. 20661-20663, 2011.
- [18] F. C. Krebs, « Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, n° 4, p. 394-412, 2009.
- [19] C. J. Lawrence, « The mechanics of spin coating of polymer films », *Physics of Fluids*, vol. 31, n° 10, p. 2786, 1988.
- [20] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, et N. B. Larsen, « 6 Studies of spin-coated polymer films », *Annual Reports Section « C » (Physical Chemistry)*, vol. 101, p. 174, 2005.
- [21] A. K. Diallo, M. Gaceur, N. Berton, O. Margeat, J. Ackermann, et C. Videlot-Ackermann, « Towards solution-processed ambipolar hybrid thin-film transistors based on ZnO nanoparticles and P3HT polymer », *Superlattices and Microstructures*, vol. 58, p. 144-153, 2013.
- [22] M. Jahnel, M. Thomschke, K. Fehse, U. Vogel, J. D. An, H. Park, K. Leo, et C. Im, « Integration of near infrared and visible organic photodiodes on a complementary metal-oxide-semiconductor compatible backplane », *Thin Solid Films*, vol. 592, p. 94-98, 2015.
- [23] A. Grimoldi, L. Colella, L. La Monaca, G. Azzellino, M. Caironi, C. Bertarelli, D. Natali, et M. Sampietro, « Inkjet printed polymeric electron blocking and surface energy modifying layer for low dark current organic photodetectors », *Organic Electronics*, vol. 36, p. 29-34, 2016.
- [24] B. Zhang, M. T. Trinh, B. Fowler, M. Ball, Q. Xu, F. Ng, M. L. Steigerwald, X.-Y. Zhu, C. Nuckolls, et Y. Zhong, « Rigid, Conjugated Macrocycles for High Performance Organic Photodetectors », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, n° 50, p. 16426-16431, 2016.
- [25] Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu, et Y. Yang, « Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 22, p. 3979-3983, 2007.
- [26] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J. S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, et A. J. Heeger, « High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm », *Science*, vol. 325, n° 5948, p. 1665-1667, 2009.
- [27] I. K. Kim, B. N. Pal, M. Ullah, P. L. Burn, S.-C. Lo, P. Meredith, et E. B. Namdas, « High-Performance, Solution-Processed Non-polymeric Organic Photodiodes », *Advanced Optical Materials*, vol. 3, n° 1, p. 50-56, 2015.
- [28] E. Saracco, B. Bouthinon, J.-M. Verilhac, C. Celle, N. Chevalier, D. Mariolle, O. Dhez, et J.-P. Simonato, « Work Function Tuning for High-Performance Solution-Processed Organic Photodetectors with Inverted Structure », *Advanced Materials*, vol. 25, n° 45, p. 6534-6538, 2013.
- [29] Y. Higashi, K.-S. Kim, H.-G. Jeon, et M. Ichikawa, « Enhancing spectral contrast in organic red-light photodetectors based on a light-absorbing and exciton-blocking layered system », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n° 3, p. 034502, 2010.
- [30] R. Dong, C. Bi, Q. Dong, F. Guo, Y. Yuan, Y. Fang, Z. Xiao, et J. Huang, « An Ultraviolet-to-NIR Broad Spectral Nanocomposite Photodetector with Gain », *Advanced Optical Materials*, vol. 2, n° 6, p. 549-554, 2014.
- [31] J. Qi, W. Qiao, X. Zhou, D. Yang, J. Zhang, D. Ma, et Z. Y. Wang, « High-Detectivity All-Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 to 1100 nm », *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 217, n° 15, p. 1683-1689, 2016.
- [32] H.-L. Yip et A. K.-Y. Jen, « Recent advances in solution-processed interfacial materials for efficient and stable polymer solar cells », *Energy & Environmental Science*, vol. 5, n° 3, p. 5994, 2012.
- [33] M. P. de Jong, L. J. van IJzendoorn, et M. J. A. de Voigt, « Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes », *Applied Physics Letters*, vol. 77, n° 14, p. 2255-2257, 2000.

- [34] K. W. Wong, H. L. Yip, Y. Luo, K. Y. Wong, W. M. Lau, K. H. Low, H. F. Chow, Z. Q. Gao, W. L. Yeung, et C. C. Chang, « Blocking reactions between indium-tin oxide and poly (3,4-ethylene dioxothiophene):poly(styrene sulphonate) with a self-assembly monolayer », *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 15, p. 2788-2790, 2002.
- [35] L. S. C. Pingree, B. A. MacLeod, et D. S. Ginger, « The Changing Face of PEDOT:PSS Films: Substrate, Bias, and Processing Effects on Vertical Charge Transport », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 21, p. 7922-7927, 2008.
- [36] X. Liu, H. Wang, T. Yang, W. Zhang, I.-F. Hsieh, S. Z. D. Cheng, et X. Gong, « Solution-processed near-infrared polymer photodetectors with an inverted device structure », *Organic Electronics*, vol. 13, n° 12, p. 2929-2934, 2012.
- [37] H. Kim, B. Song, K. Lee, J. Kim, et J. Kanicki, « High-performance PBT7-Th:PC 70 BM polymer photodiode with transferred charge blocking layers », *Organic Electronics*, 2018.
- [38] S. B. Dkhil, M. Pfannmöller, S. Bals, T. Koganezawa, N. Yoshimoto, D. Hannani, M. Gaceur, C. Videlot-Ackermann, O. Margeat, et J. Ackermann, « Square-Centimeter-Sized High-Efficiency Polymer Solar Cells: How the Processing Atmosphere and Film Quality Influence Performance at Large Scale », *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n° 13, p. 1600290, 2016.

**CHAPITRE IV :
MISE AU POINT DE LA
DETECTION D'UN
BIOCAPTEUR OPTIQUE
POUR LA MESURE DE LA
POLLUTION DE L'EAU**

Table des matières du chapitre IV

I.Vers le <i>Lab-on-Chip</i> pour la surveillance de la pollution de l'eau	152
I.1. Concept de « <i>Lab-on-chip</i> »	152
I.2. LoC pour l'analyse de la pollution de l'eau.....	153
I.2.1. LoC intégrant un biocapteur optique à base de micro-algues.....	154
I.2.2. Polluants et éléments sensibles aux polluants	156
I.3. Description du LoC utilisé.....	157
I.3.1. Première génération de LoC élaboré au LAAS-CNRS.....	157
I.3.2. Source d'excitation optique : la LED	159
I.3.3. Les filtres optiques utilisés.....	160
I.3.3.1. Filtre d'excitation	160
I.3.3.2. Filtre d'émission.....	160
I.3.4. Le système optique complet	161
II.Micro-organismes sensibles aux polluants : les micro-algues.....	162
II.1. Présentation des micro-algues utilisées.....	162
II.2. Processus de photosynthèse.....	163
II.3. Effet des polluants sur la fluorescence des micro-algues.....	165
III.Protocole de culture des algues et caractérisations optiques	166
III.1. Protocole de culture.....	166
III.1.1. Préparation milieu de culture	166
III.1.2. Mise en culture et repiquage des algues	167
III.2. Etude de la croissance des algues par suivi des propriétés optiques	168
III.2.1. Courbe de croissance des micro-algues	168
III.2.2. Suivi de croissance par absorption	170
III.2.3. Suivi de croissance par fluorescence.....	171
III.3. Fluorescence détectée par photo-courant.....	172
IV.Effet du Diuron sur la fluorescence des micro-algues	174
IV.1. Préparation de la gamme de Diuron	174
IV.1.1. Présentation du Diuron.....	174
IV.1.2. Effet de l'éthanol sur la fluorescence algale.....	175
IV.2. Résultats des mesures en présence de Diuron	176
IV.2.1. Détection de la fluorescence algale par la mesure du photo-courant	177
IV.2.2. Détermination de la plus faible concentration de Diuron détectable.....	178
IV.3. Intérêt du multi-biocapteur	180
V.Conclusion du chapitre IV.....	181
VI.Bibliographie.....	182

Dans ce chapitre, nous nous intéressons au microsystème d'analyse pour lequel nous avons optimisé une photodiode organique (OPD). Il s'agit de la détection optique de polluants par la mesure des variations du signal de fluorescence algal au sein d'un *Lab-on-Chip*⁵(LoC). Dans un premier temps, nous définissons le concept de LoC pour faire, ensuite, un bref état des lieux dans le domaine de la surveillance de la pollution de l'eau. Nous présentons le dispositif utilisé ainsi que les différents éléments constituant le capteur optique, ce dernier intégrant le microsystème d'analyse. Par la suite, nous introduisons les micro-organismes choisis, le principe de la photosynthèse ainsi que l'effet des polluants sur la fluorescence de ces micro-organismes. Enfin nous présentons les premiers résultats de détection de Diuron obtenus avec notre biocapteur optique.

I. Vers le *Lab-on-Chip* pour la surveillance de la pollution de l'eau

Avant de développer notre discussion sur les LoC, il est essentiel d'avoir une idée précise de ce nous appelons biocapteur. Nous avons choisi la définition de Turner *et al.* [1] : il s'agit d'un dispositif analytique incorporant un élément biologique de détection associé ou intégré à un transducteur. Le rôle du biocapteur est de produire un signal électronique corrélé à la concentration d'un produit chimique spécifique ou d'un ensemble de produits chimiques. Dans le cadre de ce chapitre, l'élément biologique est une micro-algue et le transducteur, notre OPD optimisée. Dans ces travaux, le biocapteur optique est constitué des micro-algues et du capteur optique (ce dernier regroupant une diode électroluminescente, des filtres optiques et l'OPD) Nous pouvons maintenant nous intéresser au concept de Lab-on-Chip.

I.1. Concept de « *Lab-on-chip* »

Le *Lab-on-Chip* (LoC), ou encore laboratoire sur puce, est un concept qui émerge dans les années 90, il se situe à l'interface entre la biologie et les sciences de l'ingénieur [2]. L'idée de ce concept est d'effectuer, à petite échelle, une ou plusieurs opérations d'analyses expérimentales généralement réalisées par des opérateurs en laboratoire. Les LoC ont largement été utilisés dans les domaines de la biologie, des sciences de l'environnement,

⁵ Expression anglaise pour désigner le concept de Laboratoire sur puce

de la chimie, de l'alimentation et de la médecine [3]–[15]. Le premier laboratoire sur puce a été développé en 1979 par Terry *et al.* [16]. Il s'agit d'un système miniaturisé d'analyse de gaz par chromatographie couplé à une mesure de conductivité thermique, le tout élaboré sur un substrat de silicium d'environ 20 cm² de surface. Ce dispositif a permis de réduire le temps d'analyse de quelques minutes à la dizaine de secondes.

Au sein d'un LoC, l'ensemble des techniques d'analyses (chromatographie, électrochimie, optique, ...) et de transport d'analytes, généralement via une structure fluidique [17], est miniaturisé. Les canaux micro-fluidiques sont de l'ordre de la centaine de nanomètres à la centaine de micromètres de largeur et les chambres d'analyse de l'ordre de la dizaine de millimètre de diamètre. Ainsi, quand bien même les dimensions du LoC restent petites, plusieurs méthodes d'analyses peuvent être intégrées sur un même dispositif. Ce type de technologie a pour avantages, d'une part, la faible consommation énergétique, la portabilité des dispositifs et un coût de fabrication et d'utilisation faibles par rapport au coût des appareils d'analyse macroscopique. L'un des autres avantages réside dans l'utilisation de volumes d'échantillon et de consommables faibles. Par la suite, nous nous intéressons plus particulièrement aux LoC développés pour la surveillance de la pollution des eaux.

I.2. LoC pour l'analyse de la pollution de l'eau

Les techniques traditionnelles de surveillance des eaux de surface ou souterraines sont généralement basées sur des analyses de laboratoire d'échantillons d'eau représentatifs recueillis sur le terrain. Lors du transfert en laboratoire, les échantillons peuvent changer avant l'analyse du fait de transformations chimiques, biologiques ou physiques. De plus, les équipements utilisés sont généralement très volumineux et difficiles à transporter sur le terrain. Alternativement, les LoC, constituant des systèmes portables de surveillance de la qualité des eaux, sembleraient bien adaptés pour apporter une première expertise du niveau de pollution en amont des méthodes analytiques standards. En particulier, la présence de nutriments, de pesticides et de métaux lourds dans les eaux constitue une grave menace pour la santé humaine. Il est donc nécessaire de développer des LoC regroupant des techniques d'analyses de ce type de composés afin d'identifier rapidement les zones contaminées. Comme dit précédemment, les LoC peuvent regrouper sur un même dispositif plusieurs techniques de mesure. Pour le suivi de la pollution de l'eau, nous pouvons identifier deux des principaux modes de détection : la détection par voie

électrochimique, par intégration de microélectrodes [5], [18]–[21], et celle par voie optique [22]–[29]. Parmi les divers LoC reportés, la plupart sont des biocapteurs, c'est-à-dire qu'ils utilisent des biosystèmes (micro-organismes algaux par exemple) pour détecter la présence de polluants (cf. paragraphe I.2.2). La suite de ce chapitre traite en particulier les LoC intégrant un biocapteur optique.

I.2.1. LoC intégrant un biocapteur optique à base de micro-algues

Dans la littérature, les LoC intégrant un biocapteur optique à base de micro-algues comportent une source d'excitation lumineuse adaptée à l'absorption des micro-algues, un photo-détecteur capable de récupérer le signal émis par les micro-organismes et des filtres optiques pour s'affranchir des longueurs d'onde indésirables [22]–[24], [26]. Le schéma de la Figure IV.1 représente le biocapteur optique utilisé dans ces travaux de thèse.

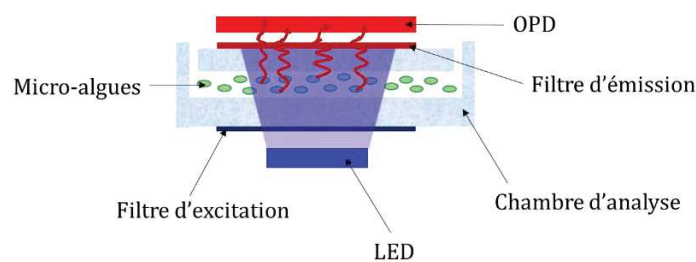


Figure IV. 1 - Schéma de la structure complète du biocapteur optique.

Dans notre système, une LED bleue, centrée à 470 nm, excite les algues, injectées dans la chambre d'analyse, qui vont émettre un signal de fluorescence centré à 680 nm. Cette fluorescence est détectée par l'OPD. La plupart des photodiodes sont sensibles sur une gamme spectrale plus étendue que le spectre d'émission des micro-algues. Les rayons lumineux issus de la source d'excitation sont des signaux parasites à minimiser d'autant plus que le signal de fluorescence des micro-algues est souvent très faible. Nous verrons dans notre cas que le plus petit rapport signal sur bruit vaut 4 (le signal et le bruit étant respectivement le photo-courant généré par la fluorescence des algues dans leur phase de croissance et le courant d'obscurité de notre OPD, cf. Figure IV.9). Afin de réduire la lumière indésirable, nous utilisons des filtres optiques dont les caractéristiques seront détaillées par la suite (cf. paragraphe I.3.3). La Figure IV.2 représente le schéma de deux LoC comportant un système de détection optique de fluorescence très proche de celui développé au cours de ces travaux de thèse. Ils sont constitués de sources excitatrices et de photodiodes intégrées pour la détection de la fluorescence des micro-algues [22], [23].

Sur la Figure IV.2a, Lefèvre *et al.* [22] choisissent d'intégrer dans leur LoC des composants optoélectroniques organiques, soit des OLED bleue e) et OPD a), et un jeu de deux filtres optiques b) et d). Chaque composant organique est situé de part et d'autre du canal micro-fluidique (c) qui accueille les micro-algues en suspension dans leur milieu. La source d'excitation des OLED est coupée par le filtre d). Le second filtre b) est situé au-dessus de la structure micro-fluidique permettant aux OPD, positionnées dans l'axe des cuves d'analyse, de détecter uniquement la fluorescence algale.

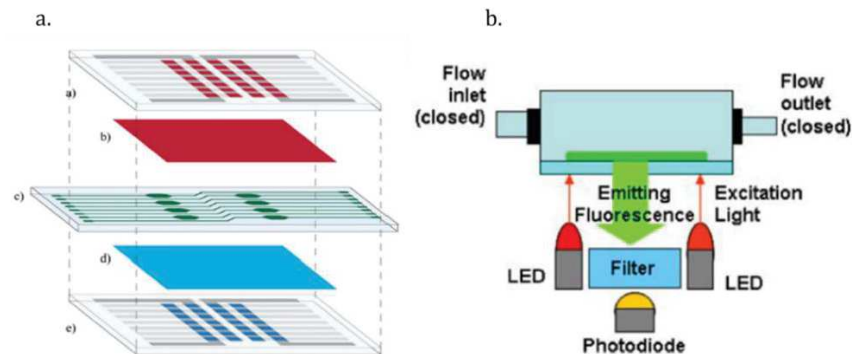


Figure IV. 2 - Schémas de LoC pour la détection optique de fluorescence chlorophylle de micro-algues. a) et b) extraits de [22] et [23] respectivement.

Scogamiglio *et al.* [23] développent un LoC similaire, reporté sur la Figure IV.2b, dont les composants optoélectroniques inorganiques sont positionnés du même côté de la structure fluidique. La source excitatrice, des LED rouges, excite les micro-algues qui sont, dans ce cas, présentes sous forme d'un film mince intégré à la structure micro-fluidique. Notons qu'un seul filtre, positionné en face de la photodiode, est utilisé dans ce LoC. Ces deux dispositifs intègrent une détection optique de la fluorescence algale. Il est envisageable de coupler cette détection à d'autres mesures telles que les mesures de pH ou de l' O_2 notamment comme réalisé dans les travaux de Tahirbegi *et al.* [24]. Ils développent un multi-biocapteur/capteur, dont le schéma est représenté sur la Figure IV.3, dans lequel ils réalisent des mesures (i) d'oxygène produit par la respiration algale, (ii) de fluorescence algale (partie multi-biocapteur) et (iii) de pH (capteur).

Ils intègrent à leur structure micro-fluidique des micro-algues sous forme de biofilms et des couches de matériaux sensibles au pH et à l' O_2 (« *pH sensor layer* » et « *O₂ sensor layer* ») qui émettent un signal optique décelé par les détecteurs commerciaux. Le LoC utilisé dans ces travaux de thèse est également un multi-biocapteur. Des mesures d' O_2 sont possibles par électrochimie grâce à l'insertion de microélectrodes [18].

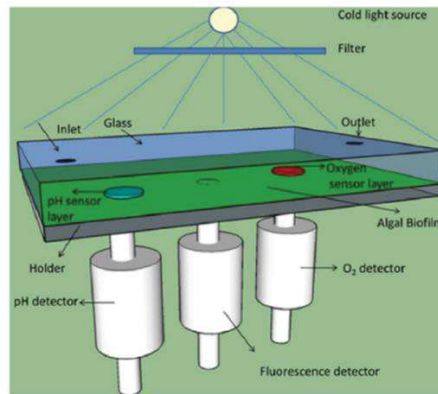


Figure IV. 3 - Schéma de LoC pour l'analyse de l'eau intégrant des mesures de pH, d'oxygène et de fluorescence produits par des micro-algues présentes sous forme de biofilms (extraits de [24]).

La partie capteur électrochimique de notre dispositif sera brièvement présentée dans le paragraphe I.3. Le développement de LoC couplant plusieurs mesures permet ainsi d'obtenir des indicateurs de surveillance de l'eau comme la présence de substances toxiques, le pH et la turbidité. Les mesures des deux derniers indicateurs ont, notamment, été déjà intégrées dans un dispositif portable appelé « Lab-on-a-disc » développé par Czugala *et al.* [28].

I.2.2. Polluants et éléments sensibles aux polluants

Il existe plusieurs classes de polluants présents dans les eaux de surface et souterraines. Parmi ces classes, nous distinguons les métaux lourds⁶ et les pesticides. Les métaux lourds ont des effets divers sur les organismes aquatiques en fonction du métal et de l'organisme considéré. A noter que pour les organismes algaux, certains métaux comme le cuivre sont nécessaires à leur croissance. Ils entrent d'ailleurs dans la composition de leur milieu de culture en quantité très faible (cf. tableau IV.1). A des concentrations élevées, certains métaux ont une action sur le processus de photosynthèse de plusieurs organismes aquatiques. Par exemple, les métaux comme le cuivre, le cadmium ou le zinc sont des inhibiteurs de l'incorporation d'éléments comme le manganèse dans le phytoplancton marin [30]. Au sein des LoC, les métaux peuvent être détectés par voie électrochimique [5]. Ils sont également détectables par leur effet sur le fonctionnement physiologique de micro-organismes. Par exemple, les travaux de Chouteau *et al.* [31] mettent en évidence, par mesure conductimétrique, l'effet du cadmium sur l'activité enzymatique de micro-

⁶ Lorsque nous parlons de la toxicité des métaux lourds, il s'agit en réalité de celle des ions métalliques capables de se lier aux molécules du métabolisme.

algues vertes alors que ceux de Matorin *et al.* reportent l'effet de nanoparticules d'argent sur la fluorescence algale [32].

Les pesticides, pour leur part, sont des substances chimiques utilisées en agriculture pour protéger les cultures agricoles ou pour détruire les éléments indésirables dans les zones de production. Ils servent également à détruire ou repousser des organismes nuisibles pour l'homme et ses productions (les insecticides par exemple). Nous pouvons identifier trois grandes familles de produits pesticides :

- les insecticides (acaricides et aphicides contre les acariens et pucerons respectivement),
- les herbicides (désherbants, débroussaillants, défanants),
- les fongicides et fongistatiques (produits phytosanitaires).

Les pesticides peuvent aussi être regroupés selon la famille chimique de leur agent actif. Les familles chimiques connues sont les triazines (dont l'Atrazine et la Simazine), les carbamates, les urées substituées (Diuron), les organophosphorés (Glyphosate) et les organochlorés (dont le Lindane). La pollution des eaux de surface et souterraines par les pesticides a un impact non négligeable sur la ressource en eau constituant l'une des causes de non-conformité de l'eau potable. Comme certains métaux, les pesticides peuvent être détectés en utilisant des micro-organismes ou encore des composés de types enzymatiques [21].

I.3. Description du LoC utilisé

I.3.1. Première génération de LoC élaboré au LAAS-CNRS

Une première génération de LoC a été développée au cours de la thèse d'Aliki Tsopela [33]. Ses travaux ont consisté à élaborer un dispositif portable contenant des chambres d'analyses intégrant des microélectrodes. Il s'agissait de suivre par électrochimie les changements induits par la présence d'herbicides sur l'activité métabolique de micro-algues, la *Chlamydomonas reinhardtii* (cf. paragraphe II.1), par détection de l'oxygène dissout⁷. Les micro-algues étaient excitées à l'aide d'une lampe halogène ou d'une diode électroluminescente organique (OLED) bleue. Trois microélectrodes permettaient de

⁷ De manière générale, dans l'obscurité, la photosynthèse des algues est inactive et la vitesse de consommation d'oxygène dissous correspond à la respiration des algues. Sous éclairage, les micro-algues produisent de l'oxygène par photosynthèse. En présence d'herbicide, l'activité métabolique et photosynthétique de l'algue diminue, la production d'O₂ est moindre.

mesurer l'oxygène dissous et le pH de l'eau par ampérométrie ou potentiométrie. A ce stade, seule la détection par voie électrochimique avait pu être développée dans l'équipe [18], [19]. La Figure IV.4 reporte un schéma et une photographie du premier LoC.

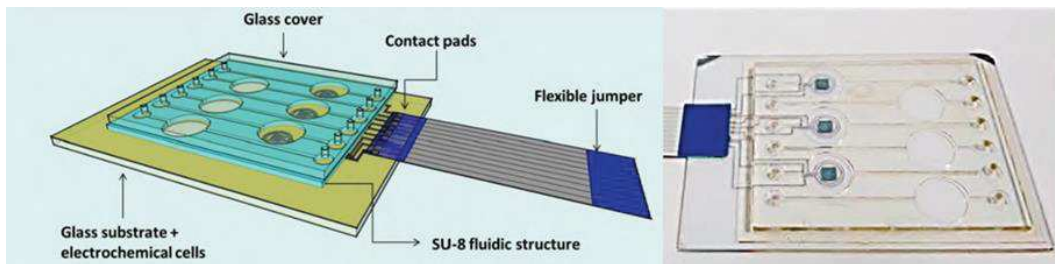


Figure IV. 4 - Schéma et photographie du LoC développé au cours des travaux de thèse d'Aliki Tsopela [33].

Le LoC, mesurant environ 5 cm de long, disposait de six chambres d'analyse : trois dédiées à la mesure électrochimique et trois autres à la détection optique développée par la suite dans ces travaux. Les chambres d'analyse de géométrie sphérique permettent d'accueillir un volume d'échantillon d'analyse de 12,5 μL . Les canaux fluidiques avaient une largeur de 500 μm .

Une seconde fluidique utilisée pour ces travaux, différente de la première génération, a été développée au cours du post-doctorat de Fadhila Sekli. Une photographie est présentée sur la Figure IV.5.

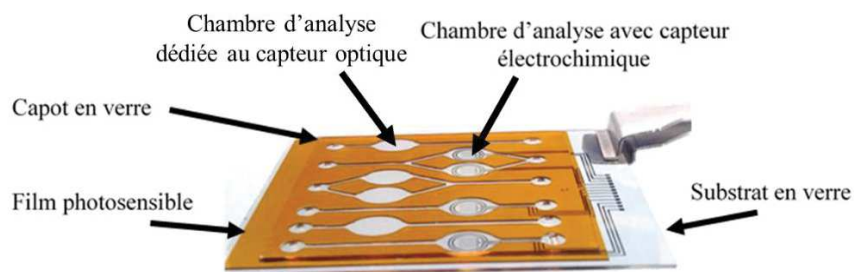


Figure IV. 5 - Photographie de la seconde structure micro fluidique développée par F. Sekli, intégrant les microélectrodes pour la détection électrochimique.

La seconde génération de structure micro-fluidique dispose de quatre chambres d'analyses de géométrie en forme d'ellipse pour chaque type de détection. Le volume d'une chambre d'analyse reste de 12 μL . Des modifications ont été apportées sur le capteur électrochimique notamment sur la géométrie de l'électrode de travail pour améliorer la transparence du biocapteur. La réalisation de la structure fluidique et des microélectrodes ne sera pas détaillée, seule la partie détection optique du LoC étant l'objet de ce chapitre.

Nous rappelons que la partie capteur optique est constituée d'une LED bleue utilisée pour l'excitation des algues, de la photodiode organique (OPD) optimisée (chapitre III) pour

détecter l'émission de fluorescence des micro-algues et de deux filtres optiques. Hormis les caractéristiques de l'OPD déjà présentées dans le chapitre précédent, nous détaillons les propriétés optiques de la source d'excitation et des filtres utilisés dans les paragraphes qui suivent.

I.3.2. Source d'excitation optique : la LED

Comme cela a été mis en évidence dans les travaux de Tsopele *et al.* [18], l'activité photosynthétique des micro-algues utilisées est amplifiée avec l'utilisation d'une OLED bleue par rapport à une source lumineuse blanche. En effet, comparativement à une lampe halogène blanche, l'excitation par une OLED bleue permet de cibler la gamme d'absorption des algues située entre 400 et 550 nm (cf. Figure IV.15.a). Cette plage de longueur d'onde correspond à l'absorption du système chlorophyllien qui participe au mécanisme de photosynthèse (cf. paragraphe II.2). De manière générale, les travaux proposant un biocapteur optique associé aux micro-organismes algaux utilisent des sources excitatrices de type monochromatique (par exemple des LED plutôt qu'une lampe halogène) [20], [22]–[24], [34], [35]. Dans nos travaux, les premiers résultats de mesures réalisées avec le biocapteur optique ont été obtenus en utilisant une LED bleue commerciale de la marque Kingbright (référence fabricant : KP-3216QBC-D) dont le maximum d'émission se situe à 470 nm. Le spectre d'émission de la LED est présenté sur la Figure IV.6.

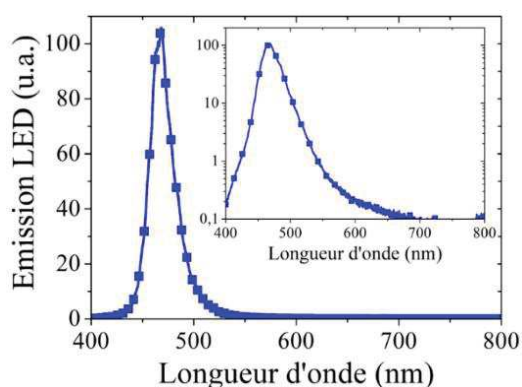


Figure IV. 6 - Spectres d'émission de la LED tracés en échelle linéaire et en échelle logarithmique en insert.

Comme nous l'avons énoncé plus haut, le spectre d'émission de la LED se situe dans la première gamme de longueur d'onde d'absorption des micro-algues (cf. Figure IV.15). Bien que sur la Figure IV.6 l'émission de la LED semble très faible au-delà de 500 nm, nous observons une « queue » d'émission qui s'étend jusqu'à 700 nm sur le spectre tracé en

échelle semi-logarithmique (insert). Compte tenu de la configuration du LoC (excitation et détection de part et d'autre de la structure fluïdique) et de la plage de détection de notre OPD, de 450-750 nm (cf. chapitre III Figure III.30c), cette queue d'émission peut être détectée. Afin d'éliminer tout signal indésirable de la LED pouvant être détecté par notre OPD, nous utilisons des filtres optiques.

I.3.3. Les filtres optiques utilisés

I.3.3.1. Filtre d'excitation

Le filtre d'excitation utilisé est un filtre commercial de la marque CHROMA (réf. ET470/40X 312988) qui s'insère entre la LED et la structure fluïdique (Figure IV.1). Son spectre de transmission est présenté sur la Figure IV.7a.

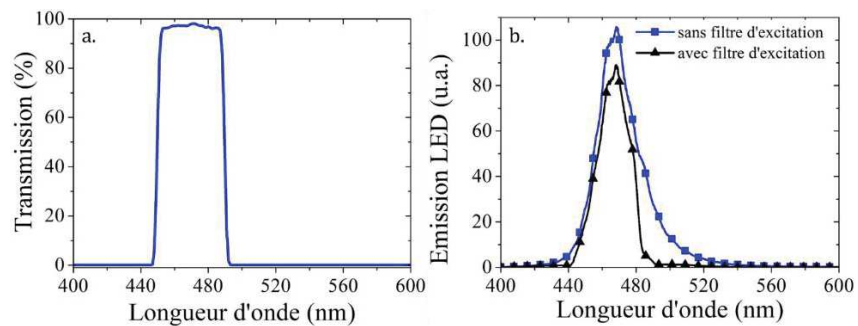


Figure IV. 7 - Spectres a) de transmission du filtre d'excitation utilisé et b) d'émission de la LED avant (bleu) et après (noir) le filtre d'excitation.

Il s'agit d'un filtre passe-bande qui transmet plus de 95 % les longueurs d'onde situées entre 445 et 490 nm. Il permet de couper l'émission de la LED comme montré sur la Figure IV.7b. La largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum*, FWHM) de l'émission de la LED diminue légèrement passant de 26 nm à 23 nm sans et avec le filtre d'émission respectivement. L'émission de la LED qui s'étendait jusqu'à 520 nm ne s'étend que jusqu'à 490 nm après l'insertion du filtre d'excitation. Nous supprimons une partie du signal d'émission de la LED. Outre ce filtre, nous en utilisons un second, dit filtre d'émission décrit dans la section suivante.

I.3.3.2. Filtre d'émission

Il s'agit d'un filtre commercial de la marque Roscolux (Supergel #19: R19 Fire) inséré entre la structure micro-fluïdique et l'OPD. Le spectre de transmission du filtre d'émission est présenté sur la Figure IV.8a.

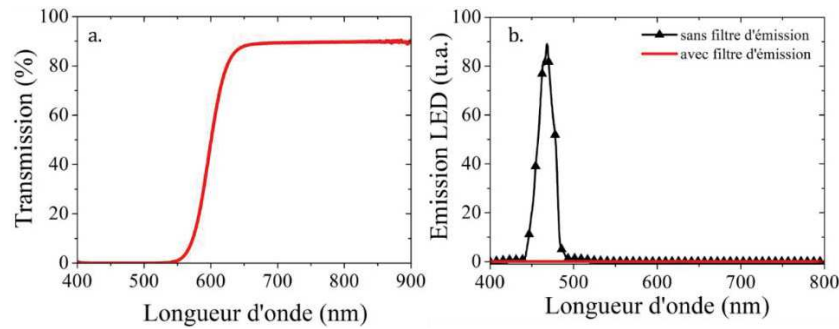


Figure IV. 8 - Spectres a) de transmission du filtre d'émission utilisé et b) d'émission de la LED après le filtre d'excitation (noir) et après les filtres d'excitation et d'émission (rouge).

Il coupe les longueurs d'onde inférieures à 550 nm et transmet à 90% les longueurs d'onde supérieures à 650 nm. Ce filtre passe haut permet de s'affranchir de l'émission de la LED associée au filtre d'excitation. Nous avons tracé le spectre d'émission de la LED après le filtre d'excitation et le filtre d'émission (Figure IV.8b) et nous constatons bien l'absence d'émission de la LED. De plus, le filtre d'émission garantit la transmission du signal de fluorescence des algues centré à 680 nm.

I.3.4. Le système optique complet

Le schéma de la Figure IV.9 représente la partie optique détaillée du LoC et les caractéristiques des différents éléments optiques sont précisées.

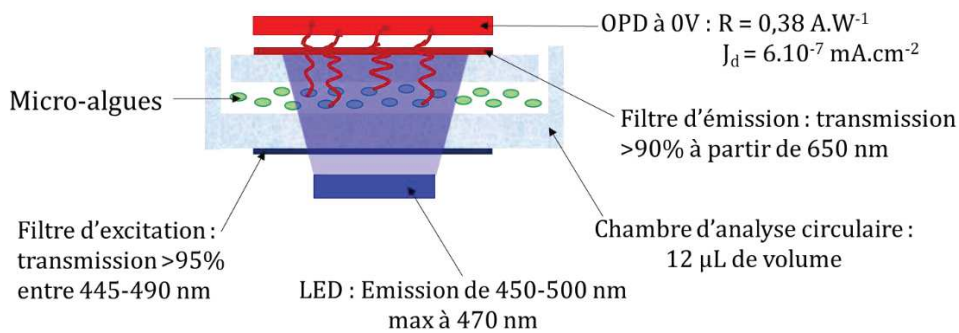


Figure IV. 9 - Schéma du biocapteur optique du LoC avec les différentes caractéristiques des éléments optiques.

Ainsi, notre biocapteur dispose des éléments optiques qui semblent être théoriquement adapté pour la détection de la fluorescence des algues. Avant de valider notre système de détection, nous nous intéressons aux micro-algues utilisées en tant qu'éléments sensibles aux polluants, à leur mode de fonctionnement, ainsi qu'aux conditions de culture appliquées pour leur croissance.

II. Micro-organismes sensibles aux polluants : les micro-algues

Les micro-algues font partie des micro-organismes constituant des bio-indicateurs naturels (par opposition aux aptamères [36]) car elles intègrent les effets biologiques de leur environnement et répondent par des changements métaboliques représentatifs des effets toxiques potentiels [5], [37]. Elles sont, de plus, facilement cultivables en laboratoire. Pour ces raisons, elles sont largement utilisées pour la surveillance de la pollution des eaux en laboratoire [31], [32], [34], [35], [38]–[48] ainsi que pour le développement de LoC [18], [22]–[24], [26].

II.1. Présentation des micro-algues utilisées

Nous avons travaillé avec trois espèces au cours de ces travaux de thèse : *Chlamydomonas reinhardtii*, *Pseudokirchneriella subcapitata* et *Chlorella vulgaris*. Nous avons choisi ces trois micro-algues car elles sont très utilisées dans la littérature dans le cadre de la détection de polluants. Des photographies des trois algues observées au microscope optique sont présentées sur la Figure IV.10.

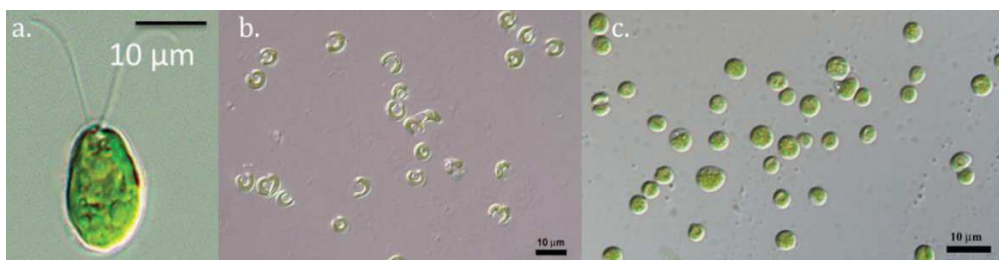


Figure IV. 10 - Photographies au microscope optique de a) la *Chlamydomonas reinhardtii*, b) la *Pseudokirchneriella subcapitata* et c) la *Chlorella vulgaris*. Ces photographies ont été extraites du site web CCALA (Culture Collection of Autotrophic Organisms : <http://ccala.butbn.cas.cz/en>)

Chlamydomonas reinhardtii, Cr, (Figure IV.10a.) est une micro-algue qui possède un unique chloroplaste et a la particularité d'avoir deux flagelles d'environ 12 µm de long lui permettant de se déplacer dans son environnement. Elle peut mesurer jusqu'à 10 à 15 µm de diamètre en moyenne durant sa phase exponentielle de croissance (cf. paragraphe III.2.1). Cr vit principalement en eau douce ainsi qu'à la surface des sols. Par ailleurs, sa population peut croître par deux modes de reproduction : asexuée la majeure partie du temps (la division d'une cellule mère en 2 puis 4 puis 8 (etc...) cellules filles identiques à la cellule initiale) et sexuée en cas de stress important. Cette algue se reproduit

relativement vite puisqu'elle peut se diviser en l'espace de 8 heures dans des conditions optimales de culture (intensité lumineuse et durée de l'éclairement au cours de la culture, pH du milieu) [49].

Pseudokirchneriella subcapitata, Ps, (Figure IV.10b) est une micro-algue planctonique, vivant dans les écosystèmes d'eaux douces, rivières, lacs, étangs et zones humides. Elle mesure en moyenne 5 à 6 μm et possède une forme de croissant. Sa reproduction est uniquement asexuée. Les tests d'inhibition de la croissance chez cette algue font partie des essais standard pour évaluer la toxicité d'un milieu [50].

Enfin, *Chlorella vulgaris* (Cv), présentée sur la Figure IV.10c, est une algue verte d'eau douce, de forme ronde ou ellipsoïde, et mesurant environ 5 μm de diamètre en moyenne. Elle se multiplie par reproduction asexuée. De plus, elle possède des enzymes membranaires relativement sensibles aux polluants telles que des phosphatases alcalines et des estérases.

Ces micro-algues possèdent des chloroplastes contenant des pigments photosynthétiques tels que la chlorophylle a, la chlorophylle b, les xanthophylles et carotènes.

II.2. Processus de photosynthèse

La photosynthèse est un processus bioénergétique qui permet aux algues de synthétiser de la matière organique en utilisant de la lumière. La transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique est possible grâce à la chaîne photosynthétique et au cycle de Calvin qui constituent les deux phases de la photosynthèse :

- la phase photochimique, dite éclairée (chaîne photosynthétique), dépend directement de la lumière absorbée et se déroule au niveau des membranes thylacoïdiennes des chloroplastes des micro-organismes où sont situés des pigments photorécepteurs (chlorophylles, carotènes, xanthophylles qui sont des molécules fluorescentes).
- la phase dite obscure (cycle de Calvin), ne dépendant pas directement de la lumière, correspond à la synthèse de matière organique (sucres) à partir de produits issus de la phase photochimique et du CO_2 atmosphérique absorbé par les chloroplastes. Nous ne détaillerons pas cette phase dans ces travaux.

Les pigments photorécepteurs sont regroupés en amas de plusieurs centaines d'unités appelées antennes. Chaque antenne collecte l'énergie lumineuse et la dirige sur un centre réactionnel formé de molécules de chlorophylles *a* (Chl *a*). L'ensemble regroupant une

antenne et un centre réactionnel constitue un photosystème (PS). Il existe deux types de photosystèmes nommés PS I et PS II qui diffèrent par la longueur d'onde maximale d'absorption des molécules de Chl *a* qui les composent. Bien que chimiquement identiques, ces molécules ont un environnement protéique différent impliquant des longueurs d'onde d'absorption différentes [51]. Le PS I contient des molécules de Chl *a* dont le maximum d'absorption se situe à 700 nm, celles du PS II absorbent à 680 nm [52]. Les deux photosystèmes présentent des fonctionnements différents et complémentaires. L'implication de chacun dans la phase photochimique ainsi que les principales étapes qui la composent sont représentées sur le schéma de la Figure IV.11.

Lorsqu'un pigment de l'antenne collectrice absorbe un photon, il passe à un état excité. Pour revenir à son état fondamental, il peut réémettre l'énergie sous forme de chaleur, de fluorescence ou par transfert d'énergie entre molécules fluorescentes (*Förster resonance energy transfer*, FRET). L'énergie lumineuse absorbée par les différents pigments est donc transférée par résonance sur les molécules de Chl *a* du centre réactionnel. Ainsi les chlorophylles du centre réactionnel se distinguent des autres molécules de chlorophylles qui ne réalisent que l'absorption et le transfert d'énergie. Pour le PS I, les Chl *a* du centre réactionnel sont notées P₇₀₀, celles du système PS II sont notées P₆₈₀.

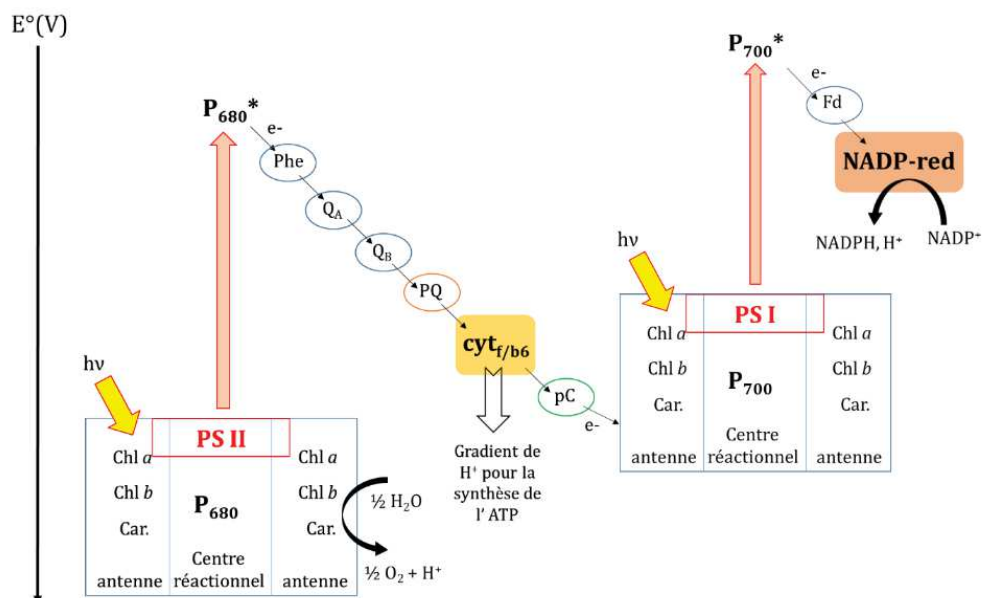


Figure IV. 11 - Schéma en Z du transport d'électrons entre les photosystèmes PSI et PSII. Les flèches jaunes représentent l'absorption de photons, les flèches roses représentent le passage de l'état fondamental à l'état excité de la chlorophylle *a* de chaque centre réactionnel. Les flèches noires fines représentent le transport d'électrons et les flèches noires épaisses représentent des réactions d'oxydo-réduction. Adapté de [52].

Au sein du centre réactionnel, la P₆₈₀ du PS II, ayant absorbé un photon passe dans un état excité (P₆₈₀^{*}) et libère un électron. La Chl *a* sera alors sous forme oxydée (P₆₈₀⁺). Elle peut retourner à sa forme réduite en captant un électron résultant de l'oxydation des molécules d'eau. L'électron émis par le système P₆₈₀ participe à une chaîne de réactions d'oxydo-réduction faisant intervenir les constituants de la chaîne photosynthétique, transporteurs d'électrons, au sein de la membrane thylacoïdienne.

De la même manière, la P₇₀₀ du PS I absorbe un photon puis libère un électron qui participera à une chaîne de réactions d'oxydo-réduction à partir du PS I.

Parmi ces constituants catalysant les réactions d'oxydo-réduction, nous identifions les phéophytine (Phe) et quinones a et b (Q_A et Q_B), les métalloprotéines telles que les cytochromes f et b6 (Cyt_{f/b6}), la plastocyanine (pC) et la ferrédoxine (Fd) et également des transporteurs d'électrons et de protons telles que la plastoquinone (PQ) et la NADPréductase (NADP-red). Tous les constituants de la chaîne photosynthétique sont caractérisés par leur potentiel standard d'oxydo-réduction (E°). Comme pour la P₆₈₀, la P₇₀₀ retrouve son état fondamental en récupérant l'électron transporté par la plastocyanine. L'énergie dissipée lors de ce transport d'électrons permet l'établissement d'un gradient de protons qui sera utilisé pour la synthèse de l'ATP (non explicitée ici).

II.3. Effet des polluants sur la fluorescence des micro-algues

A température ambiante, l'émission de fluorescence chlorophyllienne provient essentiellement du PS II. Certaines familles de polluants peuvent avoir une action sur les constituants de la chaîne photosynthétique. Notamment, certains herbicides comme le Diuron ou les triazines vont venir se fixer sur la Quinone B, ce qui bloque le processus de transfert d'électrons dissipant alors l'énergie emmagasinée par fluorescence. Selon les familles et les modes de toxicité des polluants sur les algues, la fluorescence observée sera amplifiée ou inhibée par rapport à une cellule saine [37]. Il a d'ailleurs été mis en évidence, dans les travaux de Choi *et al.* [53], l'effet de plusieurs substances toxiques sur les paramètres de fluorescence de différentes espèces de micro-algues, et par conséquent le caractère sélectif de certaines algues au regard du polluant.

Ainsi l'analyse du signal de fluorescence apporte des informations sur l'état de fonctionnement des photosystèmes et par l'analyse de ses variations, il permet d'identifier le mécanisme d'action de l'élément perturbateur. Il constitue un paramètre d'analyse non spécifique car la photosynthèse est perturbée par l'action de plusieurs

polluants tels que les herbicides, les métaux lourds, ou encore certains solvants. Néanmoins le mécanisme de photosynthèse des micro-algues reste très sensible à la pollution et, par conséquent, l'analyse des variations de fluorescence est pertinente pour détecter la présence de polluants dans des eaux contaminées.

III. Protocole de culture des algues et caractérisations optiques

Dans cette partie, nous présentons le protocole de culture des micro-algues Cr, Ps et Cv. *Chlamydomonas reinhardtii* nous a été expédiée du Canada par l'écotoxicologue, Philippe Juneau, de l'Université du Québec à Montréal (UQAM) avec lequel nous avons collaboré dans le cadre du projet DOLFIN depuis la thèse d'Aiki Tsopela [33]. *Pseudokirchneriella subcapitata* et *Chlorella vulgaris* proviennent de Lyon suite à une collaboration avec l'enseignante chercheuse Claude Durrieu du Laboratoire d'Ecologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés (LEHNA) qui travaille sur le développement d'indicateurs biochimiques de toxicité à partir d'organismes unicellulaires telles que les algues, levures et bactéries. Nous avons réalisé le suivi de croissance de ces trois micro-algues ainsi que les premières mesures de photo-courant résultant de la fluorescence algale en l'absence de polluants.

III.1. Protocole de culture

III.1.1. Préparation milieu de culture

Nous utilisons deux milieux de culture différents recommandés pour les algues : le milieu HSM pour Cr [54] et le milieu que l'on nommera M_PsCv [50] pour Ps et Cv. Leur composition est donnée dans le Tableau IV.1. La préparation de chaque milieu de culture s'effectue à partir de solutions mères de sels minéraux (colonnes 1 et 4) stérilisées par autoclave. Le pH de chaque milieu est ajusté à 6,8 et $7,0 \pm 0,2$ pour l'HSM et le M_PsCv respectivement avant d'être eux-mêmes autoclavés à 120 °C à 1,5 Bar pendant 20 min.

Tableau IV. 1 - Composition des milieux de culture des micro-algues Cr, Ps et Cv.

Milieu HSM			Milieu M_PsCv		
Solutions	composés	Concentration finale	Solutions	composés	Concentration finale
1	NH ₄ Cl MgSO ₄ .7H ₂ O CaCl ₂ .2H ₂ O	500 mg/L 20 10	1	NaNO ₃	25,5 mg/L
2	KH ₂ PO ₄ K ₂ HPO ₄	740 mg/L 1,40 g/L	2	MgCl ₂ .6H ₂ O	12,2 mg/L
3	H ₃ BO ₃ MnCl ₂ .4H ₂ O ZnCl ₂ FeCl ₃ .6H ₂ O Na ₂ EDTA.2H ₂ O CoCl ₂ .6H ₂ O Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O CuCl ₂ .2H ₂ O	186 µg/L 415 3,28 160 300 2,60 7,26 12 ng/L	3	CaCl ₂ .2H ₂ O	4,41 mg/L
			4	H ₃ BO ₃	185 µg/L
				MnCl ₂ .4H ₂ O	416
				ZnCl ₂	3,27
				FeCl ₃ .6H ₂ O	160
			CoCl ₂ .6H ₂ O	1,43	
			Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	7,26	
CuCl ₂ .2H ₂ O	12 ng/L				
5	MgSO ₄ .7H ₂ O	14,7 mg/L			
6	K ₂ HPO ₄	1,04 mg/L			
7	NaHCO ₃	15,0 mg/L			

III.1.2. Mise en culture et repiquage des algues

En ce qui concerne la mise en culture des micro-algues, nous effectuons une première étape de comptage afin de déterminer le nombre d'algues de chaque culture mère. Nous calculons ce nombre à partir d'une cellule de comptage (grille représentant un volume de 1mL) observée au microscope. Une fois les algues comptées, nous calculons leur concentration à partir de l'équation IV.1 :

$$C_{\text{algues}} (\text{cellules/mL}) = N \times 10^4 \times \frac{16}{m} \quad (\text{IV.1})$$

avec N le nombre d'algues déterminé sur la grille de comptage et m le nombre d'unité de la grille de comptage utilisées pour le décompte des algues.

Une fois la concentration pour chaque algue connue, nous utilisons des erlenmeyers stérilisés pour préparer les nouvelles cultures avec une concentration initiale d'algues de 10⁴ cellules/mL. Ces erlenmeyers, représentés sur la Figure IV.12, sont ensuite placés dans un incubateur à 25 °C contenant une lampe halogène délivrant un éclairage de 30 µmol/m²s avec un cycle jour/nuit de 23h/1h (éclairage quasi en continu) pour accélérer la croissance des algues. Par ailleurs, une étude présentant différents cycles jour/nuit sur des cultures de micro-algues a montré que l'activité photosynthétique était d'autant plus importante que la durée du jour était longue [55], [56].



Figure IV. 12 - Cultures des algues Cr, Ps et Cv.

III.2. Etude de la croissance des algues par suivi des propriétés optiques

Les algues étant des organismes vivants, nous devons les utiliser dans leurs conditions optimales de culture c'est-à-dire lorsqu'elles sont dans leur phase exponentielle de croissance. La durée de cette phase doit être déterminée afin de pouvoir manipuler les micro-algues dans les mêmes conditions après chaque repiquage (préparation de nouvelles cultures). Pour cela, nous effectuons un suivi des propriétés optiques d'absorption et de fluorescence des algues, en fonction de leur concentration dans le temps afin de tracer leur courbe de croissance.

III.2.1. Courbe de croissance des micro-algues

L'évolution théorique en fonction du temps de la concentration des cellules dans une culture en « batch » c'est-à-dire dans un milieu liquide fermé est représentée sur la Figure IV.13. Les différentes phases numérotées de 1 à 5 sont décrites par la suite.

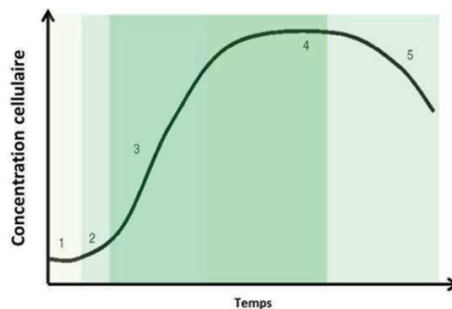


Figure IV. 13 - Courbe de croissance théorique en culture « batch » d'une population de micro-algues en fonction du temps (extraite de [56]).

Sur la courbe de croissance, nous pouvons identifier cinq phases :

- la phase 1, dite **phase de latence**. Les cellules ont besoin d'un temps d'acclimatation aux nouvelles conditions de culture. La croissance est très faible.
- la phase 2, appelée **phase d'accélération**. Les cellules ont accumulé suffisamment de composés intracellulaires et ont doublé leur matériel génétique. La population commence

à croître par reproduction végétative. Les cellules se divisent en deux cellules filles qui, par la suite, se divisent elles-mêmes en deux [57].

-la phase 3, qualifiée de **phase exponentielle**. La vitesse de croissance de la culture est maximale et constante. Les conditions du milieu sont optimales pour la croissance cellulaire. La quantité moyenne des constituants cellulaires ainsi que l'évolution de la population sont constantes [57].

-la phase 4, une **phase stationnaire**. Le nombre total de micro-organismes viables demeure constant. L'un des éléments nutritifs du milieu manque et par conséquent la vitesse de croissance diminue. La quantité de cellules qui se reproduisent est égale à la quantité de cellules qui meurent donc la concentration cellulaire est constante.

-la phase 5 correspond à la **phase de décroissance**. La majorité des cellules ont épuisé leurs réserves intracellulaires, elles ne peuvent donc plus produire l'énergie nécessaire pour les processus de maintenance cellulaire, elles meurent. La quantité de cellules qui meurt est fortement supérieure à la quantité de cellules pouvant encore se reproduire.

Certaines espèces de micro algues sont capables de se mettre en dormance cellulaire lorsque les conditions environnementales sont défavorables. D'autres, comme l'algue Cr, peuvent sécréter des enzymes pour recycler les éléments nutritifs à partir des algues mortes. Elles peuvent reprendre une activité métabolique lorsque l'environnement sera à nouveau propice à leur développement [58].

Nous avons suivi la croissance des algues dans leur milieu par absorption et fluorescence. Les mesures ont été réalisées à partir de nouvelles cultures de concentration algale initiale de 10^4 cellules/mL. Nous avons utilisé le système commercial Thermo Scientific™ Varioskan™ Flash Multimode Reader dédié à l'analyse de matériel biologique (Figure IV.14a).

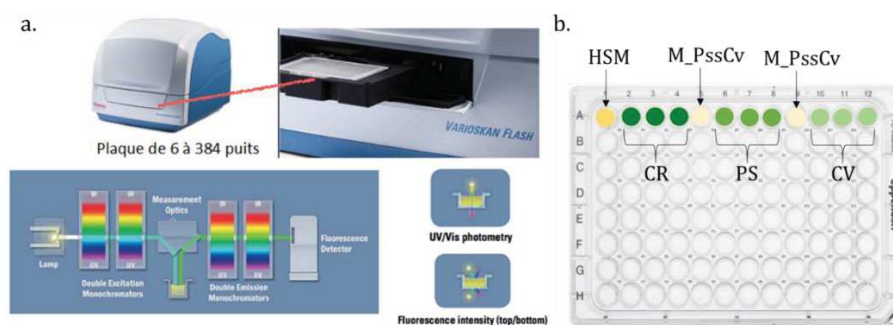


Figure IV. 14 - a) Schéma du principe de fonctionnement du Varioskan. b) Microplaquette contenant les différentes solutions d'algues.

L'excitation lumineuse est assurée par une lampe xénon dont le spectre d'émission couvre le domaine UV-visible. Cet appareil permet de réaliser des mesures entre 200 et 800 nm avec une précision de 1%. La mesure de l'absorbance est effectuée en transmission. Le faisceau incident est situé au-dessus de l'échantillon et la détection se fait sous la microplaque d'analyse dans laquelle sont introduites les solutions d'algues et de milieu (Figure IV.14b). Dans le cas de la mesure de la fluorescence, l'excitation et la détection sont positionnées du même côté de la microplaque. Les mesures sont réalisées en trois fois.

III.2.2. Suivi de croissance par absorption

Nous avons tracé le spectre d'absorption des micro-algues Cr, Ps et Cv pour déterminer la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale. La Figure IV.15a présente l'absorbance des milieux de culture seuls et des solutions d'algues dans leur milieu.

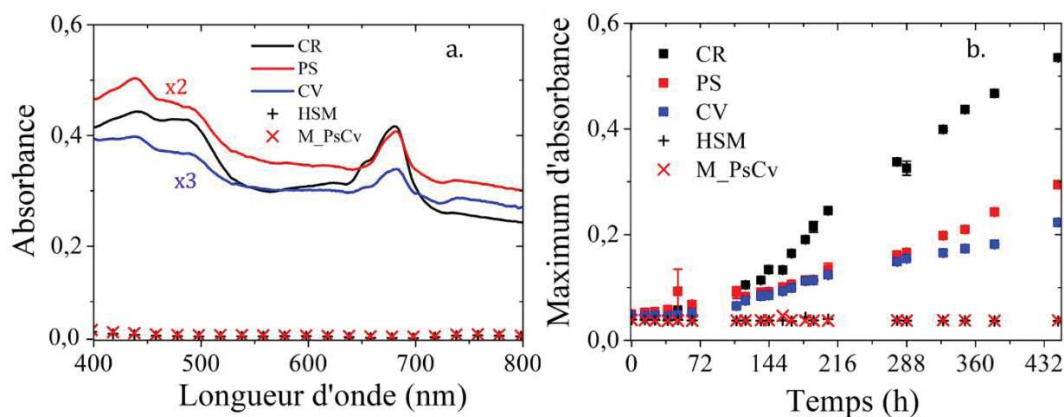


Figure IV. 15 - a) Spectres d'absorption des algues Cr, Ps et Cv. b) Evolution du maximum d'absorbance à 440 nm des micro-algues au cours du temps. L'absorbance des milieux de culture HSM et M_PsCv est également reportée sur les courbes.

Les courbes d'absorbance des trois micro-algues montrent la même allure avec des maxima d'absorbance situés à 440, 490 et 680 nm. Nous rappelons que la fluorescence des algues est également localisée à 680 nm ce qui justifie l'utilisation d'une LED bleue comme source d'excitation pour éviter de masquer le signal de fluorescence. La Figure IV.15b montre l'évolution du maximum d'absorbance des algues au cours du temps (nous n'avons pas soustrait le signal des milieux qui est également représenté comme ligne de base). Les courbes de la Figure IV.15b montrent que sur les premières 36 heures, l'absorbance des algues est très faible et proche de celle du milieu. D'après l'allure des courbes de croissance, la phase exponentielle des trois algues est atteinte au bout d'environ 108 heures de culture pour une exposition quasiment en continu à une lumière

blanche d'intensité lumineuse de $30 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (23 h cycle jour/1 h cycle nuit). Bien que nous n'ayons pas déterminé explicitement les taux de croissance des micro-algues, Cr montre une vitesse de croissance plus élevée (pente plus importante) par rapport à Ps et Cv.

III.2.3. Suivi de croissance par fluorescence

Comme pour l'absorption, nous cherchons à déterminer la longueur d'onde de fluorescence maximale des micro-algues. Pour cela, nous avons tracé les spectres d'émission des micro-algues (Figure IV.16a) en fixant la longueur d'excitation à 440 nm (maximum d'absorption des micro-algues).

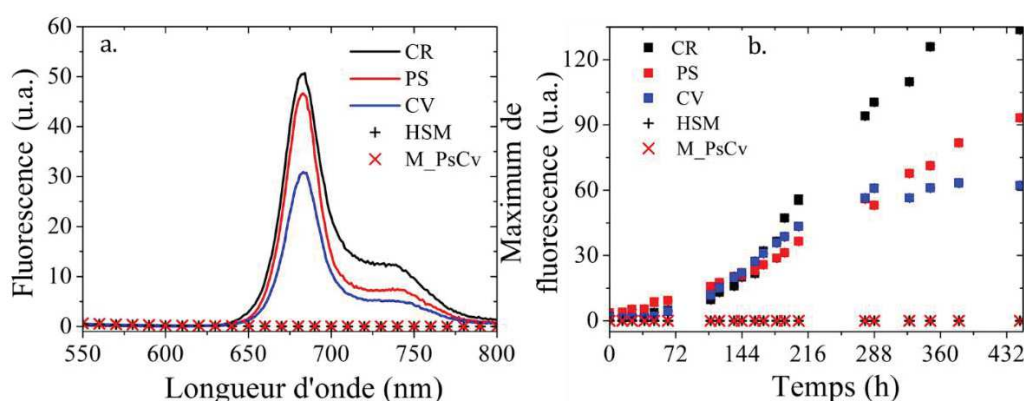


Figure IV. 16 - a) Spectres de fluorescence pour une excitation à 440 nm des micro-algues. b) Evolution du maximum de fluorescence à 680 nm pour une excitation à 440 nm des micro-algues au cours du temps. La fluorescence des milieux de culture HSM et M_PsCv est également reportée.

Les spectres de fluorescence des trois algues présentent la même allure avec un maximum situé à 680 nm. La Figure IV.16b montre l'évolution du maximum de la fluorescence des algues au cours du temps. La courbe du suivi de la croissance algale par la mesure de la fluorescence présente la même allure que celle obtenue par la mesure du maximum d'absorbance. Le rapport signal sur bruit (signal des micro-algues sur le signal du milieu de culture) est plus intense dans le cas de suivi de croissance par fluorescence que par absorption. Ce suivi de croissance permet de déterminer la durée de la phase exponentielle et, par conséquent, la période pendant laquelle les algues peuvent être utilisées pour effectuer les mesures de détection de fluorescence par notre OPD optimisée.

III.3. Fluorescence détectée par photo-courant

Pour tester notre capteur optique, nous avons choisi de travailler avec deux solutions d'algues de concentrations différentes : $C_{1x} = 7 \times 10^6$ cellules.mL⁻¹ et $C_{6x} = 42 \times 10^6$ cellules.mL⁻¹. En effet, comme le montre Lefèvre *et al.* dans ses travaux [22], une concentration minimale d'algues est nécessaire pour mesurer un photo-courant suffisamment important par rapport au courant d'obscurité. La solution de concentration C_{1x} est obtenue par comptage cellulaire (cf. paragraphe III.1.2) et par dilution dans le milieu de culture si nécessaire. La solution de concentration C_{6x} est obtenue par concentration de la solution C_{1x} suivant le schéma de la Figure IV.17.

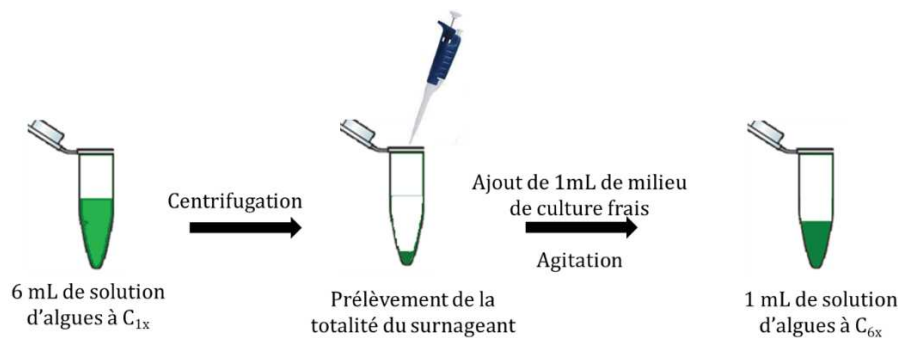


Figure IV. 17 - Schéma d'obtention de la solution C_{6x} d'algues à partir d'une solution de concentration C_{1x} .

Nous prélevons 6 mL de la solution C_{1x} que nous introduisons dans un eppendorf. Cet eppendorf est ensuite placé dans une centrifugeuse programmée à une vitesse de 3000 rpm pendant 4 min. Une fois le culot formé, nous prélevons la totalité du surnageant (environ 6 mL de milieu de culture). Nous introduisons 1 mL de milieu de culture « frais » afin d'obtenir la concentration C_{6x} . Nous vérifions ensuite par comptage cellulaire que la concentration C_{6x} est bien obtenue. Une fois les concentrations en micro-algues préparées, nous introduisons une solution d'algues (ou milieu de culture pour la mesure de l'essai témoin ou encore nommé « blanc ») dans la structure micro-fluidique à l'aide d'une seringue. Nous nous assurons de remplir la totalité de la chambre d'analyse en évitant de piéger des bulles d'air. Nous procédons, par la suite, à l'acquisition du photo-courant. Une acquisition consiste à réaliser deux cycles d'obscurité et de lumière de 1 minute chacun comme illustré sur la Figure IV.18.

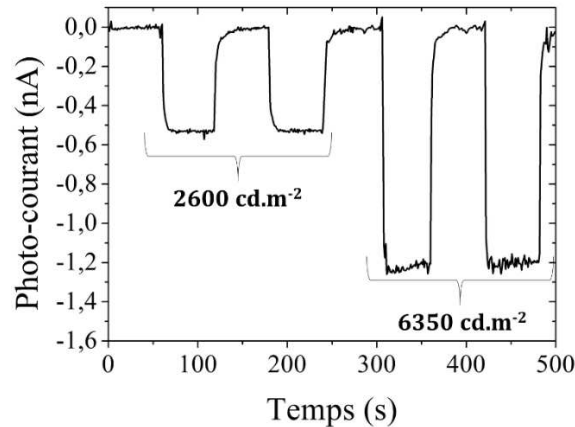


Figure IV. 18 - Exemple d'acquisition du photo-courant au cours du temps pour une solution de milieu.

Nous avons choisi de travailler à deux puissances d'éclairage différentes : 2600 cd.m⁻² et 6350 cd.m⁻², ce qui correspond, pour la LED utilisée, à un courant d'alimentation de 5 mA et 20 mA respectivement. Nous avons choisi ces deux puissances d'éclairage afin d'avoir une idée sur l'impact de l'éclairage sur le photo-courant obtenu. En effet, plus la luminance de la LED est importante et plus le photo-courant résultant de la fluorescence algale augmente. Nous avons voulu vérifier si une luminance importante, 6350 cd.m⁻², entraînait une signature optique d'un changement physiologique. La Figure IV.19 montre les densités de photo-courant obtenues à partir de chaque solution d'algues et milieux de culture (blanc de mesure) pour les deux puissances d'éclairage appliquées.

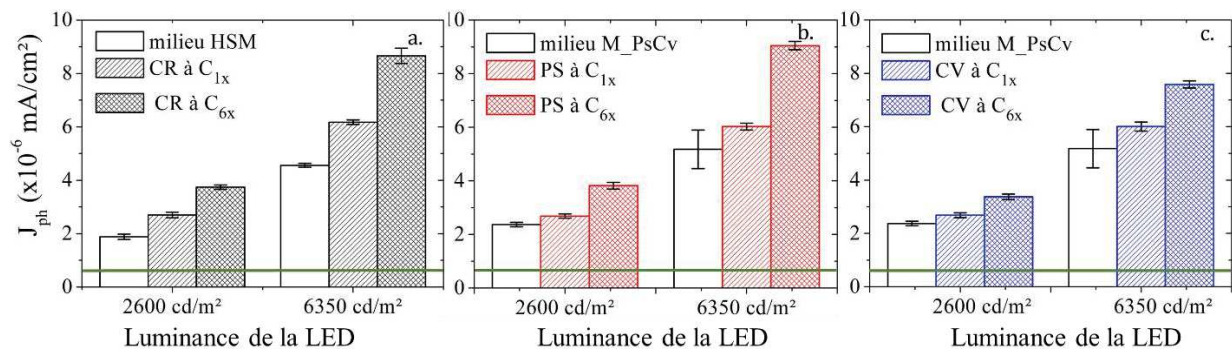


Figure IV. 19 - Densités de photo-courant générées par la fluorescence de chaque solution (C_{1x} et C_{6x}) de micro-algues : a) Cr, b) Ps et c) Cv, pour les deux puissances d'éclairage de la LED. La réponse des milieux de culture est représentée par les barres blanches. La ligne verte correspond au niveau de la densité de courant d'obscurité de notre OPD.

Nous mesurons un photo-courant stable au cours de l'acquisition (Figure IV.18) et, quelle que soit la solution considérée (algues ou milieu de culture), la densité de photo-courant J_{ph} est supérieure à celle du courant d'obscurité J_d de l'OPD (ligne verte Figure IV.19). De plus, les réponses des solutions d'algues de concentration C_{1x} et C_{6x} augmentent de manière similaire pour les trois espèces lorsque la luminance de la LED est plus

importante. A 2600 et 6350 cd.m⁻², nous relevons des densités de photo-courant proches de 3.10⁻⁶ et 6.10⁻⁶ mA.cm⁻² respectivement pour les concentrations C_{1x} et proches de 4.10⁻⁶ et 8-9.10⁻⁶ mA.cm⁻² respectivement pour les concentrations C_{6x}. De ces résultats, nous pouvons valider la stabilité et le bon comportement de nos OPD. De plus, bien qu'il soit plus judicieux de travailler à des concentrations d'algues C_{6x}, les résultats obtenus sur la Figure IV.19, nous permettent de confirmer la détection d'un signal provenant de la fluorescence des micro-algues Cr, Ps et Cv par notre capteur optique.

Nous rappelons que l'objectif est de détecter la présence de Diuron, qui a pour effet d'augmenter la fluorescence algale (cf. paragraphe II.3). Nous espérons, par conséquent, observer une augmentation de la densité de photo-courant mesuré. Par la suite, nous présentons les résultats des mesures à partir de solutions d'algues contenant différentes concentrations de Diuron afin de déterminer la plus petite concentration en Diuron détectable par notre biocapteur.

IV. Effet du Diuron sur la fluorescence des micro-algues

Dans cette dernière partie, nous montrons l'effet de l'herbicide utilisé, le Diuron, sur la fluorescence des micro-algues détectée par l'OPD. Dans un premier temps, nous présenterons le Diuron ainsi que la préparation des échantillons d'analyse pour ensuite discuter des résultats obtenus.

IV.1. Préparation de la gamme de Diuron

IV.1.1. Présentation du Diuron

Le Diuron, de son nom IUPAC 3-(3,4-dichlorophényl) -1, 1-diméthyl-urée, est un herbicide appartenant à la famille des phénylamides et la sous-classe des phénylurées. Sa structure est présentée sur la Figure IV.20.

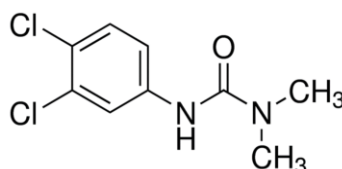


Figure IV. 20 - Structure chimique du Diuron.

Ce composé a pour action d'inhiber le mécanisme de photosynthèse en bloquant le transfert d'électrons au niveau du photosystème PS II (cf. paragraphe I.3.3) et en

empêchant la production d'oxygène des micro-organismes et plantes [59]. Il a été utilisé pour enrayer la croissance des mauvaises herbes et mousses au sein des cultures agricoles. En France, son utilisation est limitée depuis 1999 et son utilisation est interdite dans le milieu agricole depuis le 30 juin 2003. La dispersion de ce composé dans les champs d'agriculture conduit à la pollution de l'environnement aquatique. En effet, il est entraîné à la fois dans les eaux de surface par ruissellement et dans les eaux souterraines par lessivage des sols [60]. Le Diuron fait partie des substances considérées comme prioritaires à interdire par la Commission européenne [61]. La norme de qualité environnementale et la concentration maximale acceptable sont fixées à 0,2 et 1,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement (soit environ 1 et 8 nM) d'après la directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 (modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau UE (2013)).

IV.1.2. Effet de l'éthanol sur la fluorescence algale

Avec une solubilité modérée dans l'eau de 0,042 mg.mL^{-1} à 25°C, le Diuron est très souvent préparé dans des solvants organiques [18], [22], [24] tel que l'éthanol dans lequel sa solubilité est de 50 mg.mL^{-1} à 25 °C (donnée Sigma-Alridch). Afin de préparer une gamme de concentration appropriée de Diuron, nous avons observé l'effet de différentes concentrations d'éthanol sur l'émission de fluorescence à 680 nm des micro-algues excitées à 440 nm. Pour ce suivi, nous avons utilisé l'appareil Varioskan et nous avons préparé une gamme d'échantillon d'algues dans leur milieu contenant des pourcentages allant de 0 à 50 % en volume d'éthanol. Le but est de déterminer à partir de quel pourcentage en volume dans le milieu de culture, l'éthanol n'a aucun effet sur le comportement physiologique des micro-algues. La Figure IV.21 représente l'évolution en fonction du temps du maximum de fluorescence des micro-algues Cr et Cv relevé à 680 nm.

Dans le cas de l'algue Cr (Figure IV.21a), l'éthanol n'a plus d'effet sur la fluorescence des algues à partir de 3% en volume d'éthanol introduit dans le milieu de culture HSM. Pour des concentrations plus élevées en éthanol, le maximum de fluorescence à 680 nm est plus important et subi de grandes variations sur les 30 premières minutes d'exposition.

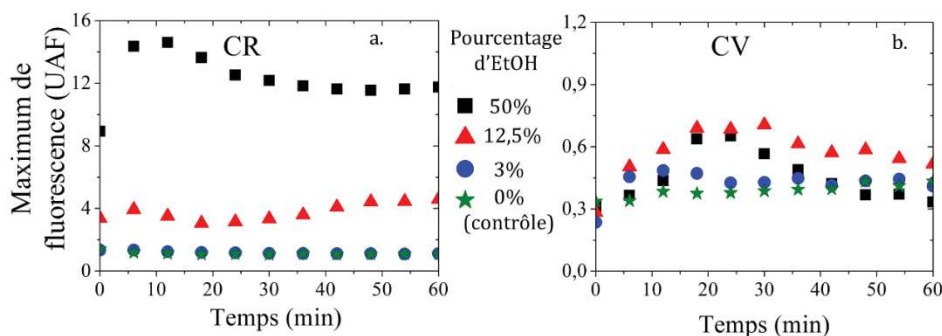


Figure IV. 21 - Evolution au cours du temps du maximum de fluorescence des micro-algues Cr et Cv relevé à 680 nm pour une excitation à 440 nm.

En ce qui concerne l'algue Cv (Figure IV.21b), les écarts entre les différents pourcentages d'éthanol introduits sont faibles. Pour les pourcentages en éthanol de 50 % et 12,5 %, nous observons une augmentation de la fluorescence sur les 30 premières minutes d'exposition. Nous pouvons penser qu'une concentration élevée en éthanol inhibe la fluorescence algale et entraîne un empoisonnement cellulaire comme l'a proposé H. Cardinal *et al.* [62]. Pour les solutions d'algues contenant un faible pourcentage en éthanol, nous constatons qu'il n'y a pas de différences significatives par rapport à la solution de contrôle. De ces observations, nous en déduisons qu'il est nécessaire d'utiliser de faibles volumes d'éthanol afin de minimiser son effet sur la fluorescence des micro-algues.

Nous avons choisi par la suite de préparer une gamme de concentration de Diuron dans l'éthanol qui, lorsqu'elle sera introduite parmi les micro-algues en solution, ne contiendra que 1% en volume d'éthanol.

IV.2. Résultats des mesures en présence de Diuron

Nous avons étudié l'effet de différentes concentrations de Diuron sur la fluorescence des trois micro-algues : 4, 15, 62,5, 250 et 1 μM avec un pourcentage d'éthanol de 1% en volume dans ces solutions. La préparation des solutions d'algues + Diuron à 1% d'éthanol est représentée sur l'annexe III. Nous préparons les échantillons au fur et à mesure des différentes acquisitions du photo-courant afin que les solutions aient le même temps d'exposition au Diuron. Les algues sont préalablement maintenues 10 min dans l'obscurité. Les résultats pour les différentes concentrations sont présentés par la suite.

IV.2.1. Détection de la fluorescence algale par la mesure du photo-courant

Dans cette partie, nous présentons, sur la Figure IV.22, l'évolution de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron pour les trois micro-algues Cr, Ps et Cv. La ligne verte indique la densité de courant d'obscurité de notre OPD. Les Figures de droite IV.22 b, d et f représentent un zoom des graphes pour les faibles concentrations de Diuron.

L'évolution de la densité du photo-courant en fonction de la concentration en Diuron est mesurée pour les deux concentrations d'algues, C_{1x} et C_{6x} , et les deux puissances d'éclairement, soit 2600 et 6350 cd.m^{-2} .

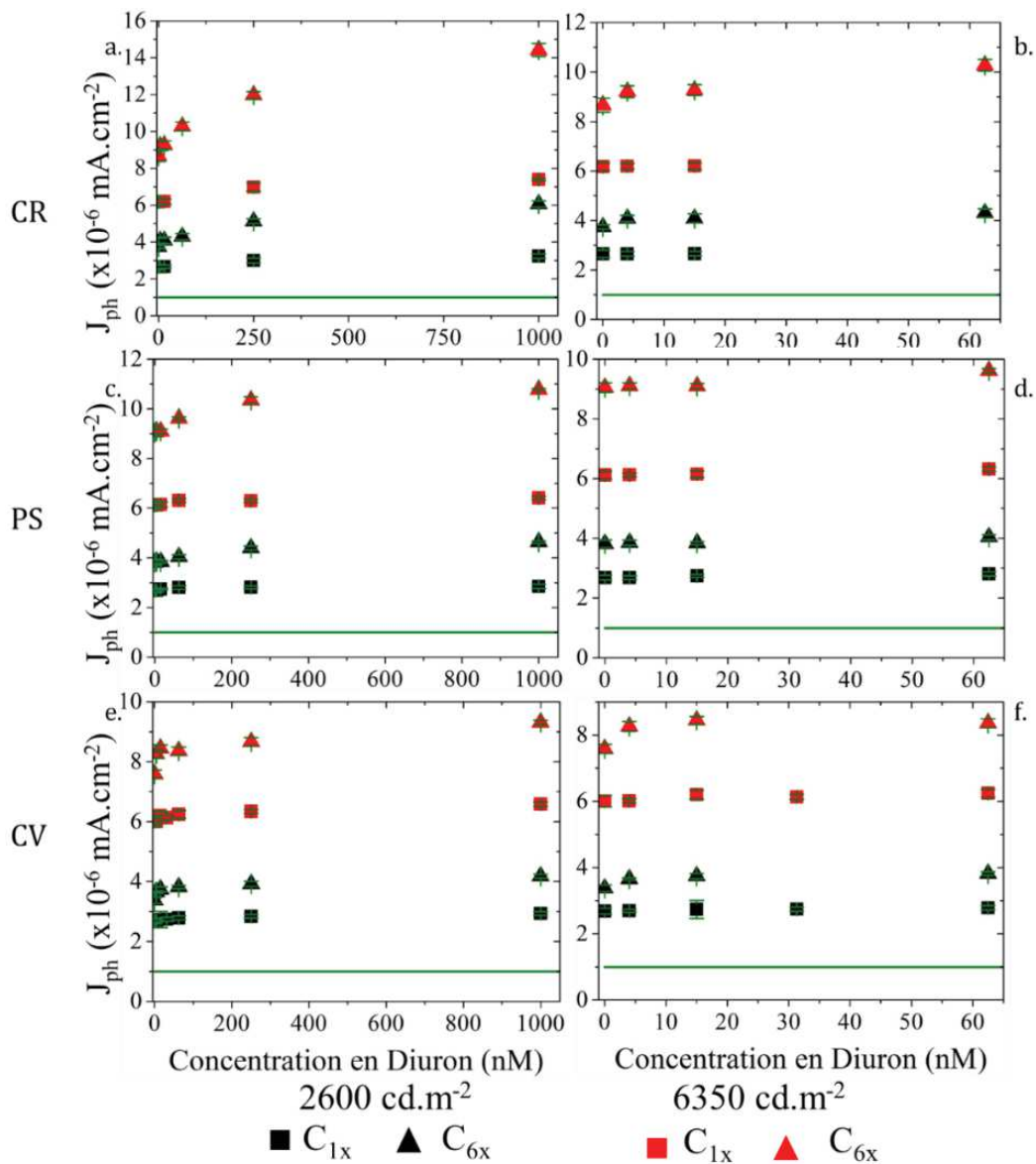


Figure IV. 22 - Evolution de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron pour les algues a) et b) Cr, c) et d) Ps et e) et f) Cv. La ligne verte représente la densité de courant d'obscurité de la photodiode. Les graphes b), d) et f) sont un zoom des concentrations de Diuron jusqu'à 65 nM.

Nous constatons, dans l'ensemble, que la densité de photo-courant augmente légèrement pour les faibles concentrations de Diuron de 4 nM à 250 nM puis tend à se stabiliser. Pour une puissance d'éclairement donnée, la densité de photo-courant est plus élevée lorsque la concentration en algues augmente. De plus, pour une concentration en algues donnée, la densité de photo-courant augmente avec la luminance de la LED.

L'analyse des courbes aux faibles concentrations de Diuron montre que la densité de photo-courant varie très peu quelle que soit la concentration algale ou la puissance d'éclairement. L'algue Cr montre une sensibilité plus grande au Diuron affichant des densités de photo-courant plus élevées comparativement aux deux autres algues.

Ces premiers résultats montrent que la densité de photo-courant obtenue avec notre capteur optique est plus importante lorsque la concentration en Diuron ce qui montre l'effet du polluant sur la fluorescence algale. Cette densité est, de plus, beaucoup plus importante dans le cas des solutions utilisant l'algue Cr.

IV.2.2. Détermination de la plus faible concentration de Diuron détectable

Pour connaître la plus petite concentration de Diuron détectable par notre biocapteur optique, nous nous intéressons à la variation de la densité de photo-courant mesuré entre une solution contenant du Diuron et la solution saine sans Diuron (solution témoin). La variation de photo-courant est reliée à la variation de fluorescence en l'absence et en présence de Diuron. Elle se calcule d'après l'équation IV.2 et inspirée de Gosset *et al.* [26].

$$\text{Variation de } J_{ph} (\%) = \frac{J_{ph}(C_i \text{ Diuron}) - J_{ph}(C_{ctrl})}{J_{ph}(C_{ctrl})} \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

avec $J_{ph}(C_i \text{ Diuron})$ la densité de photo-courant obtenue pour une solution d'algues de concentration i en Diuron, $J_{ph}(C_{ctrl})$ la densité de photo-courant pour une solution d'algues sans Diuron. Nous pouvons alors déterminer la plus petite concentration de la gamme de Diuron ayant un effet significatif sur la fluorescence algale qui sera détectée par notre OPD. La Figure IV.23 représente la variation de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron.

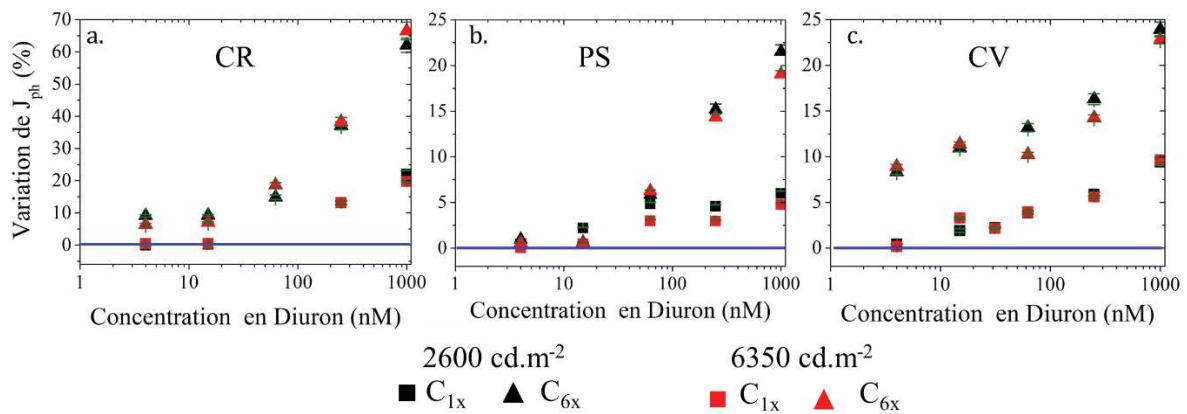


Figure IV. 23 - Variation de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron pour les algues a) Cr, b) Ps et cf) Cv. La ligne bleue représente le niveau de contrôle.

Sur l'ensemble des graphes, les trois algues affichent le même comportement, la variation de la densité de photo-courant augmente avec la concentration de Diuron. A une concentration d'algues donnée, nous observons que la variation de la densité de photo-courant mesurée en fonction de la concentration en Diuron est indépendante de la puissance d'éclairement. Cela signifie que la luminance de la LED n'a que peu, voire pas, d'effet sur la variation de la fluorescence des micro-algues. Ce comportement peut s'expliquer par l'incapacité des systèmes chlorophylliens à absorber plus de photons qui est due au blocage de la chaîne photosynthétique causé par le Diuron (cf. paragraphe I.3.3).

Les trois algues montrent des sensibilités différentes au polluant. A la concentration C_{6x} , la fluorescence de la solution de Cr génère des variations de densité de photo-courant de l'ordre de 20 % à 62,5 nM et 70 % à 1 μ M. Ps et Cv sont environ 3 fois moins sensibles que Cr. Les variations de la densité de photo-courant généré par la fluorescence de ces deux algues sont de l'ordre 12 et 6 % à 15 nM et 20 et 24 % à 1 μ M pour Ps et Cv respectivement. Les trois micro-algues sont donc toutes les trois sensibles au Diuron. Le fonctionnement photosynthétique de la Cr est d'avantage affecté par le Diuron ce qui est en accord avec les travaux de Gosset *et al.* [26]. Nous pouvons déduire des premiers résultats obtenus pour les trois algues la plus faible concentration en Diuron détectée par notre biocapteur optique. Dans le cas de la Cr et la Cv, nous l'estimons à 4 nM (variation de $J_{ph} \neq 0$ %). Pour Ps, elle est de l'ordre de la dizaine de nanomolaire (15 nM). Il nous faudra réaliser d'avantage de mesures pour confirmer ces concentrations minimales de détection.

Dans le tableau IV.2, nous reportons la plus faible concentration de Diuron détectable par notre biocapteur optique ainsi que celles présentes dans la littérature pour différents LoC

comportant un système de détection optique. La sensibilité de notre dispositif est du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature.

Tableau IV. 2 - Positionnement des travaux de thèse par rapport à la littérature des LoC incluant une détection optique de Diuron par fluorescence de micro-algues.

Algues	Concentration algale	Dispositif	Observable	Concentration minimale détectable (nM)	Références
Cr	7.10 ⁶ et 42.10 ⁶ algues.mL ⁻¹	Micro-fluidique	fluorescence	15 nM	Ce travail de thèse
Ps				4 nM	
Cv					
Cr	10 ⁶ algues.mL ⁻¹	Micro-fluidique	fluorescence	7 nM	[22]
Cr	80 000 algues	Film d'algues formé dans un système fluidique	fluorescence (pH et O ₂)	50 nM	[24]
Cr	1.10 ⁸ algues.mL ⁻¹	Micro-fluidique	fluorescence	4,3	[26]
Ps	3.10 ⁸ algues.mL ⁻¹			4,3	
Cv				43	

IV.3. Intérêt du multi-biocapteur

Comme nous l'avons énoncé au début de ce chapitre, la partie détection optique est couplée avec une détection électrochimie. A partir de ces deux modes de détection du Diuron, nous obtenons des concentrations minimales détectables différentes. Dans le cas de la micro-algue *Chlamydomonas reinhardtii* (Cr), nous estimons, avec le capteur optique, une concentration minimale de Diuron détectable de l'ordre du nanomolaire (à confirmer avec d'avantage de mesures). Des tests réalisés avec le capteur électrochimique indiquent une concentration minimale détectable de 0,1 nM. Plusieurs hypothèses sont émises. Etant donnée la taille du capteur optique (environ 20 mm² de surface), nous pouvons penser que son bruit de mesure est plus important que celui du capteur électrochimique de taille micrométrique ce qui peut expliquer une concentration de Diuron minimale détectable plus grande. De plus, travailler avec des solutions d'algues en suspension nécessite un plus grand nombre de répliques pour valider la mesure. Néanmoins l'intérêt d'avoir un multi-biocapteur permet une complémentarité des mesures. Nous pouvons imaginer que lorsque le capteur électrochimique est plongé dans un milieu contenant des algues mais également d'autres éléments pouvant altérer la

réponse du capteur, la détection optique peut s'avérer très utile pour avoir une première estimation de la nature des polluants présents.

V. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, un bref aperçu des laboratoires sur puce (LoC) développés dans le cadre de la surveillance de la pollution des eaux a été présenté. La plupart de ces dispositifs sont des biocapteurs, c'est-à-dire qu'ils se basent sur les variations physiologiques de micro-organismes de type algal induites par la présence de polluants. Le processus de photosynthèse et le fonctionnement des photosystèmes ont été décrits. Les pigments chlorophylliens jouent un rôle essentiel dans la capture de l'énergie lumineuse et sa conversion en énergie chimique. L'introduction de polluants perturbe le fonctionnement de la chaîne photosynthétique provoquant une variation (exaltation ou inhibition) de la fluorescence algale. Le Diuron utilisé en tant que polluant provoque une augmentation de la fluorescence d'une solution de micro-algues par rapport à une solution saine (sans polluants). Les premiers tests réalisés avec le capteur optique de notre LoC nous permettent d'observer l'effet du Diuron sur la fluorescence des micro-algues. Nous avons calculé la variation de la densité de photo-courant en fonction de la concentration de Diuron ; elle est peu impactée par la luminance de la LED, tant qu'elle ne dépasse pas une puissance de 6350 cd.m^{-2} . Une concentration élevée en algues permet de mieux apprécier les variations du photo-courant pour de faibles concentrations en Diuron. L'étude des trois algues avec le capteur optique permet d'apprécier la sensibilité de chacune vis-à-vis du polluant, la Cr étant la plus sensible du fait des grandes variations de densité de photo-courant obtenues. Les premiers tests de notre biocapteur optique montrent que la plus petite concentration de Diuron détectable est de l'ordre du nanomolaire pour les algues Cr et Cv et de la dizaine de nanomolaire pour la Ps. Par la suite, d'avantage de mesures seront réalisées pour valider ces concentrations, ainsi nous pourrons disposer d'une structure finale couplant deux modes de détection : électrochimique et optique.

VI. Bibliographie

- [1] A. P. F. Turner et I. Karube, Éd., *Biosensors: fundamentals and applications*, First publ. as paperback (with corr.). Oxford: Oxford Univ. Press, 1987.
- [2] Á. Ríos, M. Zougagh, et M. Avila, « Miniaturization through lab-on-a-chip: Utopia or reality for routine laboratories? A review », *Analytica Chimica Acta*, vol. 740, p. 1-11, 2012.
- [3] M. Mirasoli, M. Guardigli, E. Michelini, et A. Roda, « Recent advancements in chemical luminescence-based lab-on-chip and microfluidic platforms for bioanalysis », *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 87, p. 36-52, 2014.
- [4] J. Wang, Z. Fan, Y. Zhao, Y. Song, H. Chu, W. Song, Y. Song, X. Pan, Y. Sun, et D. Li, « A new hand-held microfluidic cytometer for evaluating irradiation damage by analysis of the damaged cells distribution », *Scientific Reports*, vol. 6, n° 1, p. 1-8, 2016.
- [5] A. Jang, Z. Zou, K. K. Lee, C. H. Ahn, et P. L. Bishop, « State-of-the-art lab chip sensors for environmental water monitoring », *Measurement Science and Technology*, vol. 22, n° 3, p. 032001, 2011.
- [6] A. van Reenen, A. M. de Jong, J. M. J. den Toonder, et M. W. J. Prins, « Integrated lab-on-chip biosensing systems based on magnetic particle actuation – a comprehensive review », *Lab Chip*, vol. 14, n° 12, p. 1966-1986, 2014.
- [7] C.-C. Liu, Y.-N. Wang, L.-M. Fu, et C. Chieh, « Micro-distillation system for formaldehyde concentration detection », *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, p. 419-425, 2016.
- [8] A. Oedit, P. Vulto, R. Ramautar, P. W. Lindenburg, et T. Hankemeier, « Lab-on-a-Chip hyphenation with mass spectrometry: strategies for bioanalytical applications », *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 31, p. 79-85, 2015.
- [9] J. Wang, W. Song, Y. Song, D. Xu, M. Zhang, X. Pan, Y. Sun, et D. Li, « Quantitative evaluation of radiation dose by γ -H2AX on a microfluidic chip in a miniature fluorescence cytometer », *Radiation Measurements*, vol. 62, p. 71-77, 2014.
- [10] M. Hejazian, W. Li, et N.-T. Nguyen, « Lab on a chip for continuous-flow magnetic cell separation », *Lab on a Chip*, vol. 15, n° 4, p. 959-970, 2015.
- [11] T. van Oordt, Y. Barb, J. Smetana, R. Zengerle, et F. von Stetten, « Miniature stick-packaging – an industrial technology for pre-storage and release of reagents in lab-on-a-chip systems », *Lab on a Chip*, vol. 13, n° 15, p. 2888, 2013.
- [12] M.-I. Mohammed et M. P. Y. Desmulliez, « Lab-on-a-chip based immunosensor principles and technologies for the detection of cardiac biomarkers: a review », *Lab Chip*, vol. 11, n° 4, p. 569-595, 2011.
- [13] J. G. E. Gardeniers et A. van den Berg, « Lab-on-a-chip systems for biomedical and environmental monitoring », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 378, n° 7, p. 1700-1703, 2004.
- [14] C. D. Chin, V. Linder, et S. K. Sia, « Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities », *Lab Chip*, vol. 7, n° 1, p. 41-57, 2007.
- [15] A. Pais, A. Banerjee, D. Klotzkin, et I. Papautsky, « High-sensitivity, disposable lab-on-a-chip with thin-film organic electronics for fluorescence detection », *Lab on a Chip*, vol. 8, n° 5, p. 794, 2008.
- [16] S. C. Terry, J. H. Jerman, et J. B. Angell, « A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer », *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 26, n° 12, p. 1880-1886, 1979.
- [17] P. Abgrall et A.-M. Gué, « Lab-on-chip technologies: making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem—a review », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, n° 5, p. R15-R49, 2007.
- [18] A. Tsopela, A. Laborde, L. Salvagnac, V. Ventalon, E. Bedel-Pereira, I. Ségué, P. Temple-Boyer, P. Juneau, R. Izquierdo, et J. Launay, « Development of a lab-on-chip electrochemical biosensor for water quality analysis based on microalgal photosynthesis », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 79, p. 568-573, 2016.

- [19] A. Tsopela, A. Lale, E. Vanhove, O. Reynes, I. Ségué, P. Temple-Boyer, P. Juneau, R. Izquierdo, et J. Launay, « Integrated electrochemical biosensor based on algal metabolism for water toxicity analysis », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 61, p. 290-297, 2014.
- [20] F. S. Belaidi, A. Tsopela, L. Salvagnac, V. Ventalon, E. Bedel-Pereira, V. Bardinal, I. Seguy, P. Temple-Boyer, P. Juneau, R. Izquierdo, et J. Launay, « Lab-on-chip with microalgal based biosensor for water assessment », in *2016 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)*, Toulouse, France, 2016, p. 1-2.
- [21] S. Liu, Z. Zheng, et X. Li, « Advances in pesticide biosensors: current status, challenges, and future perspectives », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 405, n° 1, p. 63-90, 2013.
- [22] F. Lefèvre, A. Chalifour, L. Yu, V. Chodavarapu, P. Juneau, et R. Izquierdo, « Algal fluorescence sensor integrated into a microfluidic chip for water pollutant detection », *Lab Chip*, vol. 12, n° 4, p. 787-793, 2012.
- [23] V. Scognamiglio, D. Raffi, M. Lambreva, G. Rea, A. Tibuzzi, G. Pezzotti, U. Johannmeier, et M. T. Giardi, « Chlamydomonas reinhardtii genetic variants as probes for fluorescence sensing system in detection of pollutants », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 394, n° 4, p. 1081-1087, 2009.
- [24] I. B. Tahirbegi, J. Ehgartner, P. Sulzer, S. Zieger, A. Kasjanow, M. Paradiso, M. Strobl, D. Bouwes, et T. Mayr, « Fast pesticide detection inside microfluidic device with integrated optical pH, oxygen sensors and algal fluorescence », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 88, p. 188-195, 2017.
- [25] D. Merz, M. Geyer, D. A. Moss, et H.-J. Ache, « Chlorophyll fluorescence biosensor for the detection of herbicides », vol. 354, p. 7, 1995.
- [26] A. Gosset, C. Durrieu, L. Renaud, A.-L. Deman, P. Barbe, R. Bayard, et J.-F. Chateaux, « Xurography-based microfluidic algal biosensor and dedicated portable measurement station for online monitoring of urban polluted samples », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 117, p. 669-677, 2018.
- [27] V. Ventalon, F. Sekli, R. Izquierdo, P. Juneau, A. Tsopela, J. Launay, V. Bardinal, P. Temple-Boyer, L. Salvagnac, I. Seguy, et E. Bedel-Pereira, « Organic photodiode for detection of herbicides in water using microalgal photosynthesis », in *2016 IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC)*, Toulouse, France, 2016, p. 1-2.
- [28] M. Czugala, R. Gorkin III, T. Phelan, J. Gaughran, V. F. Curto, J. Ducrée, D. Diamond, et F. Benito-Lopez, « Optical sensing system based on wireless paired emitter detector diode device and ionogels for lab-on-a-disc water quality analysis », *Lab on a Chip*, vol. 12, n° 23, p. 5069, 2012.
- [29] D. Haigh-Flórez, C. de la Hera, E. Costas, et G. Orellana, « Microalgae dual-head biosensors for selective detection of herbicides with fiber-optic luminescent O₂ transduction », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 54, p. 484-491, 2014.
- [30] W. G. Sunda et S. A. Huntsman, « Antagonisms between cadmium and zinc toxicity and manganese limitation in a coastal diatom », *Limnology and Oceanography*, vol. 41, n° 3, p. 373-387, 1996.
- [31] C. Chouteau, S. Dzyadevych, C. Durrieu, et J. Chovelon, « A bi-enzymatic whole cell conductometric biosensor for heavy metal ions and pesticides detection in water samples », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 21, n° 2, p. 273-281, 2005.
- [32] D. N. Matorin, D. A. Todorenko, N. K. Seifullina, B. K. Zayadan, et A. B. Rubin, « Effect of silver nanoparticles on the parameters of chlorophyll fluorescence and P700 reaction in the green alga Chlamydomonas reinhardtii », *Microbiology*, vol. 82, n° 6, p. 809-814, 2013.
- [33] Aliké Theodora Tsopela, « Development of a lab-on-chip platform integrating electrochemical microsensors for the detection of water contaminants based on algal physiology monitoring », l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, Toulouse, 2015.
- [34] M. Naessens, J. C. Leclerc, et C. Tran-Minh, « Fiber Optic Biosensor Using Chlorella vulgaris for Determination of Toxic Compounds », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 46, n° 2, p. 181-185, 2000.
- [35] D. Frense, A. Müller, et D. Beckmann, « Detection of environmental pollutants using optical biosensor with immobilized algae cells », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 51, n° 1-3, p. 256-260, 1998.

- [36] N. Yildirim, F. Long, C. Gao, M. He, H.-C. Shi, et A. Z. Gu, « Aptamer-Based Optical Biosensor For Rapid and Sensitive Detection of 17 β -Estradiol In Water Samples », *Environmental Science & Technology*, vol. 46, n° 6, p. 3288-3294, mars 2012.
- [37] R. Brayner, A. Couté, J. Livage, C. Perrette, et C. Sicard, « Micro-algal biosensors », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 401, n° 2, p. 581-597, 2011.
- [38] F. Gilbert, F. Galgani, et Y. Cadiou, « Rapid assessment of metabolic activity in marine microalgae: application in ecotoxicological tests and evaluation of water quality », *Marine Biology*, vol. 112, n° 2, p. 199-205, 1992.
- [39] D. Dewez, M. Marchand, P. Eullaffroy, et R. Popovic, « Evaluation of the effects of diuron and its derivatives on *Lemna gibba* using a fluorescence toxicity index », *Environmental Toxicology*, vol. 17, n° 5, p. 493-501, 2002.
- [40] T. Shigeoka, Y. Sato, Y. Takeda, K. Yoshida, et F. Yamauchi, « Acute toxicity of chlorophenols to green algae, *Selenastrum capricornutum* and *Chlorella vulgaris*, and quantitative structure-activity relationships », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 7, n° 10, p. 847-854, 1988.
- [41] P. Pandard et D. M. Rawson, « An amperometric algal biosensor for herbicide detection employing a carbon cathode oxygen electrode », *Environmental Toxicology & Water Quality*, vol. 8, n° 3, p. 323-333, 1993.
- [42] M. Rodriguez, C. A. Sanders, et E. Greenbaum, « Biosensors for rapid monitoring of primary-source drinking water using naturally occurring photosynthesis », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, n° 10, p. 843-849, 2002.
- [43] E. Kasai et S. Hatakeyama, « Herbicide susceptibility in two green algae », vol. 27, n° 5, p. 899-904, 1993.
- [44] J. A. van der Heever et J. U. Grobbelaar, « In Vivo Chlorophyll A Fluorescence of *Selenastrum capricornutum* as a Screening Bioassay in Toxicity Studies », *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 35, n° 2, p. 281-286, 1998.
- [45] C. Védrine, J.-C. Leclerc, C. Durrieu, et C. Tran-Minh, « Optical whole-cell biosensor using *Chlorella vulgaris* designed for monitoring herbicides », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 18, n° 4, p. 457-463, 2003.
- [46] C. Durrieu et C. Tran-Minh, « Optical Algal Biosensor using Alkaline Phosphatase for Determination of Heavy Metals », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 51, n° 3, p. 206-209, mars 2002.
- [47] H. Nguyen-Ngoc, C. Durrieu, et C. Tran-Minh, « Synchronous-scan fluorescence of algal cells for toxicity assessment of heavy metals and herbicides », *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 72, n° 2, p. 316-320, 2009.
- [48] C. Chouteau, S. Dzyadevych, J.-M. Chovelon, et C. Durrieu, « Development of novel conductometric biosensors based on immobilised whole cell *Chlorella vulgaris* microalgae », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, n° 9, p. 1089-1096, 2004.
- [49] J.-P. Cadoret et O. Bernard, « La production de biocarburant lipidique avec des microalgues : promesses et défis », *Journal de la Société de Biologie*, vol. 202, p. 201-211, 2008.
- [50] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, « Détermination de la toxicité : inhibition de la croissance chez l'algue *Pseudokirchneriella subcapitata*. », Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, MA. 500 - P.sub. 1.0, Rév. 3, 2015.
- [51] J.-H. Weil et Y. Boulanger, *Biochimie générale*. Paris; New York: Masson, 1975.
- [52] J.-F. Morot-Gaudry et J. Farineau, *La photosynthèse: processus physiques, moléculaires et physiologiques*, QUAE. 2017.
- [53] C. J. Choi, J. A. Berges, et E. B. Young, « Rapid effects of diverse toxic water pollutants on chlorophyll a fluorescence: Variable responses among freshwater microalgae », *Water Research*, vol. 46, n° 8, p. 2615-2626, 2012.
- [54] N. Sueoka, K. S. Chiang, et J. R. Kates, « Deoxyribonucleic acid replication in meiosis of *Chlamydomonas reinhardi* », *Journal of Molecular Biology*, vol. 25, n° 1, p. 47-66, 1967.

- [55] Z. Amini Khoeyi, J. Seyfabadi, et Z. Ramezanpour, « Effect of light intensity and photoperiod on biomass and fatty acid composition of the microalgae, *Chlorella vulgaris* », *Aquaculture International*, vol. 20, n° 1, p. 41-49, 2012.
- [56] M. R. Zucchi et O. N. Jr, « Effects of temperature, irradiance and photoperiod on growth and pigment content in some freshwater red algae in culture », *Phycological Research*, vol. 49, p. 103-114, 2001.
- [57] R. A. Andersen, *Algal culturing techniques*. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2005.
- [58] A. Richmond et Q. Hu, Éd., *Handbook of microalgal culture: applied phycology and Biotechnology*, Second edition. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- [59] S. Giacomazzi et N. Cochet, « Environmental impact of diuron transformation: a review », *Chemosphere*, vol. 56, n° 11, p. 1021-1032, 2004.
- [60] A. G. J.-M Brignon, « Diuron », *INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*, p. 35, 2007.
- [61] European Commission, « Socio-Economic Impacts of the Identification of Priority Hazardous Substances under the Water Framework Directive », Directorate-General Environment, 2000.
- [62] Hervé Cardinal, « Note sur l'utilisation du DCMU en fluorimétrie », Office de la recherche scientifique et technique outre-Mer, Nouméa, 1982.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

I. Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse était d'élaborer une photodiode à partir de matériaux organiques devant s'insérer dans un biocapteur algal destiné à détecter la présence de polluants dans l'eau.

Le couple donneur-accepteur choisi correspond au couple PTB7/PC₆₀BM. En effet, le PTB7 possède une gamme d'absorption idéale pour recueillir la fluorescence des algues qui est perturbée en présence de polluant tel que le Diuron.

En parallèle de cette étude expérimentale, nous avons conduit une étude théorique, en utilisant des méthodes de la chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT et TD-DFT), pour essayer de décrire les propriétés optoélectroniques des matériaux mis en jeu. Cette partie de mon travail nous a permis de développer, à partir d'un matériau modèle, le P3HT, un protocole de calcul robuste afin de décrire parfaitement les propriétés optoélectroniques des matériaux de type polymère semi-conducteur. Nous avons pu mettre en évidence les signatures spectroscopiques de l'agrégation de ce polymère avec une étude des évolutions des propriétés vibrationnelles et électroniques des oligomères de différentes longueurs de chaîne et de celles de deux bi-oligomères. De plus, l'analyse des fréquences vibrationnelles (spectres IR et Raman), bien qu'elle ne soit pas la plus appropriée pour mettre en évidence les phénomènes d'agrégation, permet de lever l'ambiguïté quant à l'assignation des fréquences aux modes de vibration en particulier sur des systèmes conjugués. Nous avons ainsi participé à un débat qui agite la communauté des théoriciens depuis très longtemps : la présence d'un signe d'agrégation dans le spectre d'absorption des films de rr-P3HT. Le calcul des spectres électroniques résolus en vibration (absorption et fluorescence) n'avait jamais encore été reporté jusque-là en utilisant des méthodes ab-initio. L'analyse des facteurs de Huang-Rhys s'avère très utile pour déterminer les modes de vibration responsables de la structuration des spectres électroniques. Ils sont d'autant plus utiles dès lors que plusieurs états sont susceptibles d'absorber, comme nous l'avons mis en évidence dans le cas du P3HT et du PTB7. Nous avons donc mis en évidence que la présence de bandes vibroniques, en particulier dans le spectre d'absorption, peut résulter d'une combinaison de l'absorption de plusieurs états et n'a pas une origine uniquement vibrationnelle. Nous sommes confortés dans l'idée que la finalisation de nos calculs sur le PTB7, pourra donner une expertise complète des propriétés optoélectroniques de ce polymère.

Dans la suite de nos objectifs, nous avons élaboré des OPD capables de détecter le signal de fluorescence d'algues. Nous avons opté pour une architecture directe en choisissant, par rapport à leur travail de sortie, l'ITO et l'aluminium pour anode transparente et cathode respectivement et en utilisant une hétérojonction en volume à base de PTB7 et de dérivés de fullerène. Nous avons fait varier la nature des matériaux accepteurs d'électrons et de couches d'interface, les conditions de dépôt afin d'optimiser les performances de nos OPD en termes de courant d'obscurité et de sensibilité. Il s'est avéré que les caractéristiques obtenues pour les composants sans couches d'interfaces étaient satisfaisantes pour notre application. Nous avons également modifié la taille de la surface active de notre OPD pour l'adapter au dispositif de mesure dans le but de maximiser la détection de fluorescence. Finalement l'élaboration de nos composants nécessite un unique dépôt par voie liquide et le dépôt de la cathode ce qui rend le processus de fabrication simple et rapide.

L'OPD associée à un ensemble de deux filtres et une LED bleue a constitué le capteur optique de notre biocapteur et des micro-algues ont servi d'élément biologique. Nous avons réalisé les premiers tests de notre capteur en utilisant les trois micro-algues *Chlamydomonas reinhardtii* (Cr), *Pseudokirchneriella subcapitata* (Ps) et *Chlorella vulgaris* (Cv). Nous avons mesuré l'effet de différentes concentrations de Diuron sur la fluorescence des micro-organismes. L'étude des trois algues a montré la sensibilité de chaque micro-organisme vis-à-vis du polluant. Avec cette étude, nous avons présenté un biocapteur optique pouvant détecter jusqu'à des concentrations de Diuron de l'ordre du nanomolaire.

II. Perspectives

A la suite de ces travaux de thèse plusieurs perspectives sont à envisager :

- En ce qui concerne le protocole de calcul

A ce stade, nous avons été en mesure de réaliser un protocole de calculs qui devrait être transposé à l'étude des propriétés optoélectroniques des polymères. Il serait envisageable de poursuivre ce travail dans le but de déterminer les propriétés d'absorption de photons et de transfert de charges de systèmes modélisant l'association des deux semi-conducteurs D et A. Le challenge serait d'étudier, avec des méthodes ab-initio, des systèmes qui requièrent des temps et des moyens de calculs plus importants. Cette étude

a d'ailleurs été abordée par Khalifa *et al.* [1] dans laquelle ils présentent les résultats d'un système constitué d'un dérivé d'oligomère du P3HT et du PC₆₀BM. L'application de notre protocole de calculs sur des systèmes comme le P3HT et le PTB7 a montré la force des outils modernes de la chimie quantique ce qui nous encourage à étudier de nouvelles classes de matériaux organiques.

- En ce qui concerne l'élaboration des OPD

Pour notre étude, nous avons simplement sélectionné l'empilement des matériaux de la photodiode qui conduisait aux meilleures performances en termes de courant d'obscurité, de sensibilité et de détectivité spécifique. Il serait intéressant d'approfondir l'étude sur les couches d'interface utilisées pour limiter l'injection des charges au sein de la couche active et par conséquent réduire le niveau du courant d'obscurité.

Une des perspectives concernant l'élaboration des OPD concerne l'amélioration de la morphologie de la couche active, en particulier, en travaillant avec une hétérojonction interdigitée à base de PTB7 et PC₆₀BM. A ce titre, les premiers résultats de tests de nano-impression sur des films de PTB7 montrent qu'il est possible de réaliser des motifs de l'ordre de la vingtaine de nanomètre ce qui nous encourage à entreprendre une étude basée sur la mise en forme d'une hétérojonction interdigitée au sein de l'empilement des OPD.

- En ce qui concerne le biocapteur et le Lab-on-Chip

Enfin, en ce qui concerne le lab-on-chip, une des premières perspectives serait d'insérer dans le procédé technologique de la plateforme fluide les étapes de fabrication des différents éléments du capteur optique. Une intégration de tous les composants permettrait une plus grande proximité entre le capteur optique et les micro-organismes présents dans les chambres de détection ce qui avait déjà été proposé dans les travaux de Lefèvre *et al.* [2].

Il serait également intéressant d'utiliser d'autres polluants ou encore un mélange de polluants ainsi que de nouvelle espèce de micro-algues afin d'étendre la gamme de détection et de disposer d'une collection de micro-organismes qui présentent une sélectivité quant aux polluants utilisés.

A long termes, il sera envisagé de développer les systèmes de détection portables intégrant en plus des biocapteurs optique et électrochimique, des mesures de turbidité et de pH en parallèle.

Références

- [1] D. Khlaifia, F. Massuyeau, C. P. Ewels, J.-L. Duvail, E. Faulques, et K. Alimi, « DFT Modeling of Novel Donor-Acceptor (D-A) Molecules Incorporating 3-hexylthiophene (3HT) for Bulk Heterojunction Solar Cells », *ChemistrySelect*, vol. 2, n° 31, p. 10082-10090, 2017.
- [2] F. Lefèvre, A. Chalifour, L. Yu, V. Chodavarapu, P. Juneau, et R. Izquierdo, « Algal fluorescence sensor integrated into a microfluidic chip for water pollutant detection », *Lab Chip*, vol. 12, n° 4, p. 787-793, 2012.

ANNEXES

Annexe I. Mesure du photo-courant

I.1- Mesure de l'EQE

Le banc de photo-courant permet de mesurer le courant aux bornes d'un dispositif (type photodiode, cellule photovoltaïque, etc...) dont la surface est exposée à une puissance lumineuse donnée. Le logiciel développé au LAAS permet d'automatiser l'acquisition du courant et la mesure de la puissance lumineuse à chaque longueur d'onde d'excitation dans la gamme 300-900 nm.

L'efficacité quantique externe, EQE, c'est-à-dire le rapport du nombre de charges collectées N_e sur le nombre de photons incidents N_{hv} , pour chaque longueur d'onde est défini par la relation :

$$EQE = \frac{N_e}{N_{hv}} \quad (A I.1)$$

En exprimant N_e et N_{hv} avec les variables mesurables, nous avons les expressions suivantes :

$$N_e = \frac{I.t}{q} \text{ avec } I \text{ le courant mesuré par le Keithley en ampère (A), } q \text{ la charge élémentaire}$$

en Colomb (A.s) et t le temps de collecte en s.

$$N_{hv} = \frac{\Phi_i.t}{hc/\lambda} \cdot \frac{S_e}{S_s} \text{ avec } \Phi_i \text{ la puissance incidente en W, } h \text{ la constante de Planck en J.s, } c \text{ la}$$

célérité de la lumière dans le vide en $m.s^{-1}$, et λ la longueur d'onde d'excitation en nm et t le temps d'excitation en s.

Il faut également considérer uniquement la fraction de photons arrivant sur la photodiode, soit le rapport S_e/S_s avec S_e la surface de l'échantillon en mm^2 et S_s la surface du spot lumineux en mm^2 .

En utilisant les relations précédentes, le logiciel calcule l'EQE à partir de l'équation 2 :

$$EQE = \frac{I.S_s}{\Phi_i.S_e} \frac{hc}{q} \quad (A I.2)$$

I.2- Description du banc

Le banc d'EQE utilisé au cours de ces travaux de thèse est représenté en Figure A.I 1. Il peut se décomposer en quatre parties :

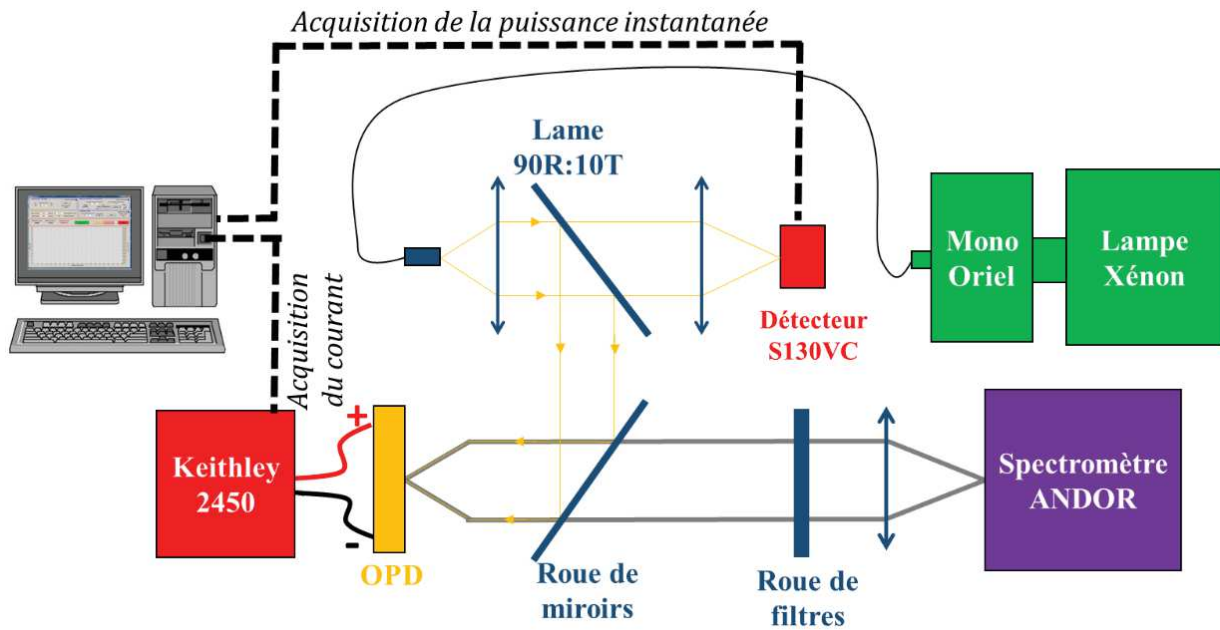


Figure A.I 1 - Schéma du banc de caractérisation du photo-courant.

- en vert, l'excitation lumineuse, composée d'une lampe Xénon d'une puissance de 200 W à spectre d'émission large associée à un monochromateur Oriel permettant de sélectionner une longueur d'onde dans la plage 300-900 nm. A cela est associé un puissance-mètre Thorlabs qui mesure la puissance lumineuse en sortie de la lame séparatrice 90R :10T avec R la réflexion et T la transmission. 90% de l'intensité lumineuse incidente est réfléchi sur la structure étudiée et 10% de l'intensité lumineuse incidente est transmise sur le puissance-mètre afin de mesurer instantanément la puissance.
- en rouge, un Keithley permettant la mesure du courant produit par la photodiode.
- en bleu, les éléments optiques et en orange le composant sur son support.
- en violet, un spectrophotomètre pour la calibration de la lampe.

L'ensemble de ces éléments sont représentés sur les photographies de la Figure A.I.2.

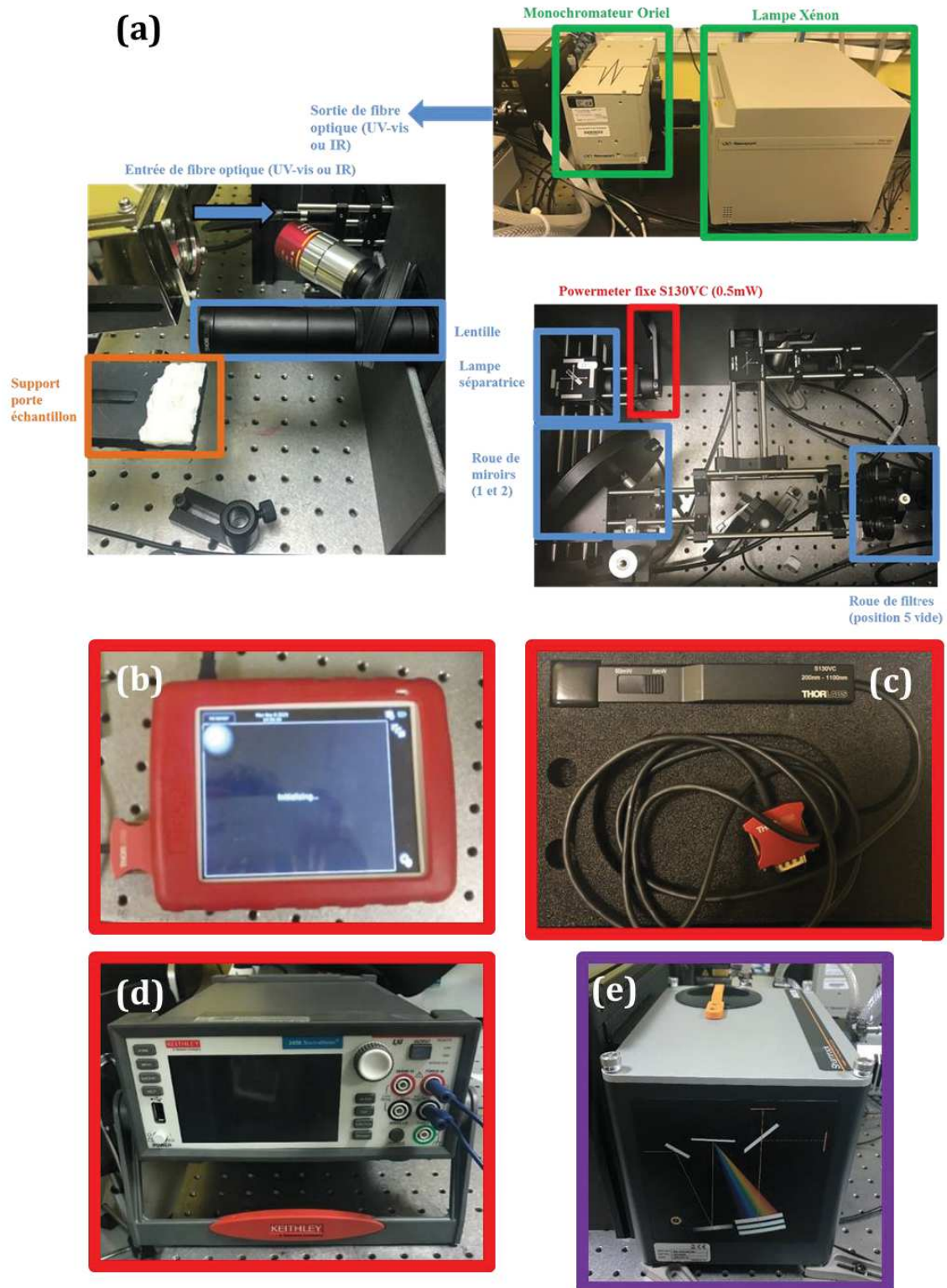


Figure A.1 2 – Photographies des instruments utilisés pour l'acquisition du photocourant. a) l'ensemble des instruments optiques, la lampe Xénon et le monochromateur, b) le Thorlabs pour l'affichage de la puissance mesurée, b) le power meter, d) le Keithley et e) le spectromètre.

Avant chaque mesure, le banc d'EQE est calibré à l'aide d'une photodiode silicium dont la photographie et le spectre de sensibilité relative sont donnés en Figure A.I 3.

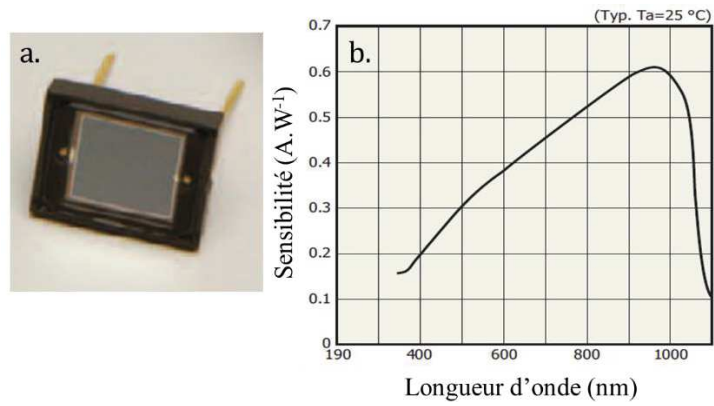


Figure A.13 -a) Photographie de la photodiode Silicium utilisée pour la calibration du banc d'EQE.
 b) Spectre de la sensibilité de la photodiode en Silicium de référence.

La photodiode Si est sensible sur une large gamme du spectre de 340 à 1100 nm. Sa sensibilité maximale à 960 nm est de 0.62 A.W⁻¹ pour 0V d'après les données du constructeur.

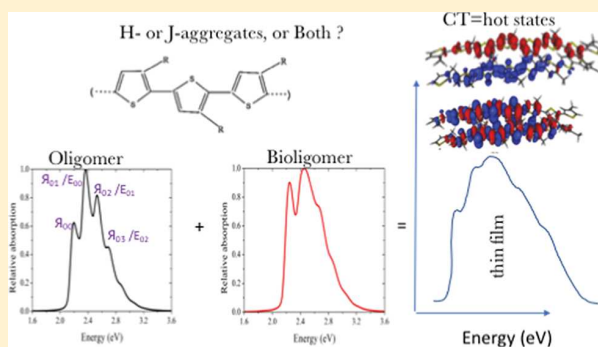
Annexe II. Publication sur le rr-P3HT

Revisiting the Vibrational and Optical Properties of P3HT: A Combined Experimental and Theoretical Study

Léa Farouil,^{†,‡,§} Fabienne Alary,^{*,†} Eléna Bedel-Pereira,^{‡,§} and Jean-Louis Heully[†][†]LCPQ-IRSAMC, Université de Toulouse, CNRS, UT3-Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France[‡]CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel ROCHE, F-31400 Toulouse, France[§]Université de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

Supporting Information

ABSTRACT: We demonstrate that DFT-based calculations can provide straightforward means to analyze the effect of aggregation on the optical properties of regioregular P3HT oligomers of different lengths (up to 20-mers) and of bioligomers of 8-mers in two different conformations. Our conclusions substantially differ from those obtained previously by applying the exciton model. Indeed, analysis of Huang–Rhys factors has evidenced that two vibrational modes, a collective mode and an effective mode, are combined in the vibronic structure of the absorption spectrum of oligothiophene. Computed spectra match perfectly their experimental counterparts provided we consider that the oligomer and at least the five lowest excited states of bioligomers behave as absorbers, and that both oligomer and bioligomer contribute to the emission spectra. Study of the nature of the Franck–Condon excitation and optimization of the five lowest excited singlet states indicate that high (hot) excited states of the bioligomer may play an important role in the initiation of charge separation and highlight the importance to take into account the relaxation processes in the theoretical modeling of emission properties.



INTRODUCTION

Polymer morphology and aggregation play a crucial role on the electronic properties of polymer-based electronic devices. In particular, a deep understanding of the interplay between the polymer arrangement and optical properties is required to improve the performance of transistors, organic light emitting diodes (OLEDs), and organic solar cells.^{1,2}

Concerning regioregular P3HT (rr-P3HT, Figure 1a), discussion about the balance between intra- and interchain transport is still topical. The pioneering works of Kasha^{3,4} enriched by those of Spano, Friend, and co-workers^{5–12} have opened the way to interpret the photophysical properties of materials in terms of their morphology. Use of the classification of molecular arrangements into H-aggregates (interchain interactions) and J-aggregates (intrachain interactions) allows one to deduce structural information from the shape of their absorption and emission spectra. Besides the indirect information gained by absorption and emission spectroscopy, a rationalization of the structure/property relationship at an atomistic level remains an important objective. There is quite a lot of literature devoted to the study of specific properties, in particular optical properties of polymers of the P3HT family. Most of these studies were performed using experimental methods.^{6,9,13–16} Theoretical methods represent a valuable tool to discuss how aggregation affects the optical properties of P3HT species, offering guidelines to engineer materials with

enhanced desired properties. In this framework and despite the huge knowledge gained by previous studies using basic or more sophisticated models,^{6,10,17–24} we have undertaken theoretical calculations using modern DFT-based methods. The use of supermolecular approaches based on DFT and TD-DFT calculations to study the key properties of these materials remain scarce compared to those using the exciton model.^{25–30} One way to address if and how aggregation takes place is to compare the optical properties of the oligomer with those of a model aggregate, which is here considered to be a bioligomer. For instance, aggregation could affect the infrared (IR) or Raman spectra^{16,31} and the absorption or emission spectra.^{5,6,8,32} In this latter example, not only the position of the emission maximum but also the envelope of the signal shaped by the vibrations or the proximity of new lines must be scrutinized.

In the first part of this Article, we present a detailed theoretical characterization of the vibrational (IR and Raman spectroscopies) and optical properties (absorption and emission) of oligomers of different chain length. We show that DFT and TD-DFT methods can be used to predict these properties reliably and to study the lowest excited states

Received: April 23, 2018**Revised:** July 19, 2018**Published:** July 19, 2018

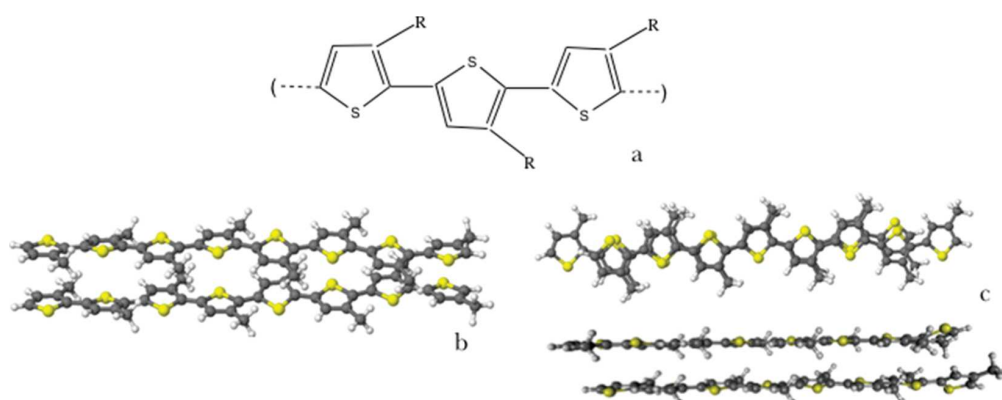


Figure 1. Structures of regioregular head-to-tail P3HT (a) and 8T-biologomer in two different conformations denoted as inverted (IC) (b, side view) and staggered (SC) (c, top view and side view).

(singlet and triplet) of some oligomers and dimers of oligomers (biologomers). Once our *ab initio* protocol is validated by demonstrating its predictive robustness on the single chains, we address, in a second part, their aggregation, in the form of a biologomer in two different conformations (Figure 1b), reporting comparison with UV–visible (UV–vis) and photoluminescence (PL) experiments as well as IR and Raman ones. We model the rr-P3HT polymer as an oligomer with $n = 8$ –20 methylthiophene units, abbreviated as nT . Two conformations of biologomers with 8T were simulated: (i) an “inverted” conformation (IC) where the two oligomers are organized in such a way that their thiophene units are head-to-tail arranged; this should minimize the interchain steric effect between the methyl substituents; and (ii) a staggered conformation (SC) in which the two oligomer chains are just translated by the length of one thiophene unit. We chose to simulate the 8T-dimer since it is large enough to mimic aggregation effects^{33,34} and, at the same time, small enough to be handled by quantum chemical methods with practical computational resources. For both conformations, achievement of TD-DFT optimizations allows us to determine the optimal geometries of the lowest excited states. These quite challenging calculations are particularly useful complements to discuss the emission properties of such large architectures.

It is worth noting that to be consistent in the discussion of aggregation effects and due to the constrained choice of biologomers of eight units, the comparison was naturally done with the 8T oligomer. Nevertheless, simulations with 12T offer an even better match with the experimental spectra, but for comparison purposes, this would have implied to model a biologomer of 12T as well, which is hardly doable at the level of theory that we employed. Working with 8T and bi-8T was, therefore, the best compromise to capture the essential features of P3HT-type systems, but in some instances, the comparison and comment of our results obtained for 12T are discussed to show the reliability of DFT-based methods to treat photo-physical properties of such large systems.

METHODS

Computational Details. In our calculations, the hexyl side chains are modeled by methyl groups. It has been shown that this substitution does not perturb significantly the electronic and optical properties of rr-P3HT.^{18,35}

All density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) calculations have been performed with the

ORCA³⁶ and Firefly³⁷ quantum chemical programs. The B3LYP functional, which contains an empirical correction designed to include dispersion interactions,³⁸ has been employed to optimize the ground and excited state minima and the Hessians necessary to generate the vibrational absorption spectra (infrared) or the UV–visible absorption spectra corrected by vibrational effects. A scaling factor, $f = 0.97$, has been applied to the computed vibrational frequencies, following the recommendations given for comparison between B3LYP and experimental IR frequencies.³⁹ Raman frequency calculations have been performed at the same level of theory. The calculated Raman activities (S_i) were converted to relative Raman intensities (I_i) using the formula given by Krishnakumar et al.⁴⁰ Herein, the incident energy was $\bar{\nu}_0 = 12\,739\text{ cm}^{-1}$ and temperature was 298 K. The choice of B3LYP to study geometrical and vibrational properties was based on previous successful studies on very similar system.^{16,26,31,41}

The UV–vis absorption spectra of all the species were obtained by applying TD-DFT using the BHandHLYP functional⁴² within the Tamm–Dancoff approximation. This functional includes a large part of HF exchange, which is needed to correctly describe long-range charge transfer processes. This choice of functional is directed by previous results obtained for polyenes and oligothiophenes.^{43,44} For DFT and TD-DFT calculations, the def2-TZVP(-f)⁴⁵ basis set was used.

To determine how normal-mode analysis can be related to specific bond vibrations, we have performed dynamics simulations using the CP2K program⁴⁶ in the NVT canonical ensemble, with 10 000 points separated by 0.5 fs leading to a trajectory of 5 ns.

The IMDHO model by ORCA_ASA⁴⁷ is used to compute vibrationally resolved electronic spectra. This procedure includes vibrational effects in a pure harmonic approximation for ground and excited states, without taking into account Duschinski effects.⁴⁸ The Huang–Rhys parameters,⁴⁹ which are needed for this model and discussed later, are related to the displacement of the excited state equilibrium geometry relative to the ground state geometry in dimensionless normal coordinates. These a -dimensional displacements are calculated from the normal modes and frequencies of the ground state and from the gradient of the excited state with respect to the nuclear coordinates of the ground state equilibrium geometry. The Huang–Rhys parameters represent the strength of the coupling between the electronic state and the nuclear degrees

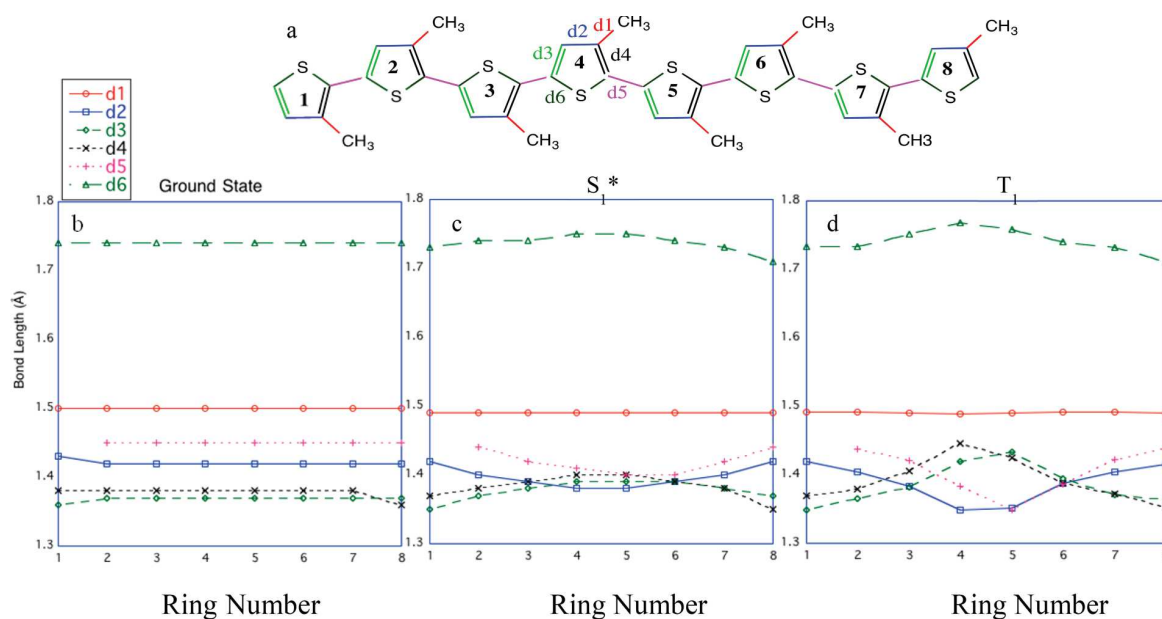


Figure 2. Schematic octamer 8T showing the labels of bonds d1–d6 (a). Bond lengths of 8T in Å in its optimum ground state geometry (b), in its optimum singlet excited state geometry S_1^* (c), and in its optimum triplet state geometry (d), plotted versus the ring number.

of freedom. In the case of bioligomers, the van der Waals contribution to the total binding energy was calculated by using two methods: the semiclassical method of Grimme⁵⁰ and the nonlocal density dependent dispersion correction (DFT-NL).⁵¹

When absorption or emission occur, important information can be gained by visualizing the movement of the electrons. This can be done by two means: (i) by doing the differences of the excited state density with the corresponding density of the ground state or (ii) by building a set of molecular orbitals for the excited state, which are given by the diagonalization of the first-order density matrix: these natural orbitals can then be compared with the canonical DFT orbitals of the ground state. In this study, natural orbitals of excited state density and density differences with the ground state have been determined with Firefly.

Experimental Details. A head-to-tail regioregular P3HT (Plexcore average $M_n = 54\,000\text{--}75\,000$; >98%) was purchased from Sigma-Aldrich. Active layer solution was prepared in a glovebox by dissolving 18 mg of P3HT in 1 mL of chlorobenzene. The solution was then stirred overnight at 50 °C. Deposition: solutions were filtered using 0.2 mL PTFE filters to remove any soluble aggregates. Films were deposited by spin coating at 2000 rpm for 60 s on various substrates in accordance with characterization: on silicon (Si) for PL and Raman analyses and on KBr and quartz substrates for infrared and UV–vis absorption measurements, respectively.

Raman spectroscopy at room temperature was performed using a HORIBA Jobin Yvon HR800 system and a laser power of 785 nm laser wavelength equal to 0.5 nW. Infrared measurements were done by Nicolet 6700 Thermoscientific equipment with a resolution of 4 cm^{-1} , by recording 16 scans, and using a DLaTGS detector. For UV–vis spectra, between 200 and 900 nm at 83 K, a Cary 50 (Agilent Technologies) spectrophotometer with a Linkam FTIR-600 liquid nitrogen cryostat was used. For the photoluminescence investigations, a 488 nm laser diode (Oxxius, Lannion, France), reflected onto

the sample by a dichroic mirror (Di02-R532, Semrock, Rochester, NY), was used as the excitation source. The sample was held in a helium cryostat to perform measurements in the range 10–83 K. The photoluminescence signal was collected by a 10×0.26 NA objective (Plan Apo NIR, Mitutoyo, Japan) and focused onto the entrance slit of a spectrometer (Andor, SR193i, Belfast, UK). The laser reflection was cutoff by a long-pass filter (BLP01-532R, Semrock, Rochester, NY). The combination of the Newton EMCCD camera (1600×200 pix), the 300 l/mm 500 nm blazed grating, and the $10\ \mu\text{m}$ slit width yields a resolution of 0.5 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

Oligomer. Geometries. For the nT oligomers studied here ($n = 8\text{--}20$), the chain length does not modify the geometric structure of the molecular backbone: the nT s optimized bond lengths remain constant when increasing the number of thiophene rings (Table S1). However, we note that, in our case, nT oligomers maintain a planar structure up to 16T, which is consistent with results obtained with another functional (PBW91) on similar cases.⁵² The longest chain consisting of 20 units, shown in Figure S1, tends to adopt a marked curved conformation. Figure 2b collects the important data for 8T: the intraring C–C bonds d2, d3, and d4 (Figure 2a) range between 1.40 and 1.42 Å with a variation of ± 0.02 Å with respect to the corresponding values in the monomer, while the C–S bond length d6 increases by 0.023 Å as a result of the electronic delocalization effect arising from the lengthening of the chain. Other bond lengths of ground state structures of comparable species can be found in Table S1 where the geometry of the monomeric species (1T) was compared to those of the calculated hexyl-1T and to X-ray data of α - α' -dimethylquaterthiophene (DMQ4T).⁵³ The replacement of hexyl lateral chains by methyl groups in the monomer does not induce significant effects on the bond lengths. 1T displays the typical aromatic bond alternation, which is

damped by conjugation effects when the chain length is increased.

Data concerning the lowest singlet (S_1^*) and triplet (T_1) excited states available in Figure 2c,d will be commented at the end of the section concerning the oligomers.

IR and Raman Spectra. The nT optimized structures have no symmetry and possess vibrational modes, which are IR and Raman active. Nevertheless, reminiscence of an inversion center influences the activities of the IR and Raman vibrations, i.e., intense vibrations in Raman spectroscopy are weak in IR spectroscopy and vice versa. One exception to this behavior is in the peak found at $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$. The observed and calculated IR and Raman frequencies for the 8T structure are summarized in Table 1. Figure S2 shows how the calculated IR and Raman

Table 1. IR and Raman Band Positions (cm^{-1}) and Their Assignments for 8T

vibrations ^a	IR		Raman	
	theory	experiment	theory	experiment
C–H ar str (as and s)	3100–3137	3056		
C–H methyl str	2930–3100	2855–2955		
intraring C=C str (as)	1508	1510	1518	1510
collective mode (inter-ring C–C + intraring C=C, CH ₃)	1444	1455	1446	1441
CH ₃ umbrella def	1370	1377		
intraring C=C + intraring C–C, CH ₃ def			1365	1377
C–H ar def	1215	1205 (weak)	1215	1204
C–H methyl rock def	1024	1021 (weak)	976	1087
C=S str (as)	824–837	821	856	838
C–H ar out of plane	700	728	830	830

^aar for aromatic, str for stretching, rock for rocking, as for antisymmetric, s for symmetric, def for deformation.

spectra evolve with the number of thiophene rings. It is important to note that, while peak intensities of the IR and

Raman spectra depend on n , the wavenumbers are mostly unaffected by the chain length. Comparison between experimental and theoretical IR spectra of 8T in the 500–1500 cm^{-1} region is available in Figure S3. To complement the assignment of the important vibrational modes, we have studied by molecular dynamics the uni- or multimodal nature of the vibrations involving bonds d1–d6 in Figure 3. Indeed, the Fourier transformation of a time-dependent interatomic distance will provide the contribution from each vibrational mode involved in this displacement. As can be seen in Figure 3, the C–S and C–CH₃ vibrations can easily be represented by one mode corresponding to the dominant peak (Figure 3a,b). This is completely different for C–C (intra- and inter-ring vibrations), which displays several contributions of equal importance, evidencing that collective modes are involved (Figure 3c–e). Nevertheless, four regions can be distinguished in the IR spectra (Figure S3). On the high-energy side, around 3000 cm^{-1} , are found the antisymmetric and symmetric CH₃ and the aromatic CH stretching modes. The modest agreement between experimental and theoretical normal modes in this region is due to the absence of hexyl chains, which are modeled by methyl substituents in our simulation. The following modes, between 1520 and 1440 cm^{-1} , are assigned to C–C stretching modes.

At $\sim 1445\text{ cm}^{-1}$, as already discussed in the effective conjugation coordinate (ECC) theory,⁵⁴ is found the collective skeletal stretching (\mathcal{R}) of the whole chain or at least a large portion of it. This mode, represented in Figure 4, is dominated by the inter-ring C–C stretching vibrational mode and is at the origin of the vibronic structure of the absorption and emission spectra, as it will be shown later. The stretching C–S mode appears between 824 and 837 cm^{-1} . The peak at 700 cm^{-1} is assigned to the aromatic C–H out-of-plane vibration. The peak at 1205 cm^{-1} , present in our calculation but of very low intensity in our experimental spectrum, is found with a higher intensity in R. K. Singh et al.⁵⁵ and is assigned to a C–H aromatic deformation in our case.

In Figure 5, the Raman spectrum in the range 700–1600 cm^{-1} of a thin film of rr-P3HT is compared with the calculated

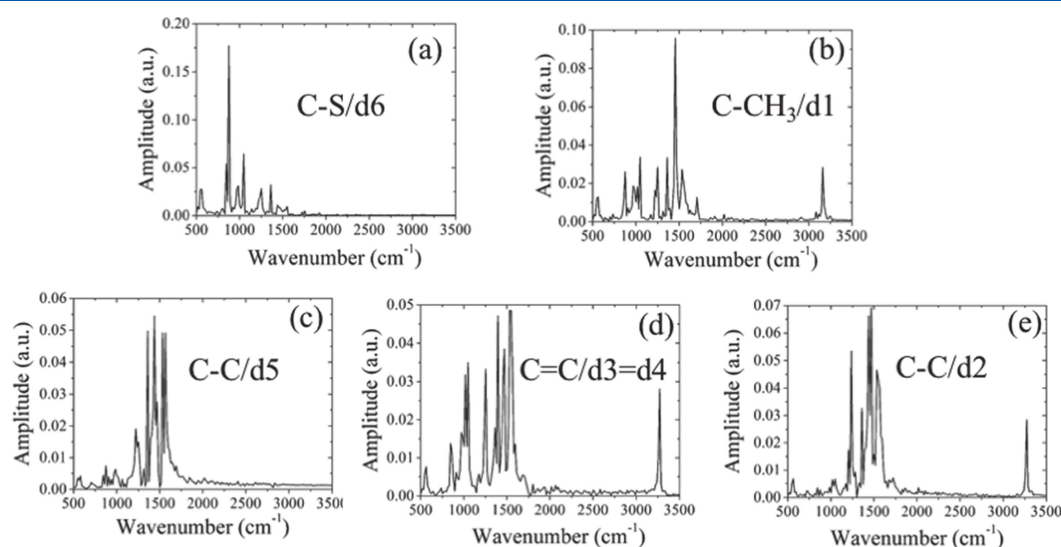


Figure 3. Main frequencies contribution in C–S (a), C–CH₃ (b), C–C inter-ring (c), C=C (d), and C–C intraring (e) vibrations. d_n ($n = 1-6$) refers to the caption of Figure 2.



Figure 4. Representation of the atomic displacements involved in the collective stretching \mathcal{A} mode.

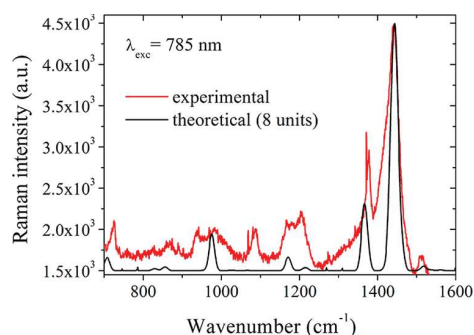


Figure 5. Raman spectrum of rr-P3HT thin film under 785 nm excitation (in red) and simulated spectrum for 8T (in black).

spectrum of 8T. The Raman spectral pattern is nicely reproduced, both in terms of peak positions and relative intensities by our calculations. As said previously, the Raman spectra are mostly unaffected by the chain length (Figure S2). However, the strong peak around 1446 cm^{-1} is slightly sensitive to the chain length. Its downshift with n can be associated with the increase of π -conjugation caused by the lengthening of the chain. This intense peak is mostly related to the inter-ring C–C vibrational mode and to the $-\text{CH}_3$ scissoring mode. The peak around 1370 cm^{-1} is due to the coupling of the intraring C=C (d2 or d3) and C–C (d4) stretching modes with typical umbrella motions of the $-\text{CH}_3$ group. In the region of lower wavenumbers, in the $800\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ range, we observe peaks of weak intensity corresponding to aromatic C–H bending mode and C–S stretching mode. The absence, in our simulation, of the band located around 1080 cm^{-1} may be due to the fact that we model the hexyl chain by a methyl group. Indeed, simulation of the Raman spectra of the 1HT monomer shows bands around 1080 cm^{-1} corresponding to hexyl methylene and methyl groups bending vibrations. This was already put forward by Louarn et al.⁵⁶

Our normal-mode analysis matches the one provided by Brambilla et al.³¹ in the sense that analysis based on “group frequency” is not sufficient and that the collective skeletal stretching mode, known as \mathcal{A} , and characteristics of polyconjugated materials contribute essentially to the mode located at 1445 cm^{-1} .

Absorption Spectra. An interesting point regarding $n\text{T}$ s of different chain length is to evaluate the number of -mers for which the optical properties converge. Figure 6b shows the evolution with the chain length of the simulated absorption spectra (including vibrational effects) of the $n\text{T}$ s. Absorption spectra are dominated by a strong $\pi \rightarrow \pi^*$ transition in the visible region, which is clearly red-shifted with increasing n , and this bathochromic shift is well reproduced in our simulation. Experimental studies on similar systems have established the convergence threshold near 20 thiophene

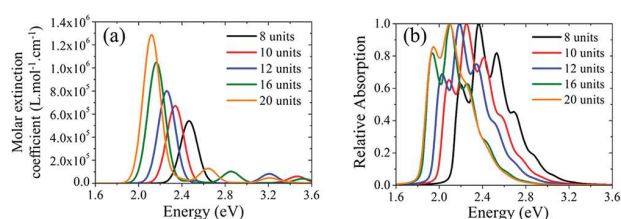


Figure 6. Impact of the chain length on the absorption properties. Simulated spectra of $n\text{T}$ ($n = 8\text{--}20$) oligothiophenes (vibrations neglected) (a), and impact of the chain length on the vibrationally resolved UV–vis (normalized) absorption simulated spectra (b).

units.⁵⁷ The redshift proportional to the reciprocal number of repeat units given by our TD-DFT calculations (see Figure S4) has also been observed and predicted for other similar polythiophene systems.^{10,15,17,58,59} In our calculations, deviation from linearity appears for $n = 20$, which is consistent with previously reported experimental values on very similar systems^{60,61} and could be related to the loss of planarity clearly apparent in 20T. Extrapolation of the calculated transitions energies to an infinite chain length leads to a bandgap close to 2.1 eV, which is in perfect agreement with the usual values found in the literature.^{17,62–65}

Figure 7 shows the electronic density difference created upon excitation to S_1 . Following the density motion, this

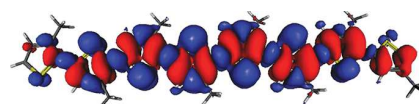


Figure 7. Density difference plot for the S_1 excited state of 8T. The blue regions (red) indicate gain (loss) of density upon electronic transition.

monoexcitation is accompanied by conversion from an aromatic toward a quinoidal form. In the rest of the Article, S_1 and S_1^* refer to the Franck–Condon (vertical absorption) and the optimized singlet state (relaxed state), respectively. Figure S5, displaying the frontier orbitals and the natural transition orbitals for S_1 of 8T, leads to the same conclusion. Moreover, analysis of the NTOs shows that only one monoexcitation is necessary to describe the transition leading to the Franck–Condon absorbing excited state S_1 , and comparison with frontier orbitals shows that this transition corresponds to a HOMO \rightarrow LUMO excitation.

As stated in the introduction, the band shapes of P3HT absorption spectra have already been the subject of several theoretical investigations,^{10,11,25} but to our knowledge, none of these previous studies goes beyond absorption spectra simulated by computing vertical excitation energies, and hence, neglect dynamic effects completely. Here, we report

vibrationally resolved electronic spectra (VRES) simulated by DFT and TD-DFT methods.

As shown in Figure 8a, the correspondence between the experimental and the simulated UV–vis absorption spectra

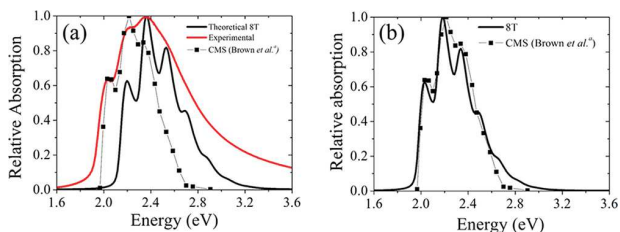


Figure 8. Experimental (rr-P3HT-Thin film) and vibrationally resolved simulated (8T) UV–vis absorption spectra at 83 K (a). $^{\circ}$ Charge modulation spectroscopy (CMS) data extracted from ref 10 with g3data 1.5.4. Superimposition of the CMS spectrum and the 8T spectrum scaled by a factor of 0.94 (b).

obtained at 83 K is disappointing. Indeed, the shapes of the two spectra do not match: the experimental spectrum is well structured with a shoulder at 2.03 eV and two others features at 2.23 and 2.36 eV, the latter being slightly higher than the second one. Toward higher energies, one can guess a less resolved feature at 2.57 eV. Leaving aside the energy shift related to the arbitrary choice of 8T, our simulation leads to a spectrum of different profile. Moreover, the full-width at half-maximum (fwhm) is by far larger in the experimental spectrum, which may suggest that an isolated chain is not the best model. Variable temperature effects were also investigated, but these effects cannot account for such a large spectral broadening (ca. 1 eV, see Figure S6). However, studies performed by Brown et al.^{10,12} on rr-P3HT by using charge modulation spectroscopy (CMS) exhibit quite a similar result in terms of fwhm and structure with our simulated 8T spectrum (a better agreement without appealing a scaling factor can be viewed in Figure S7 with 12T). Figure 8b shows that both of them evolve according to the typical Franck–Condon intensity pattern of the vibrational states of oligothiophene film:¹⁵ the second peak is the most intense with a vibrational spacing of approximately 0.17 eV. A traditional analysis, where the absorption spectrum of P3HT is described with an intrachain and/or interchain excitation coupled to a single vibrational mode, would say that the preferred excitation is not the 0–0 but the 0–1 one. However, identification of the vibrational modes responsible for the structure is not trivial as several of them appear in this region (Table 1). To clarify this point, calculation of the Huang–Rhys factors that describe the geometry deformations are very helpful to identify the vibrational mode(s) responsible for the vibronic structure. Figure 9a represents calculated Huang–Rhys parameters and clearly illustrates that the fine structure of the absorption band cannot be interpreted by considering one dominating vibrational mode, but rather by assuming a combination of several vibrational modes. It should be noted that in Figure 9a the contributions below 100 cm^{-1} have no physical meaning because those a-dimensional displacements are obtained by vibrational analysis in terms of Cartesian coordinates, which is not suited for deformation modes such as hindered rotations. A discussion on this point can be found in ref 48. Nevertheless, as we intended to model P3HT deposited on a surface, such modes are probably not present in the real

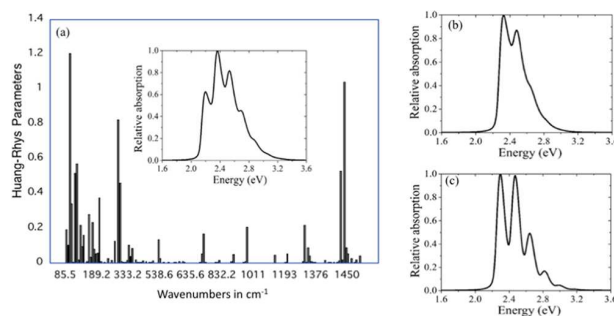


Figure 9. Huang–Rhys factors for each vibrational frequency of 8T, with the inset of vibrationally resolved absorption of 8T (a); vibrationally resolved absorption spectra of 8T without the collective \mathcal{Y} mode (b) and without the effective E mode (c).

system, and thus, we decided to eliminate the contributions of all modes below 100 cm^{-1} . Returning to Figure 9, the most intense vibrational contribution is located at 1445 cm^{-1} and corresponds to the collective vibrational mode \mathcal{Y} (Table 1). The other major contributing, but previously unrecognized, vibrational mode can be viewed as an effective vibrational mode, E. It is located around 1370 cm^{-1} and is composed of a mix of modes including lateral chain vibrations. The negligible effect of the vibration at 333 cm^{-1} on the shape of the spectrum is shown in Figure S8. According to a classical Huang–Rhys analysis, our calculations highlight that the lowest energy peak in Figure 8 corresponds to the 0–0 transition of the \mathcal{Y} mode (\mathcal{Y}_{0-0}), the second peak is a superimposition of the E_{0-0} and \mathcal{Y}_{0-1} modes, the third one a combination of the E_{0-1} and \mathcal{Y}_{0-2} modes, and so on. To reinforce this assignment, we have investigated how the line shape of the spectrum was affected by removing the \mathcal{Y} mode from the calculation. As shown in Figure 9b, the resulting spectrum is clearly different, and no longer matches the experimental one. In particular, the relative intensities are highly perturbed, leading to a different line shape with the first peak now being the most intense. Similarly, removing the E mode induces a major alteration of the line shape (Figure 9c). These calculations prove that both the \mathcal{Y} and E modes are essential to account for the observed vibronic fine structure and are needed to reproduce the experimental line shape of rr-P3HT. This seems in contradiction with the conclusions of Brown et al.³³ who have, based on the consideration of a unique vibrational mode, suspected the intervention of interchain interactions due to aggregation, in order to correctly describe the absorption spectrum. At this stage of the analysis, we are not able to exclude the participation of interchain interactions, but these contributions should coincide with the \mathcal{Y}_{0-0} feature of the single chain. Study of the bioligomers will provide some elements to feed this discussion (bioligomer section).

Emission Spectra. Experimental and theoretical photoluminescence spectra of thin films of rr-P3HT and n T oligomers are shown in Figure 10.

The simulation of the vibrationally resolved electronic emission spectra of n Ts from $n = 8$ to $n = 20$ indicate a red shift of the emission energy with chain length due to the extension of the π -system. The 0–0 transition is slightly less intense than the 0–1 one for $n = 8$ –12, but more intense for $n = 16$ –20. Figure 10 shows the comparison between the experimental emission spectra typically corrected by $n^3 \cdot E^3$

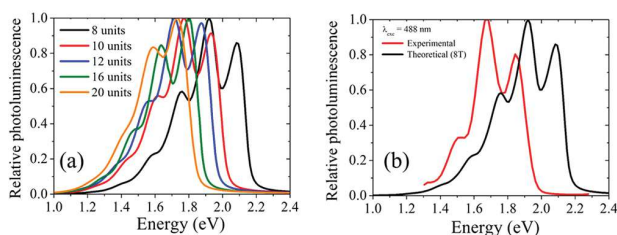


Figure 10. Vibrationally resolved photoluminescence spectra simulated with various chain lengths (a); comparison between simulated (8T) and experimental corrected spectra at 83 K (b).

(where n is the refractive index of the medium, Figure S9, and E is the emission energy) and the simulated 8T emission. Both spectra are in good agreement in terms of shape and fwhm, in spite of a red shift of 0.2 eV that can be attributed in part to the usual red shift encountered between thin film and single molecular emission¹⁵ and to the accuracy of the theoretical methods; indeed, these discrepancies fall in the accepted range of error for such a method.⁶⁶ The agreement is even more striking for the 12T oligomer (Figure S7) even if now the peak ratio is not conserved. This point should be kept in mind for the forthcoming discussion on the emission spectra of the bi-8T (next section).

Experimental and simulated spectra reveal three distinct vibronic peaks spaced by 0.17–0.18 eV. This energy spacing, already seen in the absorption spectra, indicates a strong coupling of the vibrational collective \mathcal{Y} and effective E modes to the electronic structure.

Lowest Excited States. We have been interested in three excited states: S_1 is the Franck–Condon singlet state obtained after vertical absorption of photon, S_1^* is the lowest singlet state obtained by TD-DFT optimization, and T_1 is the lowest triplet state obtained using UDFT optimization. Geometrical parameters of the two optimized excited states are shown on graphs displayed on Figure 2c,d.

The relaxation energy calculated by taking the energy difference between the vertical absorption energy (2 eV) and the energy of the optimized singlet state S_1^* (1.84 eV) amounts to 0.16 eV. This value is consistent with values reported by Beljonne et al. on the order of 0.1–0.2 eV⁶⁷ or by Brown et al. on the order of 0.12–0.13 eV.¹⁰ This relaxation process is accompanied by significant changes in the geometry of S_1^* , with respect to the ground state minimum. The single d2 bonds of the central thiophene rings (cycles 4 and 5) are shorter in S_1^* , while their double d3 and d4 bonds are longer in S_1^* . Therefore, in the S_1^* state, the central rings adopt a quinoidal structure. This tendency is even more pronounced in the UDFT-optimized T_1 states (Figure 2d). Indeed, the bond length of intraring C–C of the center of the chain (d2) shortens to 1.345 Å, reflecting that the T_1 states adopt a

perfectly planar structure. Spin density distribution displayed on Figure 11 also supports this observation, showing that most of the spin density is localized on the central rings. More surprisingly, when looking at the spin density of T_1 for 20T, we observe that the spin density is mostly located on the central octamer. On the theoretical side, this result validates the choice of 8T as a model system and also on the experimental side, this result suggests that there is no real advantage of using long chains. For 8T, the $S_1^* - T_1$ energy gap is found to be 0.97 eV. This means that the lowest triplet state of 8T is located close to half the energy of S_1^* (1.84 eV), which is compulsory to make this system a good candidate for singlet fission, even though we know that aggregation affects this property.^{68,69}

Biologomers or 8T-Dimers. In order to model oligomers in interaction, we chose to simulate 8T-dimers since they are large enough to mimic aggregation effects and small enough to be tractable with reasonable computational resources. The first difficulty resides in choosing among all possible geometries. We have studied two cases:

- an inverted conformation (IC) in which the steric hindrance between methyl substituents should be minimum (Figure 1a)
- a staggered conformation (SC) in which the two chains are superimposed and shifted along the long axis by ca. one thiophene unit (Figure 1b)

These two guess geometries were then fully optimized and their minima verified by vibration analysis. Similar cases have been previously studied by Spano²³ using a radically different theoretical approach, i.e., by the means of effective Hamiltonians and an exciton model, whereas we use a supermolecular approach.^{20,70}

Ground States. In both cases, it appears that dimerization has no effect on the geometry of each 8T unit. The IC can be viewed as two parallel planes, each plane formed by the rings of a chain, adopting a “ C_2 -like” symmetry with inverted cycles perfectly superimposed. In a head-to-tail arrangement, the SC dimer shows a shift of one of the two oligomers by almost one thiophene ring. In both cases, the optimized separation distance of 3.5 Å between the two chains agrees with those currently mentioned in the literature in different conditions (3.8 Å in one-dimensional nanowires;⁷¹ 3.9 Å in single crystal;⁷² 3.5 Å in computational studies of oligo-azomethines).⁷³

The energetics of dimer formation of the two conformations, i.e., the binding energy (E_B), has been calculated by a classical model⁵⁰ and the pure DFT method.⁵¹ The resulting attractive E_B of -57 kcal·mol⁻¹ is due to van der Waals forces associated with repulsive electronic binding energy of ca. 35 kcal·mol⁻¹. It is important to note that despite their very different theoretical foundations, the two different methods give results that differ only by 2 kcal·mol⁻¹.

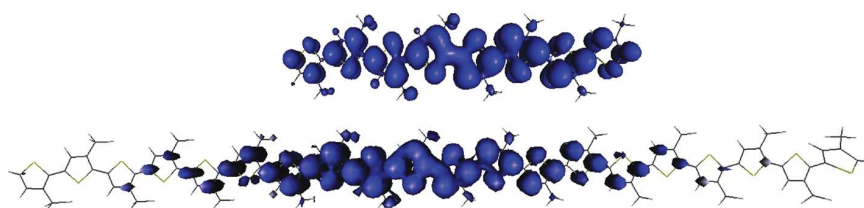


Figure 11. Spin density distribution in the optimum geometry of the lowest triplet state T_1 of 8T (top) and 20T (bottom).

Infrared and Raman Spectra. Comparison of the IR spectra of the three molecules is available on Figure 12a. Three

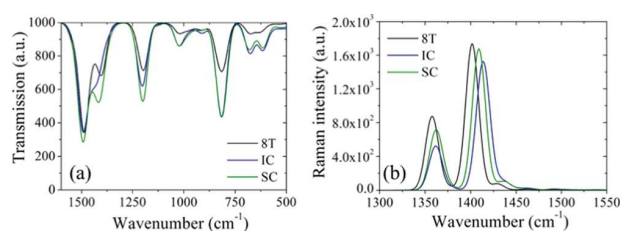


Figure 12. Simulated infrared (a) and Raman (b) spectra of 8T (black), bioligomer IC (blue), and bioligomer SC (green).

points should be noted upon dimerization: (i) no effect on the position of the peaks (no frequencies shifts) is observed; (ii) the fwhm are all very similar; (iii) the intensities are, of course, different: between the mono-oligomer and noninteracting bioligomers a factor of 2 should be expected. This is indeed what is observed, except for the collective mode \mathcal{Y} at 1445 cm⁻¹, one of the two modes responsible for the vibronic structure of the UV–vis absorption spectrum of 8T. We can conclude from this part that (i) there is no typical vibrational signature to differentiate 8T, IC, and SC; (ii) the non-proportionality for the \mathcal{Y} mode implies that a modification of the shape of the absorption spectra of 8T is predictable upon dimerization.

Figure 12b displays Raman spectra of the two conformations and of 8T. In the region between 1350 and 1550 cm⁻¹, which is usually scrutinized by the experimentalists, the only observed difference due to dimerization concerns the collective mode \mathcal{Y} . We observe a small shift of 10 cm⁻¹, but neither the shape nor the fwhm are affected. However, the sensitivity of Raman spectroscopy is so high that a 10 cm⁻¹ shift may be used to characterize aggregation phenomena, as suggested by Nelson et al.¹⁶

Molecular Orbitals. In the traditional treatment of bioligomers and remembering that in the case of the oligomer the main absorption band was due to the HOMO–LUMO transition, at least four orbitals should be considered now for 8T-dimer absorption. These four orbitals result from the combination of the two frontier orbitals of each oligomer.

Molecular orbital interactions and corresponding state diagrams are shown in Figure 13. Figure 14 gathers the four

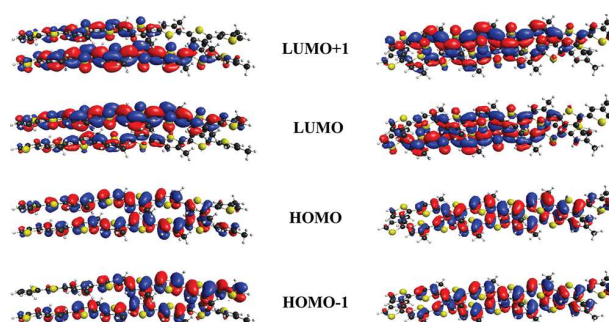


Figure 14. Four bioligomer molecular orbitals (H-1, H, L, L+1) generated by the interaction of the HOMO–LUMO of two single chains 8T in IC (left) and SC (right).

molecular orbitals of interest for both IC and SC. HOMO₋₁ (LUMO) shows a slight bonding character in the region of maximum overlap between the two oligomers, due to the constructive superposition of the π systems. For the HOMO (LUMO₊₁), a destructive superposition of the π systems gives an antibonding character and provokes an important destabilization of these bioligomer orbitals.

It is worth noting that a fifth molecular orbital issued from an in-phase combination of 8T LUMO₊₁ pops into the MO diagram of the bioligomer. In both conformations, this fifth orbital yields a state, which has a non-negligible oscillator strength (S_3 for IC and S_4 for SC), and consequently, we have considered that it could play a role in the optical properties of the dimers, especially in the shape of the absorption spectra.

Concerning the energies of the orbitals, which are important for the calculation of the TD-DFT spectra, Figure 13 shows that the interaction between the oligomers are quite important and induce significant splitting between H/H-1 in particular. The HOMO₋₁ is stabilized (relative to the mono-oligomer) by 0.06 eV for IC (0.07 eV for SC), whereas the HOMO is destabilized by 0.24 eV for IC (0.41 eV for SC), yielding a splitting of 0.3 eV for IC (0.48 eV for SC), which is really large. For IC, the destabilization energies are 0.08 and 0.19 eV, whereas they are 0.1 and 0.14 eV for SC. All these significant

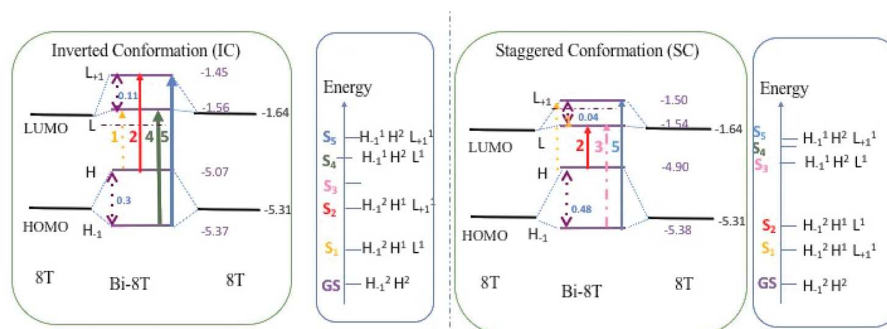


Figure 13. MO and state diagrams for IC (left) and SC (right) bioligomers. The green boxes show how the bioligomer MOs (purple horizontal lines, and purple eigenvalues in eV) are constructed by interaction of two sets of mono-oligomer HOMO/LUMO. Dashed horizontal lines represent the position of the intruder MO. Dashed purple arrows represent the energy splitting of the MOs (in eV). Arrows numbered 1–5 represent allowed transitions; dashed arrows represent transitions with very low oscillator strength ($f \approx 0$). Thick arrows represent transitions leading to a charge transfer (CT) state. The blue boxes show the first five excited singlet states S_1 – S_5 and their respective electronic configuration. S_3 (for IC) and S_4 (for SC) are the states involving excitation to the fifth intruder MO.

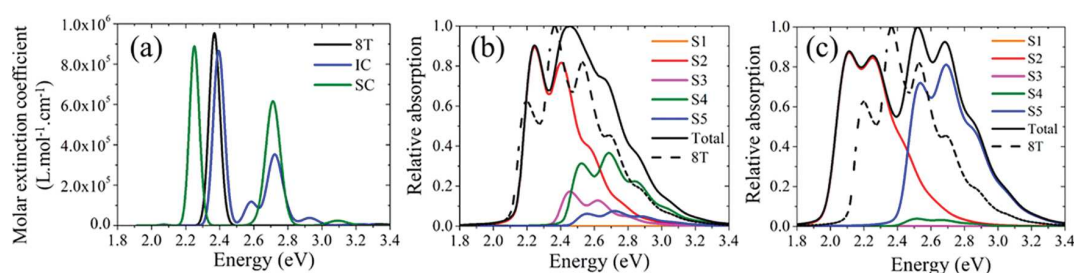


Figure 15. TD-DFT absorption spectra of the 8T-dimers and of 8T (a). Vibrationally resolved absorption spectra of each state for IC (b) and SC (c) compared with those of 8T.

Table 2. Vertical Transition Energies (eV) Determined by TD-DFT^a

8T-dimer	absorption				
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
IC	2.07 (0.015)	2.39 (3.892)	2.58 (0.609)	2.72 (1.767)	2.76 (0.219)
SC	2.07 (0.009)	2.25 (3.57)	2.59 (0.005)	2.64 (0.135)	2.71 (3.402)

^aOscillator strengths in parentheses. Only low-lying excited-states are reported.

shifts will impact the absorption spectra, and as already underlined, at least four excited states should be considered for a proper description of low-energy spectroscopy of the aggregates.

Absorption Spectra. Figure 15a and Table 2 collect the results of the TD-DFT calculations of the first five excited states in the two bioligomer conformations. It appears that the absorption properties of the two bioligomers are rather different. The absorption spectrum of SC shows two significant absorption bands of similar intensity at 2.25 and 2.71 eV, which frame the mono-oligomer line with one band blue-shifted by 0.21 eV and the other one red-shifted by 0.26 eV. The situation is different for IC with the most intense band coinciding in intensity and in position (2.39 eV) with the absorption band of 8T and two other weaker bands blue-shifted relative to that of 8T. For the rest of the discussion, we have to keep in mind that these relatively small differences between transition energies and the use of a lamp as an excitation source, rather than a monochromatic laser, imply that several excited states can be simultaneously populated. Then, in the following and especially when the vibrational effects will broaden these spectra by causing band overlaps, we must consider contributions from all the lowest transitions. In terms of electronic nature, the transitions are quite different, and this can be conveniently illustrated on density difference plots. The density difference plots for the most absorbing states of IC and SC are represented on Figure 16. S₂ and S₅ states of SC show the same density difference as 8T (see Figure 7): a delocalization of the electronic density on the same oligomer, leading to the characteristic aromatic-to-quinoidal transition as already described for 8T in the first part of this study. On the contrary, the S₄ and S₅ states of IC imply an interchain charge transfer, while a transition to S₂, which dominates the absorption spectrum with the largest oscillator strength, leads to a quinoidal structure without manifestation of charge transfer (see Figure S10 for the natural orbitals of state S₂ density).

This difference in the nature of the transitions can be rationalized by examining Figure 13 where the five lowest transitions (weak and strong oscillator strengths) are represented. For SC, the most intense transitions GS → S₂ and GS → S₅ correspond to excitation from H to L and H₋₁ to

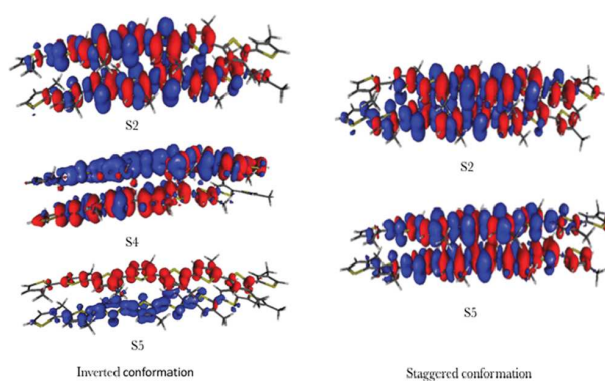


Figure 16. Density difference plots states S₂, S₄, and S₅ of IC (left) and S₂ and S₅ of SC (right). The blue (red) regions indicate gain (loss) of density upon electronic transitions. S₂(IC), S₂(SC), and S₅(SC) correspond to intrachain aromatic-to-quinoidal transitions. S₄(IC) and S₅(IC) correspond to interchain charge transfer excitations.

L₊₁, respectively. The S₂ state of IC results from population transfer between H and L₊₁, which needs only two natural orbitals to represent its density (Figure S10) and thus corresponds to a well-defined monoexcitation. More interestingly, electron density differences shown in Figure 16 (left) reveal the charge-transfer character of the GS → S₄ and GS → S₅ transitions in the inverted conformation. Figure 17 displays

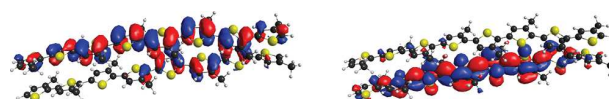


Figure 17. Natural orbitals of the S₅(IC) density showing the hole (left) and the particle (right).

the hole (left) and the particle (right) of the S₅(IC) state highlighting, the charge separation. To strengthen this result, we scrutinize the evolution of the dipole moment upon photoexcitation of the IC bioligomer.

The ground state has a dipole moment of (−1.55, 0.014, −0.123) e-bohr for the (x,y,z) axes, whereas S₅ has a dipole

moment of (0.650, 3.420, -0.130) e-bohr for the (x,y,z) axes, showing a concentration of charges along the long molecular axis (x) and a clear charge separation along the stacking axis (y). On the contrary, the dipole moment of the S_2 state (-0.01, -0.03, -0.04) e-bohr for the (x,y,z) axes confirms an excited state with a through-bond charge movement, in line with its intrachain aromatic-to-quinoidal character.

Figure 15b,c shows the vibrationally resolved absorption spectra of 8T-dimers for each state in both conformations, and how each excited state contributes to the final absorption spectra. The comparison with spectra displayed on Figure 15a is not immediate. Because of the superposition of the vibrationally resolved absorption spectra of each excited state, the resulting spectra are significantly broadened. Figure 15b,c shows that the 0-0 contribution of the S_2 absorbing state has the same energy as the first peak of the monooligomer, which originates from \mathcal{Y}_{0-0} (the 0-0 transition of the \mathcal{Y} mode). This coincidence thus shows that using the first peak as a criterion for aggregation is not sufficiently discriminating. Concerning the more complex final shape of the absorption spectra of the dimers, it is now obvious that an analysis of the spectra based on traditional Huang-Rhys factors is rendered difficult, if not impossible. For example, in the case of IC (Figure 15b, total), the first peak is the 0-0 contribution of S_2 , the second one is the sum of 0-1 of S_2 and 0-0 of S_3 and S_4 , whereas the third peak can mostly be attributed to the 0-1 contribution of S_4 . Based on the poor correspondence between the SC absorption spectrum and the experimental spectra obtained on thin film, we focus our analysis on IC. The arrangement present in SC does not seem relevant to describe the absorption properties of rr-P3HT.

The experimental absorption spectrum of rr-P3HT thin film and the simulated spectrum of IC are reported in Figure 18.

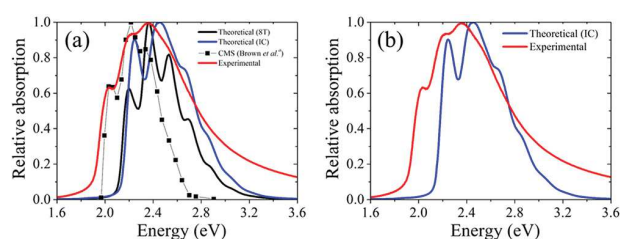


Figure 18. Experimental (red), theoretical IC (blue), and single chain 8T (black) absorption spectra (a) and focus on the comparison between theoretical IC and experimental spectra (b). ³Charge modulation spectroscopy (CMS) data extracted from ref 10 with g3data 1.5.4.

One can see that both the position of the maxima or now the fwhm are in better agreement than with SC. From the analysis of the absorption spectra of the 8T-dimers, it appears that, except for the first peak, which corresponds to the 0-0 transition of the S_2 state, all other peaks correspond to the superimposition of all absorbing states, causing the broadening of the fwhm up to 1 eV. This result is consistent with the nature of S_2 , which is an intrachain excitation leading to density difference (Figure 15) very close to those of the 8T single chain (Figure 7). From these results, we can argue that experimental absorption spectra on thin film result from a combination of several processes: absorption of single chain giving the correct feature in terms of vibrational structure, especially in the low energy range, with simultaneous

absorption of dimers responsible for the observed broad bandwidth.

Emission. The prediction of the emission properties is more difficult to calculate with high accuracy than the absorption properties. Indeed, when using the IMDHO model,⁴⁷ caution should be taken because several approximations might influence the quality of the results. The first approximation consists in assuming that the vibrations of the excited state are the same as those of the ground state. It is not a severe approximation here thanks to the rigidity of the system. More serious is the assumption that absorption occurs at a point of the potential energy surface (PES) that is still on the harmonic part of the PES of the relaxed excited state implying that during this relaxation the transition moments remain the same.

Following Kasha's rules, the emitting state should be the lowest one of given spin multiplicity. The absorption study has shown that this S_1 state (and this is true for both 8T-dimers) displays no oscillator strength, and thus, no emission from this state should be expected. Nevertheless, fluorescence is observed. To resolve this paradoxical observation, we performed TD-DFT optimization of the geometries of the five lowest excited states, and we calculated the transition moments on the relaxed geometries. Overall, these moments do not vary significantly upon relaxation except for the lowest state. Indeed, at the ground state geometry, the transition moment was (-0.78, -0.013, -0.47) e-bohr ($f = 0.015$) for S_1 (IC), whereas at its optimized geometry S_1^* (IC), it became (4.69, 0.03, 0.87) e-bohr, now giving a large oscillator strength $f = 1.23$. We observed the same behavior for SC where the oscillator strength of the $S_1 \rightarrow$ GS transition increases from 0.009 to 1.40 during geometry relaxation, thus allowing spontaneous emission. For both conformations, geometry optimization is accompanied by relaxation energy of about 0.14 eV. The consideration of the variation of the transition moment upon relaxation proved necessary to resolve the apparent discrepancy between the observed fluorescence and the nonabsorbing Franck-Condon lowest state, S_1 . Difference density (with respect to the ground state) of the optimized state S_1^* and the corresponding natural orbitals are represented on Figures 19 and S11. Looking at these orbitals

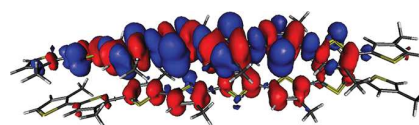


Figure 19. Density difference plots for the optimized lowest excited singlet state S_1^* of IC. The red (blue) regions indicate gain (loss) of density upon electronic transitions.

and density indicates that excitation in the relaxed emitting state is mostly delocalized on a single chain of the bioligomer (or: mostly localized on a single chain) and displays only a weak charge-transfer character. From S_1^* , return to the ground state will be accompanied by rearomatization.

Figure 20 shows a comparison of the experimental emission spectrum with the theoretical spectra obtained for both 8T-dimers. The maxima and the vibrational spacing match well with the experimental one; however, the band shapes are quite different. None of the individual $S_1^*-S_5^*$ excited states (see Figure S12) reproduce the experimental profile. Moreover, unlike what was observed for the absorption spectra, the two

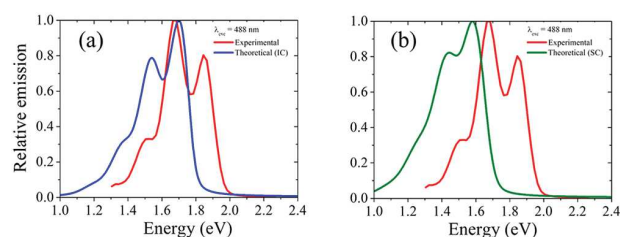


Figure 20. Comparison of the experimental emission spectra (red) with the IC S_1^* emission spectrum (a) and the SC S_1^* emission spectrum (b).

theoretical emission spectra are very similar, offering no way to differentiate these two conformations.

Here, we have to keep in mind that the choice to compare 8T/8T-dimer theoretical results to experimental ones was arbitrary and based on computational arguments. Examination of the emission spectra simulated for different n Ts (see Figure 10), reveals that for 12T (Figure S7) the shape is less similar to experiment because of the peak ratio, but the peak positions and the fwhm are reproduced with an excellent accuracy. One may say that, neither an oligomer alone nor a bioligomer alone can perfectly reproduce the emission with a correct shape, position of peaks, and fwhm. In a further attempt to recover the observed experimental features of the emission spectra, we have combined two simulated emissions, one from the bioligomer (IC or SC) and one from the oligomer, especially from 12T. The result obtained with a 50:50 contribution for the oligomer and the bioligomer is shown in Figure 21.

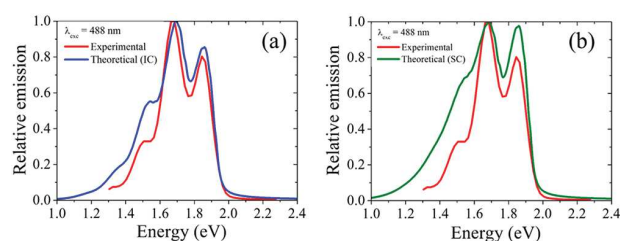


Figure 21. Comparison of the experimental emission spectra (red) with the combined emission spectra of S_1 (IC) and 12T (a) and the combined emission spectra of S_1 (SC) and 12T (b).

The better agreement obtained when combining mono- and bioligomer emissions may suggest that in a thin film the emission is due to the contribution of several types of species: isolated oligomers (right part of the experimental spectrum) and bioligomers (left part of the experimental spectrum). This has been highlighted by Ho et al. for the poly(*p*-phenylenevinylene) (PPV) polymer.⁷⁴ Brown et al.¹⁶ have already proposed that the emission spectrum is composed of single molecule-like emission (intramolecular) as well as aggregate (intermolecular) emission.

H- or J-Aggregates, or Both? In the excitonic model, if we follow a rationale based only on the MOs, we should be tempted to classify IC and SC in the H- and J-aggregate categories, respectively. For IC, the lowest excited state, corresponding to the HOMO–LUMO transition, possesses negligible oscillator strength, and theoretical modeling of aggregates predict that H-aggregates experience complete quenching of fluorescence. Only two excited states display large oscillator strengths. S_2 (IC) is located at an energy similar

to S_1 (8T), and both have the same electronic nature: an aromatic-to-quinoidal transition takes place along each chain of the dimer, as two independent absorbers or a very weakly coupled aggregate. However, S_4 (IC), being blue-shifted with respect to the 8T absorption, bears the manifestation of the hypsochromic effect expected in H-aggregates. Furthermore, study of the natural orbitals of the excited state density reveals an excitation involving both chains of the dimer and implying interchain CT characteristics and thus spectral signatures of H-aggregates.

In the SC, the situation is less simple. Two electronic transitions display large oscillator strengths leading to S_2 and S_3 involving intrachain delocalization. The absence of intermolecular charge-transfer interaction is in line with J-aggregates, where intrachain interactions are known to dominate the optical features of such arrangements. In this respect, the 8T-dimers composing the SC can be viewed as noninteracting 8T. Nevertheless, a drawback undermines this ideal picture: S_2 undergoes a bathochromically shifted absorption relative to the single chain, as in J-aggregates, whereas S_3 is displaced in the hypsochromic direction as in H-aggregates, and if we examine the state diagram, it is worth noting that the lowest state S_1 carries negligible oscillator strength, which is a property of H-aggregates. This brings us to discuss the emission properties. Our calculations show that both conformations have the characteristics of H-aggregates with a nonemissive lowest excited S_1 state (at the ground state geometry), which becomes emissive after energy relaxation (S_1^*), and both conformations display a large Stokes shift consistent with H-aggregates (ca. 0.7 eV). In view of using P3HT as donor in donor–acceptor materials for OPV, our calculations highlight that promising states favoring charge separation are high (hot) states S_4 and S_5 of IC, while the lowest emitting singlet state S_1^* bears only a weak charge-transfer character.

CONCLUSIONS

In this study, we have tested the robustness of DFT and TD-DFT approaches in their ability to spot the spectroscopic signatures of aggregation of relatively large organic chromophores. Through an analysis of the evolution of the vibrational and optical properties for oligomers of different lengths ($n = 8–20$ mers), and upon dimerization of two 8T units into two distinct conformations, we have found that

- (i) Vibrational frequencies (IR/Raman Spectra) are independent of the chain length and are not the best suited to evidence aggregation phenomena. This statement must be tempered in the case of Raman spectra, where a shift of 10 cm^{-1} is observed upon dimerization. In contrast, vibrational intensities are very sensitive to both chain length and dimerization, but this parameter is useless in an experimental framework.
- (ii) Calculation of vibrationally resolved absorption and emission spectra show that the vibronic band structure must be taken into account if one wants to discuss aggregation effects. The analysis of Huang–Rhys factors of the oligomers and the perfect match between the vibronic progression of the simulated spectra of oligomers and CMS data are in favor of an intrachain excitation coupled to two vibrational modes, i.e., a collective and an effective one. The 0–0 vibronic origin of the experimental absorption spectra corresponds to the lowest energetic fine structure feature of the

monomer (8T). However, the first peak of the vibronic progression of the aggregated system (bi-8T) simulated absorption spectra appears at the same energy. Consequently, differently from Brown et al.'s conclusion,¹² we have shown that the 0–0 vibronic origin of the experimental absorption spectrum is due to intrachain exciton, but its presence in an experimental spectrum does not preclude aggregation.

- (iii) It is compulsory to consider at least the five lowest absorbing states of the bioligomer in order to model correctly the absorption spectra of a P3HT thin film. During the absorption process, the generation of charge transfer states is far from being efficient because only hot excited states (S_4 , S_5) show CT character.
- (iv) Comparisons between simulated absorption/emission spectra of the oligomers and their experimental counterparts support the conclusion that the photophysical properties of the thin film originate both from single chains of different lengths and from aggregated structures.
- (v) Very importantly, and this is one of our major results, for the bioligomer, the relaxation process ($S_1 \rightarrow S_1^*$) is responsible for the generation of an emitting state that goes against the historical model predicting that H-aggregates are nonemissive species.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpca.8b03814.

Main geometrical parameters of hexyl thiophene and of nT ($n = 1, 20$), views of geometries of 8T and 20T, comparison (theoretical/experimental) of vibrational and photophysical properties, and views of frontier and natural orbitals for the oligomer and bioligomers (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr.

ORCID

Fabienne Alary: 0000-0003-4154-0815

Author Contributions

The authors have contributed equally in the results presented in this article. L.F. has done experiments under the direction of E.B.-P. and has performed calculations under the direction of F.A. and J.-L.H. All the authors have discussed the results and contributed to the final manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the French RENATECH network. The authors acknowledge the Région Occitanie and the Université Fédérale Toulouse Midi-Pyrénées for financial support of L.F.'s Ph.D. fellowship. This work was performed using HPC resources from CALMIP (grant 2016-p16013). The authors would like to thank Mrs. Victoria Shalabaeva and Corinne Routaboul, both from LCC-CNRS, for low temperature UV-visible absorption measurements and for technical help during Raman spectroscopy experiments, respectively. We thank Dr. Isabelle Dixon for critically reading the manuscript.

■ REFERENCES

- (1) Herrmann, D.; Niesar, S.; Scharsich, C.; Köhler, A.; Stutzmann, M.; Riedle, E. Role of Structural and Excess Energy on Ultrafast Free Charge Generation in Hybrid Polythiophene/Si Photovoltaics Probed in Real Time by Near-Infrared Broadband Transient Absorption. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18220–18233.
- (2) Ostroverkhova, O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 13279–13412.
- (3) Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and Molecular Exciton Model for molecular Aggregates. *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55–70.
- (4) McRae, E. G.; Kasha, M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722.
- (5) Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. Role of intramolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206406–4.
- (6) Spano, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234701–15.
- (7) Clark, J.; Chang, J.-F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163306–3.
- (8) Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429–439.
- (9) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- (10) Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Köhler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J.; Ramsdale, C. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *67*, 064203.
- (11) Spano, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: The optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234701.
- (12) Brown, P. J.; Sirringhaus, H.; Harrison, M.; Shkunov, M.; Friend, R. H. Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, 125204.
- (13) Jiang, X. M.; Österbacka, R.; An, C. P.; Vardeny, Z. V. Photoexcitations in regio-regular and regio-random polythiophene films. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1465–1468.
- (14) Cornil, J.; Beljonne, D.; Parente, V.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*. 2007, 317–360.
- (15) Janssen, R. A. J.; Smilowitz, L.; Sariciftci, N. S.; Moses, D. Triplet-state photoexcitations of oligothiophene films and solutions. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1787–1798.
- (16) Tsoi, W. C.; James, D. T.; Kim, J. S.; Nicholson, P. G.; Murphy, C. E.; Bradley, D. D. C.; Nelson, J.; Kim, J.-S. The Nature of In-Plane Skeleton Raman Modes of P3HT and Their Correlation to the Degree of Molecular Order in P3HT: PCBM Blend Thin Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9834–9843.
- (17) Larsen, R. E. Molecular Dynamics Simulation Study of Solvent and State of Charge Effects on Solid-Phase Structure and Counterion Binding in a Nitroxide Radical Containing Polymer Energy Storage Material. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9650–9660.
- (18) Böckmann, M.; Schemme, T.; de Jong, D. H.; Denz, C.; Heuer, A.; Doltsinis, N. L. Structure of P3HT crystals, thin films, and solutions by UV/Vis spectral analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 28616–28625.
- (19) Gierschner, J.; Huang, Y.-S.; Van Averbeke, B.; Cornil, J.; Friend, R. H.; Beljonne, D. Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 044105.
- (20) Beljonne, D.; Cornil, J.; Silbey, R.; Millié, P.; Brédas, J. L. Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model

versus the supermolecular approach. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4749–4758.

(21) Leng, X.; Yin, H.; Liang, D.; Ma, Y. Excitons and Davydov splitting in sexithiophene from first-principles many-body Green's function theory. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 114501.

(22) Hestand, N. J.; Spano, F. C. Molecular Aggregate Photophysics beyond the Kasha Model: Novel Design Principles for Organic Materials. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 341–350.

(23) Yamagata, H.; Pochas, C. M.; Spano, F. C. Designing J- and H-Aggregates through Wave Function Overlap Engineering: Applications to Poly(3-hexylthiophene). *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14494–14503.

(24) Mewes, S. A.; Plasser, F.; Krylov, A.; Dreuw, A. Benchmarking Excited-State Calculations Using Exciton Properties. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 710–725.

(25) Sun, H.; Autschbach, J. Electronic Energy Gaps for pi-Conjugated Oligomers and Polymers Calculated with Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 1035–1047.

(26) Khlaifia, D.; Ewels, C. P.; Massuyeau, F.; Chemek, M.; Faulques, E.; Duvail, J.-L.; Alimi, K. Unraveling the real structures of solution-based and surface-bound poly(3-hexylthiophene) (P3HT) oligomers: a combined theoretical and experimental study. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56174–56182.

(27) Roseli, R. B.; Tapping, P. C.; Kee, T. W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2806–2811.

(28) Khlaifia, D.; Massuyeau, F.; Ewels, C. P.; Duvail, J.-L.; Faulques, E.; Alimi, K. DFT Modeling of Novel Donor-Acceptor (D-A) Molecules Incorporating 3-hexylthiophene (3HT) for Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chemistry Select.* **2017**, *2*, 10082–10090.

(29) Zhang, X.; Li, Z.; Lu, G. A non-self-consistent range-separated time-dependent density functional approach for large-scale simulations. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 205801–205809.

(30) Li, H.; Nieman, R.; Aquino, A. J. A.; Lischka, H.; Tretiak, S. Comparison of LC-TDDFT and ADC(2) Methods in Computations of Bright and Charge Transfer States in Stacked Oligothiophenes. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10*, 3280–3289.

(31) Brambilla, L.; Tommasini, M.; Botiz, I.; Rahimi, K.; Agumba, J. O.; Stingelin, N.; Zerbi, G. Regio-Regular Oligo and Poly(3-hexylthiophene): Precise Structural Markers from the Vibrational Spectra of Oligomer Single Crystals. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6730–6739.

(32) Adachi, T.; Brazard, J.; Ono, R. J.; Hanson, B.; Traub, M. C.; Wu, Z.-Q.; Li, Z.; Bolinger, J. C.; Ganesan, V.; Bielawski, C. W.; Vanden Bout, D. A.; Barbara, P. F. 5. Regioregularity and Single Polythiophene Chain Conformation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1400–1404.

(33) Paquin, F.; Yamagata, H.; Hestand, N. J.; Sakowicz, M.; Bérubé, N.; Côté, M.; Reynolds, L. X.; Haque, S. A.; Stingelin, N.; Spano, F. C.; Silva, C. Two-dimensional spatial coherence of excitons in semicrystalline polymeric semiconductors: Effect of molecular weight. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *88*, 155202–155214.

(34) McCulloch, B.; Ho, V.; Hoarfrost, M.; Stanley, C.; Do, C.; Heller, W. T.; Segalman, R. A. Polymer Chain Shape of Poly(3-alkylthiophenes) in Solution Using Small-Angle Neutron Scattering. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1899–1907.

(35) Oliveira, E. F.; Lavarda, F. C. Effect of the length of alkyl side chains in the electronic structure of conjugated polymers. *Mater. Res.* **2014**, *17*, 1369–1374.

(36) Neese, F. The ORCA program system. *Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.

(37) Alex, A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/>.

(38) Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.

(39) Wong, M. W. Vibrational frequency prediction using density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391–399.

(40) Krishnakumar, V.; Keresztury, G.; Sundius, T.; Ramasamy, R. Simulation of IR and Raman spectra based on scaled DFT force fields:

a case study of 2-(methylthio)benzotrile, with emphasis on band assignment. *J. Mol. Struct.* **2004**, *702*, 9–21.

(41) McCormick, T. M.; Bridges, C. R.; Carrera, E. I.; DiCarmine, P. M.; Gibson, G. L.; Hollinger, J.; Kozycz, L. M.; Seferos, D. S. Conjugated Polymers: Evaluating DFT Methods for More Accurate Orbital Energy Modeling. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3879–3886.

(42) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098–3100.

(43) Suhai, S. Structural and electronic-properties of trans-Polysilene (Six)(X)-Many-Body perturbation-theory versus density-functional Methods. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1995**, *52*, 1674–1677.

(44) Millefiori, S.; Alparone, A.; Millefiori, A. *J. Heterocycl. Chem.* **2000**, *37*, 847–853.

(45) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. S-matrix generating functional and effective action. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785–789.

(46) Hutter, J.; Iannuzzi, M.; Schiffmann, F.; Van de Vondel. CP2K: atomistic simulations of condensed matter systems. *J. WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 15–25.

(47) Petrenko, T.; Neese, F. Analysis and prediction of absorption band shapes, fluorescence band shapes, resonance Raman intensities, and excitation profiles using the time-dependent theory of electronic spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 164319–14.

(48) Reimers, J. R. A practical method for the use of curvilinear coordinates in calculations of normal-mode-projected displacements and Duschinsky rotation matrices for large molecules. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 9103–9109.

(49) Huang, K.; Rhys, A. Theory of light absorption and non-radiative transitions in F-centres. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1950**, *204*, 406–423.

(50) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–19.

(51) Vydrov, O. A.; Van Voorhis, T. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244103–9.

(52) Dai, Y.; Wei, C.; Blaisten-Barojas, E. Density functional theory study of neutral and oxidized thiophene oligomers. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 184905–8.

(53) Hotta, S.; Waragai, K. Alkyl-substituted oligothiophenes - crystallographic and spectroscopic studies of neutral and doped forms. *J. Mater. Chem.* **1991**, *1*, 835–842.

(54) Zerbi, G.; Castiglioni, C. 5. Understanding of vibrational-spectra of polyconjugated molecules by means of the effective conjugation coordinate. *Synth. Met.* **1991**, *43*, 3407–3412.

(55) Singh, R. K.; Kumar, J.; Singh, R.; Kant, R.; Chand, S.; Kumar, V. Micromorphology, photophysical and electrical properties of pristine an ferric chloride dope poly(3-hexylthiophene) films. *Mater. Chem. Phys.* **2007**, *104*, 390–396.

(56) Louarn, G.; Trznadel, M.; Buisson, J. P.; Laska, J.; Pron, A.; Lapkowski, M.; Lefrant, S. Raman Spectroscopic studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes). *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12532–12539.

(57) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379–384.

(58) Otsubo, T.; Aso, T.; Takimiya, K.; Nakanishi, H.; Sumi, N. Synthetic studies of extraordinarily long oligothiophenes. *Synth. Met.* **2003**, *133–134*, 325–328.

(59) Chosrovian, H.; Rentsch, S.; Grebner, D.; Dahm, D. U.; Birkner, E.; Naarmann, H. Time-resolved fluorescence studies on thiophene oligomers in solution. *Synth. Met.* **1993**, *60*, 23–26.

(60) Nakanishi, H.; Sumi, N.; Aso, Y.; Otsubo, T. Synthesis and properties of the longest oligothiophenes: The icosamer and heptacosamer. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8632–8633.

- (61) Sumi, N.; Nakanishi, H.; Ueno, S.; Aso, Y.; Otsubo, T. Synthesis and properties of a series of the longest oligothiophenes up to the 48-mer. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 979–988.
- (62) Chung, T. C.; Kaufman, J.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Charge storage in doped poly(thiophene) - optical and electrochemical studies. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1984**, *30*, 702–710.
- (63) Kobayashi, M.; Chen, J.; Chung, T. C.; Moraes, A.; Heeger, A. J.; Wudl, F. Synthesis and properties of chemically coupled poly(thiophene). *Synth. Met.* **1984**, *9*, 77–86.
- (64) Oftadeh, M.; Moshfegh, M.; Hadi Abdallah, H. Optical Properties of Some Oligothiophene Derivatives: DFT Study. *Phys. Chem. Res.* **2016**, *4*, 35–46.
- (65) Kaneto, K.; Kohno, Y.; Yoshino, K. Absorption-spectra induced by photoexcitation and electrochemical doping in polythiophene. *Solid State Commun.* **1984**, *51*, 267–269.
- (66) Hoyer, C. E.; Ghosh, S.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L. J. Multiconfiguration Pair-Density Functional Theory is as accurate as CASPT2 for electronic Excitation. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 586–591.
- (67) Beljonne, D.; Cornil, J.; Friend, R. H.; Janssen, R. A.; Brédas, J. L. Influence of chain length and derivatization on the lowest singlet and triplet states and intersystem crossing in oligothiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6453–6461.
- (68) Zimmerman, P. M.; Musgrave, C. B.; Head-Gordon, M. A Correlated Electron View of Singlet Fission. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1339–1347.
- (69) Smith, M. B.; Michl, J. Singlet Fission. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6891–6936.
- (70) A simple definition of the term “supermolecular” can be found in Cornil, J.; Beljonne, D.; Dos Santos, D. A.; Calbert, J. P.; Shuai, Z.; Brédas, J. L. A theoretical insight into the solid-state optical properties of luminescent materials: the supermolecular approach. *C. R. Acad. Sci., Ser. IV: Phys., Astrophys.* **2000**, *1*, 403–408 “There are two strategies to compute the exciton coupling energy. One is based on molecular exciton theory, which assumes that the excited states wave functions of the isolated chains remain unperturbed by the intermolecular forces; the other, called the supermolecular approach, uses wave functions obtained from molecular orbital calculations performed on the whole system and are therefore not constrained within a single chain.”
- (71) Dong, H.; Jiang, S.; Jiang, L.; Liu, Y.; Li, H.; Hu, W.; Wang, E.; Yan, S.; Wei, Z.; Xu, W.; Gong, X. Nanowire Crystals of a Rigid Rod Conjugated Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17315–17320.
- (72) Kim, D. H.; Han, J. T.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Cho, K. Single-crystal polythiophene microwires grown by self-assembly. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 719–723.
- (73) Sahu, H.; Panda, A. N. Computational investigation of charge injection and transport properties of a series of thiophene-pyrrole based oligo-azomethines. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8563–8574.
- (74) Ho, P. K. H.; Kim, J.-S.; Tessler, N.; Friend, R. H. Photoluminescence of poly(p-phenylenevinylene)-silica nanocomposites: Evidence for dual emission by Franck-Condon analysis. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2709–2720.

Supporting Information

Revisiting the Vibrational and Optical Properties of P3HT : A Combined Experimental and Theoretical Study.

Léa Farouil^{1,2,3}, Fabienne Alary^{1*}, Elena Bedel-Pereira^{2,3}, Jean-Louis Heully¹

¹LCPQ-IRSAMC, Université de Toulouse, CNRS, 118 route de Narbonne, F-31062

Toulouse, France

* Corresponding Author fabienne.alary@irsamc.ups-tlse.fr

² CNRS, LAAS, 7 avenue du Colonel ROCHE, F-31400 Toulouse, France

³ Université de Toulouse, UPS, LAAS, F-31400 Toulouse, France

Table S1. Selected bond lengths in Å for hexyl thiophene (hexyl-1T), model monomer 1T with methyl side groups, and the series of five oligomers nT with n the number of mers (n = 8-20). The geometric parameters are labeled according to figure 2.

^aBond lengths for dimethylquaterthiophene (DMQtT) are extracted from X-ray data from reference 49.

	Hexyl-1T	1T	DMQtT ^a	8T	10T	12T	16T	20T
d1	1.512	1.510	1.484	1.510	1.510	1.510	1.510	1.509
d2	1.440	1.440	1.410	1.417	1.417	1.417	1.417	1.417
d3	1.380	1.380	1.352	1.399	1.399	1.40	1.40	1.40
d4	1.384	1.384	1.346	1.408	1.408	1.408	1.408	1.409
d5	-	-	1.451	1.444	1.443	1.443	1.444	1.444
d6	1.737	1.737	1.750	1.760	1.760	1.760	1.760	1.763



Figure S1 Side views of the ground state equilibrium structures of planar 8T (a) and curved 20T (b).

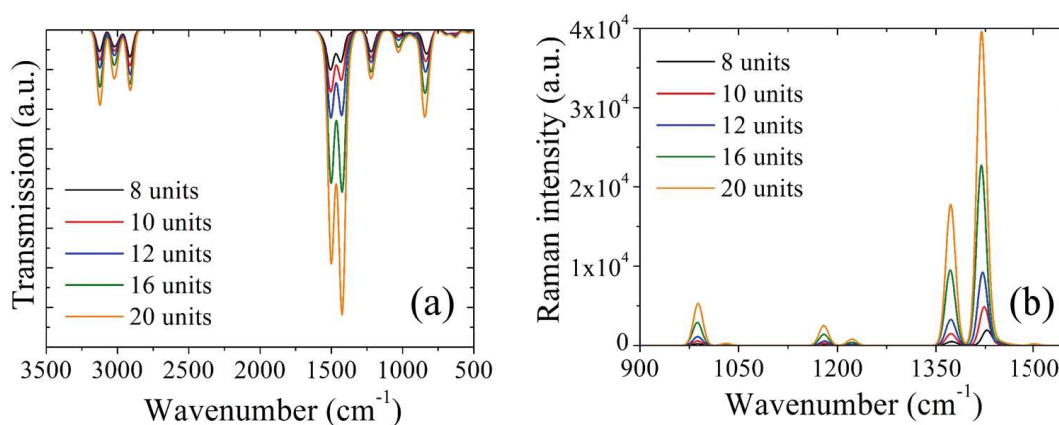


Figure S2. Evolution of the IR (a) and Raman Spectra (b) with the chain length.

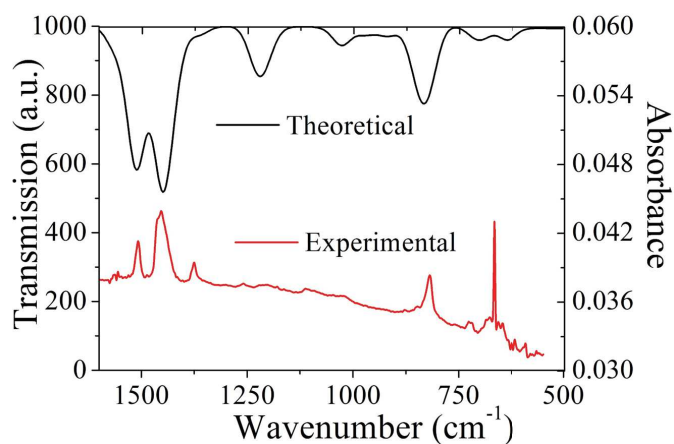


Figure S3. Comparison between experimental FT-IR spectrum of rr-P3HT (in red) and simulated IR spectrum (in black).

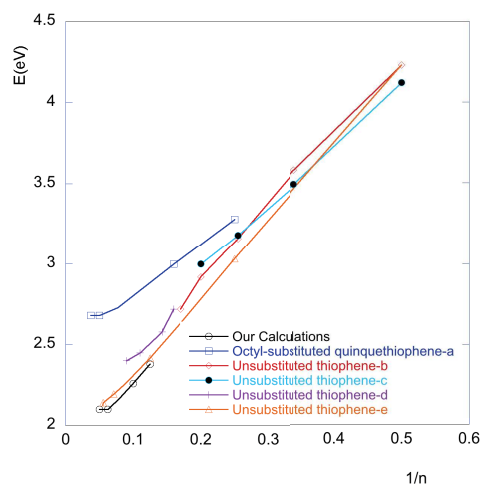


Figure S4. Evolution of the lowest energy absorption maximum as a function of reciprocal number of thiophene rings ($1/n$). ^a Reference 15. ^b Reference 58. ^c Reference 14. ^d Reference 59. ^e reference 17

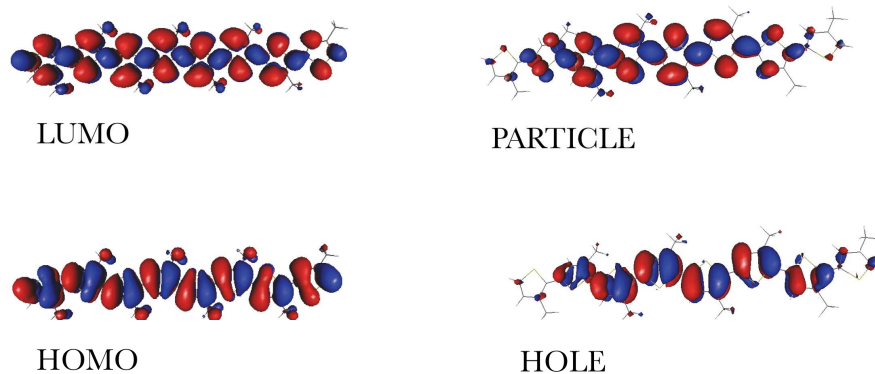


Figure S5. GS Frontier Orbitals (left) and Natural Transition Orbitals (right) associated with the S1 state (91%) of 8T obtained by TD-DFT.

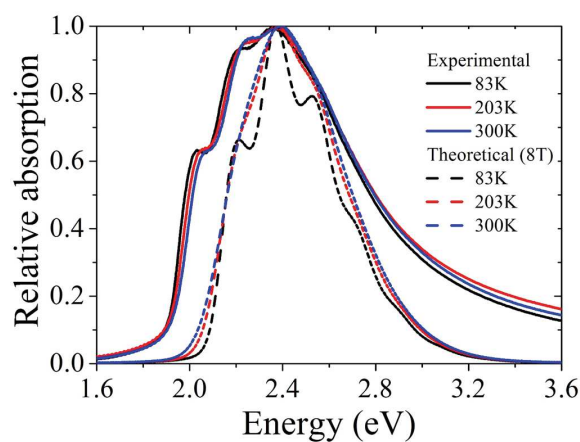


Figure S6. Effect of the Temperature on the experimental and simulated spectra (10T).

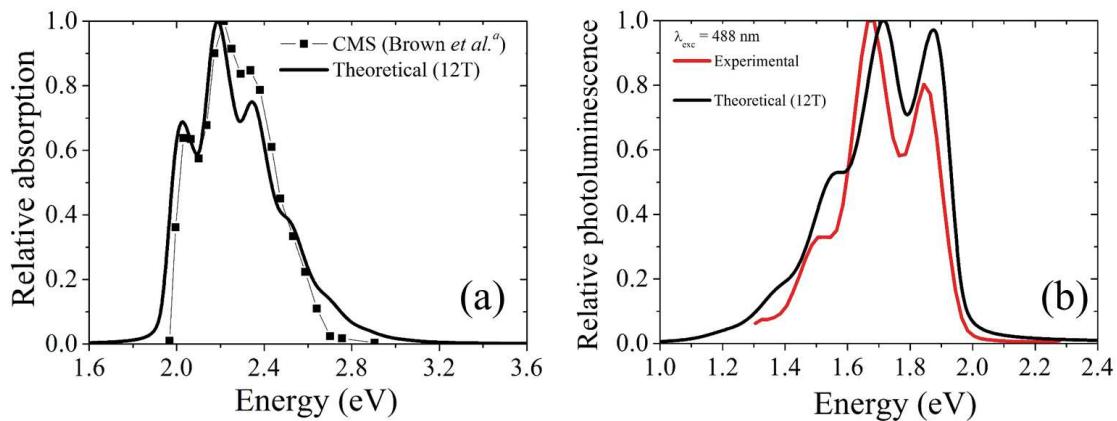


Figure S7. Comparison of CMS data (a) and experimental emission spectrum (b) with the simulated 12T spectrum.

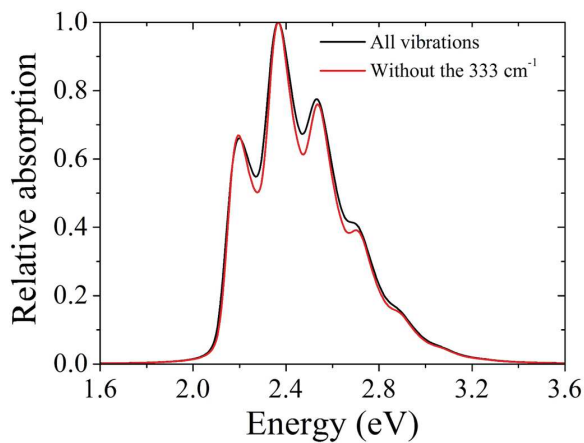


Figure S8. Vibrationally resolved absorption spectra of 8T without the mode at 333 cm⁻¹.

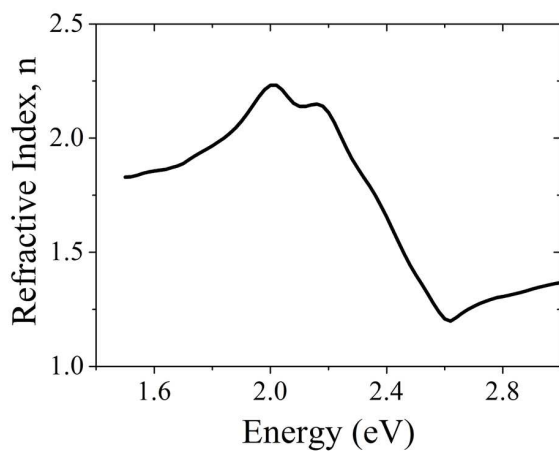


Figure S9. Refractive Index spectra obtained on thin film using spectroscopic ellipsometry.

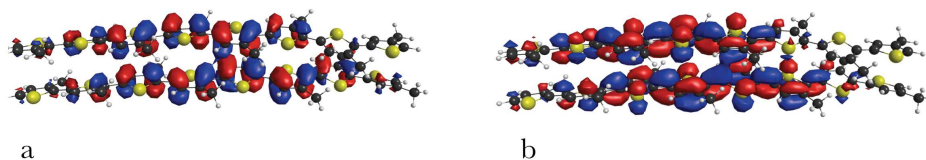


Figure S10. Natural Orbitals of the S2 density showing a) the hole and b) the particle for the IC.

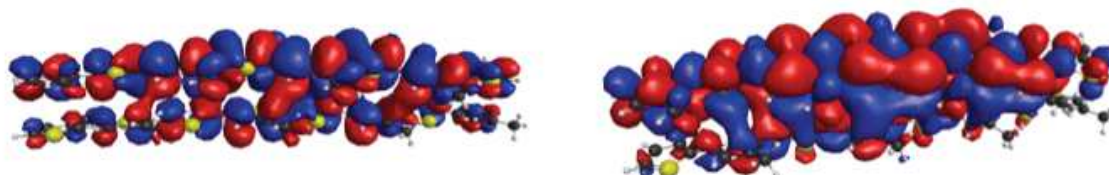


Figure S11. Natural Orbitals of the optimized lowest singlet excited state S_1^* of the IC bi-oligomer density showing a) the hole and b) the particle.

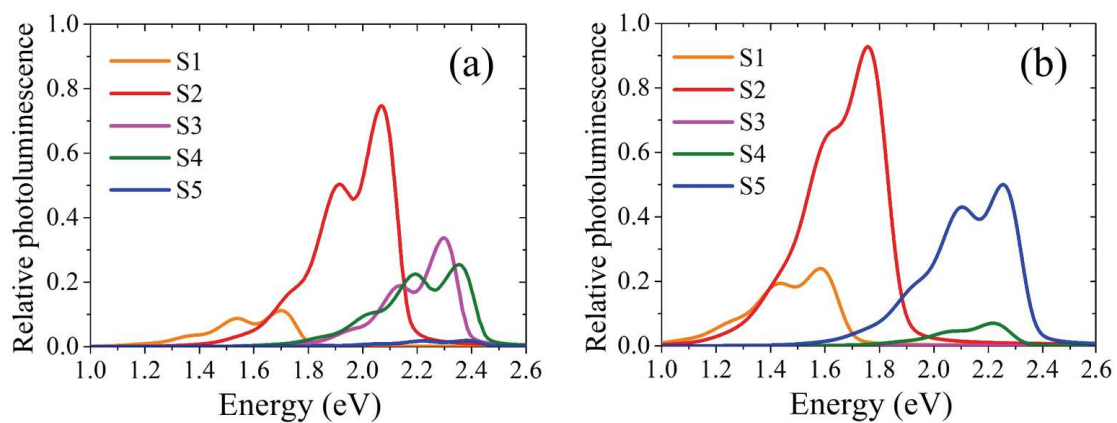


Figure S12. Theoretical emission from the different states reached after absorption and geometry relaxation of IC (a) and SC (b).

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration d'une photodiode organique (OPD) destinée à être intégrée dans un biocapteur. Ce travail s'inscrit dans le cadre plus général de l'étude et de l'amélioration de composants organiques impliqués dans des microsystèmes de détection visant à surveiller la pollution de l'eau. Le besoin d'évaluation et de suivi de la qualité de l'eau suscite un grand intérêt pour des systèmes de détection portables de polluants ayant une réponse rapide et de faible coût. Le principe de la mesure repose sur la détection des variations de fluorescence de micro-algues en présence de substances toxiques. Excitées grâce à une diode électroluminescente (LED) bleue, les algues vont émettre un signal de fluorescence dont l'intensité, modifiée en présence de polluant (Diuron), est détectée par l'OPD optimisée. Le signal de fluorescence à détecter étant très faible, l'OPD idéale doit avoir un faible courant d'obscurité et une grande sensibilité. Cela passe par un choix judicieux des matériaux semi-conducteurs organiques (OSC) entrant dans l'élaboration de la couche active du composant. Pour accompagner le choix des matériaux, il est intéressant d'explorer leurs propriétés physico-chimiques tout en essayant de rationaliser les mécanismes mis en jeu au sein de ces matériaux lorsqu'ils sont utilisés dans l'élaboration d'OPD (phénomènes d'absorption de photons, mécanismes de transport de charges, et pertes associées aux recombinaisons de charges). Cette thèse s'articule autour de deux axes. Le premier axe consiste en une étude théorique qui vise à comprendre et à maîtriser l'échange des charges à l'échelle nanométrique par des caractérisations optiques et des calculs de chimie quantique basés sur des méthodes DFT et TD-DFT. L'étude sur un système modèle (le P3HT) a permis d'établir un protocole de calcul très prometteur pour l'étude des propriétés de matériau d'intérêt, en particulier le PTB7. Le second axe est un volet à caractère expérimental. L'élaboration, la caractérisation et l'optimisation d'OPD à base de PTB7 : PC₆₀BM a permis de concevoir un biocapteur algal apte à détecter le Diuron à des concentrations de l'ordre du nanomolaire.

Mots-clés : *photodiode organique, P3HT; PTB7, DFT; TD-DFT, fluorescence algale, pesticides*

Abstract

The aim of this thesis is to develop an organic photodiode (OPD) designed to be integrated into a biosensor. It is part of the broader framework of studying and improving organic components involved into devices devoted to water pollution monitoring. The need for such portable, fast-response, low-cost microsystems is of great interest. The measurement is based on the fluorescence detection of micro-algae under toxic substances exposure. The excited algae, under a blue light emitting diode (LED), will emit a fluorescence signal whose intensity, modified because of pollutant exposure (Diuron), is detected by the OPD. Since the fluorescence signal is very weak, the ideal OPD must have a low dark current and a high sensitivity. To achieve this performance, a judicious choice of organic semiconductor materials (OSC) used for the OPD is required. In addition, it is interesting to investigate their physico-chemical properties by rationalizing the mechanisms involved in the active layer (photon absorption phenomena, charge transport mechanisms, and losses associated with charge recombinations). This thesis is based on two axes. The first one consists in a theoretical study of the charge exchanges at a nanoscale. This have been done by both optical characterizations and quantum chemistry calculations based on DFT and TD-DFT methods. Calculations were performed on a model system (P3HT) thus providing the basis for a very promising computational protocol for studying the properties of materials of interest, for instance PTB7. The second axis concerns the experimental study of the OPD based on PTB7:PC₆₀BM. We have developed, characterized and optimized an OPD guarantying the detection of algal fluorescence without and with Diuron at about nanomolar concentrations.

Key words : *organic photodiode, P3HT;PTB7, DFT;TD-DFT, algal fluorescence, pesticide*