

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL  
MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LA LOIRE

Année 2013

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# Etude de nouveaux copolymères dérivés de PPV et PVK et leurs nanocomposites pour des applications en électronique organique.

---

THÈSE DE DOCTORAT  
Discipline : Physique  
Spécialité : Sciences des matériaux

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Mohamed MBAREK**

*Le 18 Décembre 2013, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs Muriel HISSLER, Professeur, Université de Rennes 1  
Mehrez OUESLATI, Professeur, Faculté des Sciences, Tunis, Tunisie  
Invités Chris EWELS, Chargé de Recherche CNRS, Nantes  
Jany WERY, Maître de conférences, Université de Nantes

*Directeur de thèse* : Kamel ALIMI, Professeur, Faculté des Sciences, Monastir, Tunisie

*Co-Directeur de thèse* : Jean-Luc DUVAIL, Professeur, Université de Nantes







# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Unité de recherche Matériaux Nouveaux et Dispositifs Electroniques Organiques implantée à la Faculté des Sciences de Monastir en collaboration avec l'Institut des Matériaux Jean Rouxel au sein de l'équipe Physique des Matériaux et Nanostructure. Le soutien, l'aide et la collaboration de nombreuses personnes m'ont permis de mener ce travail à son terme. C'est pourquoi je tiens à les remercier ici. En premier lieu, je souhaite remercier **Kamel Alimi** et **Jean-Luc Duvail**, respectivement directeur et co-directeur de cette thèse. Mr Kamel (Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir) s'est pour sa part illustré par son pragmatisme et son professionnalisme, sachant toujours identifier les éléments nécessitant un approfondissement, il m'a permis de mieux structurer ma pensée et de prendre conscience de ce qu'est une thèse. Malgré un emploi du temps chargé, **Jean-Luc Duvail** s'est toujours montré présent et disponible et m'a permis d'appréhender pleinement la nanostructuration des polymères et la thématique des nanofils par méthode « Template » ; son dynamisme et sa bonne humeur m'ont beaucoup apporté. Ainsi, de part leurs qualités humaines et la complémentarité de leurs compétences, je renouvelle mes remerciements envers mes deux encadrants et j'exprime ma profonde gratitude à eux, qui m'ont guidé, conseillé et encouragé durant cette thèse. Ils m'ont fait bénéficier de leur expérience et de leur rigueur scientifique et m'ont guidé tout au long de ce travail avec dévouement et bienveillance. Ils ont suivi journalièrement mes travaux et ils se sont intéressés de près à mes résultats. Ces soutiens permanents ont été une grande source de motivation. Leurs qualités humaines et leurs disponibilités méritent le meilleur des hommages.

C'est de nouveau à **Jean-Luc Duvail** et **Jany Wéry** que j'adresse mes remerciements pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe PMN.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. **Zaidi Boubaker**, Maître assistant à l'Institut Supérieur d'Informatique et de Mathématiques de Monastir. Qu'il trouve ici mes vifs remerciements. Je tiens également à remercier **Mr Sahbi Ayachi**, maître assistant à l'Institut Supérieur de Biotechnologie de Monastir, pour son aide et ses conseils permanents.

Je remercie Mr **Ali Mabrouk**, maître assistant à l'Institut Supérieur d'Informatique et de Mathématiques de Monastir, pour ses conseils.

Je souhaite également dire un grand merci à plusieurs personnes qui m'ont beaucoup aidé au cours de ces 3 ans à savoir, **Florian Massuyeau**, **Jany Wéry** et **Eric Faulques**; merci de m'avoir fait bénéficier de vos connaissances sur les polymères conjugués ainsi qu'en

caractérisation optique, merci aussi pour le suivi, le soutien, les conseils prodigués et pour toutes les relectures d'articles, de résumés et de présentations.

Je remercie aussi tous les permanents de l'équipe et de l'IMN qui se sont montrés disponibles et curieux de mes travaux, **Chris Ewels** (toujours de bonne humeur) **Jean-Yves Mevellec** (pour son aide en spectroscopie et les différentes discussions).

Je remercie également toutes les personnes qui ont veillé, de près ou de loin, quotidiennement, au bon déroulement de ma vie au labo au sein de l'IMN, **Eric Gautron** (pour leur aide en microscopie à transmission), **Nicolas Stephant** (pour ces séances MEB de bonne humeur), **Françoise Lary**, **Fady El Haber**, **Catherine Rochas**, **Virgile Leroux** et **Isabelle Bardin**, encore un grand merci à tous. Viens maintenant le moment de remercier tous les collègues, et bien souvent, et amis thésards rencontrés au cours de ces 3 années.

Commençons, à dire un grand merci aux membres de l'équipe Matériaux Nouveaux et Dispositifs Electroniques Organiques et qu'ils trouvent ici mes chaleureuses remerciements. Je n'oublie pas toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ma thèse.

Et pour le bon moment de toute ma vie je remercie infiniment **Brahmi Yahya** l'homme le plus généreux qu'il m'ait été donné de connaître et le vrai frère que j'ai gagné dans ma vie...), et la plus chère dans mon cœur **Bouzayen Najeh**, j'ai rien à dire face ton âme. Plus personnellement, je remercie tous mes amis à Mélaoui et à Monastir.

Je tiens enfin à remercier **Benoit Tellez** qui m'a chaleureusement intégré dans l'IMN : (ami de proche, il m'a bien accueilli à Nantes et à l'IMN, et j'ai rien dit face à son âme et pour les bons moments passés il restera inmanquablement dans mes souvenirs).

Bien évidemment je remercie toute ma famille, mes parents ; À mon cher père « **ALI MBAREK** » pour ton grand soutien, tes conseils et ta confiance. Je ne trouverais jamais les mots suffisants pour t'exprimer ma gratitude et mon amour. Pour votre amour, votre patience, votre générosité, votre immense sacrifice et votre courage, pour tous les efforts que vous avez consentis en ma faveur. À ma chère mère « **NAIMA BRAHMI** » ; Je vous dédie ce travail en témoignage de ma grande reconnaissance et de mon éternel amour. Que DIEU vous donne longue vie et bonne santé.

A mes frères **Chiheb-Eddine**, **Mokhless** et ma sœur **Maria** À tous mes amis, à tous les miens qui me sont chers. Ceux qui n'ont pas en leurs places sur cette page en ont une dans mon cœur....

Enfin que ma chère **Amal** ma fiancée trouve ici une reconnaissance toute spécifique.

# Acronyme

AFM : *Atomic force microscope*  
Alq3 : *Aluminium tris(8-hydroxyquinoline)*  
AM1 : *Austin model 1*  
B3LYP : *Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr*  
CCD : *Charged-coupled device*  
CVD : *Chemical vapor deposition*  
DCX : *a-a'-para-dichloro-xylène*  
DFT : *Density-functional theory*  
ECC : *Effective conjugation coordinate*  
FTIR : *Fourier transform infrared spectroscopy*  
HOMO : *Highest occupied molecular orbital*  
IR : *Infrarouge*  
LUMO : *Lowest unoccupied molecular orbital*  
MEB : *Microscope électronique à balayage*  
MEH-PPV : *Poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]*  
MET : *Microscope électronique à transmission*  
MOPAC : *Molecular orbital package*  
MWCNT : *Multi wall carbon nanotube*  
NTC : *Nanotube de carbone*  
OLED : *Organic light-emitting diode*  
P3DDT : *Poly(3-dodécylthiophène)*  
P3HT : *Poly(3-hexylthiophène)*  
P3MT : *Poly(3-méthylthiophène)*  
PANI : *Polyaniline*  
PC : *Polycarbonate*  
PEDOT : *Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)*  
PFO : *Polyfluorène*  
PL : *Photoluminescence*  
PLE : *Photoluminescence excitation*  
PLRT : *photoluminescence résolue en temps*  
PM3 : *Parameterized model number 3*  
PM6 : *Parameterized model number 6*  
PMMA : *polyméthacrylate de méthyle*  
PmPV : *Poly(m-phénylène-vinylène-co-2,5-dioctyloxy-p-phénylènevinylène)*  
PPV : *Poly(para-phénylène-vinylène)*  
PPy : *Polypyrrole*  
PVA : *Poly(vinyl alcohol)*  
PVDF : *Poly(vinylidène difluoride)*  
PVK : *Poly(N-vinylcarbazole)*  
RBM : *Radial breathing mode*  
RCIS : *Restricted configuration interaction singles*  
SWCNT : *Single wall carbon nanotube*  
TD-DFT : *Time dependent-density functional theory*  
THT : *Tétrahydrothiophène*  
US : *Ultrason*  
UV : *Ultraviolet*  
Vis : *Visible*  
ZINDO/S : *Zerner's intermediate neglect of differential overlap / Spectroscopy*





# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	11
CHAPITRE 1: ETAT DE L'ART	15
1. Introduction	17
2. Les polymères $\pi$ -conjugués	18
2.1. Généralités	18
a. Définition	18
b. Etats électroniques	18
c. Liaisons et charges dans un polymère conjugué ; cas du polyacétylène	20
2.2. Structure électronique et propriétés des polymères $\pi$ conjugués	21
a. Rôle des électrons $\pi$ et de conjugaison dans les polymères conjugués	21
b. Porteurs de charge dans les polymères conducteurs	23
c. Migration, transfert de charges, système donneur-accepteur	24
d. Niveaux d'énergie	25
e. La photoluminescence dans les polymères conjugués	26
2.3. Synthèse des polymères $\pi$ conjugués	27
a. Méthodes directes	27
b. Méthodes indirectes: Les précurseurs	28
2.4. Polymères d'intérêt pour cette thèse	28
2.4.1. Le poly (N-vinylcarbazole) PVK	28
a. Synthèse et caractéristiques	28
b. Propriétés optiques et optoélectroniques	29
2.4.2. Le poly (phénylène-vinylène) (PPV)	31
a. Synthèse et caractéristiques	31
b. Propriétés optiques et optoélectroniques	32
2.5. Applications des polymères $\pi$ conjugués pour l'Electronique Organique	34
a. Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs)	35
b. Cellules photovoltaïques organiques	38
2.6. Apport de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) dans la caractérisation des polymères	40
a. Généralités sur la DFT	40
b. Apport de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) dans la caractérisation des polymères conjugués	42
c. Les codes et procédures de calculs utilisés	42
c.1. Etude conformationnelle et optimisation totale de la structure	43
c.2. Choix de la base d'orbitales atomiques	44
c.3. Etude des structures électroniques	44
c.4. Programmes et logiciels de calcul	46
3. Méthodes de nanostructuration utilisées dans cette thèse	46
3.1. Les nanocomposites à base de nanotubes de carbone	47
a. Les nanotubes de carbone	47
b. Préparation des nanocomposites	48
c. Greffage du polymère sur les NTCs	49
3.2. Nanofils élaborés par méthode « template »	51
a. Membranes d'alumine	52
b. Applications des nanofils	53
Références bibliographiques	57
CHAPITRE 2: ETUDE EXPERIMENTALE D'UN COPOLYMERE À BLOCS VINYL-CARBAZOLE ET PHENYLENE-VINYLENE	65
1. Introduction	67
2. Elaboration du copolymère à unités vinyl-carbazole et phénylène-vinylène	67
2.1. Synthèse du précurseur de PPV	67
2.2. Synthèse chimique du copolymère PVK-PPV	69

3. Caractérisations expérimentale du copolymère PVK-PPV	70
3.1. Analyse thermique par ATG	70
3.2. Analyse par spectroscopie RMN <sup>13</sup> C	71
3.3. Analyse par spectroscopie FT-IR	72
3.4. Analyse par Diffusion Raman	73
3.5. Analyse par diffraction de rayons X	76
3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	77
3.7. Analyse par microscopie électronique à transmission	78
4. Propriétés optiques de copolymère PVK-PPV	80
4.1. Etude par spectroscopie d'absorption optique	80
4.2. Etude par spectroscopie de photoluminescence stationnaire (PL)	81
4.3. Etude par spectroscopie de photoluminescence transitoire (PLRT)	84
5. Effet de l'oxydant FeCl <sub>3</sub> sur la croissance du PVK-PPV	88
6. Discussion	95
7. Conclusion	96
Références bibliographiques	98
<b>CHAPITRE 3: ETUDE THEORIQUE D'UN OLIGOMERE À BLOCS VINYL-CARBAZOLE ET PHENYLENE-VINYLENE</b>	<b>101</b>
1. Introduction	103
2. Méthodes et procédures de calculs	103
3. Structure modèle du copolymère PVK-PPV	104
3.1. Choix de la structure modèle du copolymère PVK-PPV	104
3.2. Validation de la structure modèle choisie	106
4. Modélisation des propriétés structurales de copolymère PVK-PPV	109
4.1. Etude conformationnelle du PVK-PPV	109
4.2. Etude géométrique de la structure modèle 3PV-2VK-3PV	110
5. Orbitales moléculaires	114
6. Modélisation des propriétés optique de la structure modèle 3PV-2VK-3PV	115
7. Conclusion	121
Références bibliographiques	123
<b>CHAPITRE 4 : NANOCOMPOSITES ET NANOFILS À BASE DE PVK ET PPV</b>	<b>125</b>
1. Introduction	127
2. Nanocomposites copolymère PVK-PPV/SWNTCs	128
2.1. Elaboration de nanocomposites copolymère PVK-PPV/SWNTCs	128
2.2. Caractérisations des nanocomposites PVK-PPV/SWCNTs	129
a. Etude par spectroscopie Raman	129
b. Etude par microscopie électronique à transmission	132
c. Etude par microscopie électronique à balayage	134
2.3. Modélisation du nanocomposite copolymère-SWCNT	135
a. Structure modèle et modélisation	135
b. Structure électronique	138
2.4. Propriétés émissives des composites PVK-PPV/SWCNTS	140
2.4.1. Photoluminescence stationnaire (PL)	140
2.4.2. Photoluminescence transitoire (PLRT)	141
3. Nanofils à base de PPV et de PVK	145
3.1. Nanofils de PPV	145
3.1.1. Synthèse des nanofils de PPV	145
3.1.2. Caractérisation des nanofils de PPV	147
a. Observation aux MEB et MET	147
b. Analyse par diffusion Raman	149
3.2. Nanofils de PVK	149
3.3. Etude des nanofils synthétisés par mélange du PVK et du PPV	152
a. Synthèse	152
b. Etude par microscopie de fluorescence	152

3.4. Elaboration des nanofils coaxiales à gaine PPV et cœur PVK	153
a. Synthèse	153
b. Étude par microscopie de fluorescence sous excitation UV	154
c. Caractérisation par spectroscopie Raman	156
d. Étude par microscopie électronique	156
3.5. Propriétés émissives des nanofils à base de PVK et du PPV	158
3.5.1. Photoluminescence stationnaire (PL)	158
3.5.2. Photoluminescence transitoire (PLRT)	163
3.5.2.1. Nanofils à base de PVK et de PPV	163
3.5.2.2. Nanofils coaxiaux	164
4. Conclusion	166
Références bibliographiques	168
CONCLUSION GENERALE	171





**INTRODUCTION GENERALE**

# INTRODUCTION GENERALE

La recherche sur les dispositifs électroniques organiques à base de polymère en particulier comme couche active est très intense. Cet engouement est motivé notamment par le coût compétitif de ces polymères, leur mise en œuvre par des procédés en solution sur des grandes surfaces, ainsi que le faible coût énergétique tant dans la mise en œuvre que dans le fonctionnement de ces dispositifs comme les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques. L'émergence de ces dispositifs électroniques organiques dépend particulièrement de la couche active qui, en plus des propriétés optoélectroniques organiques, doit avoir une corrélation structure-propriétés maîtrisable, reproductible et stable. C'est dans ce contexte que se situe le travail mené dans cette thèse.

Le travail réalisé au cours de cette thèse a porté principalement sur la synthèse et l'étude d'un matériau organique nouveau à base de deux polymères largement étudiés pour leurs propriétés optoélectroniques : le poly(para-phénylène-vinylène) (PPV) et le poly(vinyl-carbazole) (PVK). Le choix de ces polymères a été motivé par les propriétés remarquables des homopolymères et leur complémentarité en terme de gamme spectrale d'émission.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons quelques généralités sur les principales propriétés physico-chimiques des matériaux polymères pi-conjugués et sur les dispositifs électroniques organiques réalisés à base de ces matériaux. Nous présentons également la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) largement utilisée dans ce travail, ainsi que son apport dans l'amélioration de la compréhension des matériaux organiques. Les stratégies de nanostructuration de polymères pi-conjugués exploitées dans cette thèse sont également introduites.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse du copolymère contenant des motifs de PPV et des motifs de PVK. Nous présentons les différentes analyses chimiques, structurales et morphologiques qui ont permis de valider l'obtention de ce nouveau copolymère ainsi que l'étude des propriétés optiques (absorption, photoluminescence stationnaire et transitoire).

Le troisième chapitre est consacré à la modélisation de ce copolymère basée sur la DFT. Le but de ces calculs théoriques est de compléter la description de ce copolymère pour pouvoir définir avec précision la corrélation structure-propriétés. Pour cela, nous avons adopté une

## **Introduction générale**

démarche itérative entre modélisation et expérience de manière à définir une structure modèle parmi diverses structures de copolymères explorées.

Dans le dernier chapitre, nous présentons l'élaboration et l'étude d'un nanocomposite de ce copolymère avec des nanotubes de carbones mono-feuillets, système conçu pour exploiter les propriétés du copolymère et les coupler à celles des nanotubes de carbone. Enfin, nous avons conçu et étudié des nanofils à base de PVK et de PPV ou encore du mélange PVK-PPV afin de préciser les phénomènes de transfert de charge ou d'énergie entre ces deux polymères.







*CHAPITRE 1*

*ETAT DE L'ART*



# Chapitre 1

## Etat de l'Art

### 1. Introduction

Les matières plastiques [1], à la différence des métaux, sont réputées ne pas conduire le courant (électrique). De fait, elles sont utilisées pour isoler les fils de cuivre des câbles électriques ordinaires. Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de Chimie de l'année 2000 [2], ont montré qu'après certaines modifications, certains plastiques peuvent devenir conducteur de l'électricité, ils sont appelés « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples; et de plus il doit être « dopé », ce qui consiste à enlever des électrons (création de trous) (par oxydation) ou à en ajouter (par réduction). Ces trous ou électrons supplémentaires peuvent se déplacer le long de la chaîne polymère qui devient ainsi conductrice d'électricité. À la suite des travaux sur le polyacétylène (1977) qui se révéla malheureusement instable à l'air [3], les recherches se portèrent sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques plus stables à l'air, avec pour objectif l'accroissement de la conductivité de ces matériaux obtenus sous forme de films (ou poudres gris) le plus souvent insolubles. Ultérieurement, les recherches se sont focalisées :

- d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques, et la mise en forme.
- d'autre part sur la compréhension des mécanismes de transport dans les polymères conjugués au sens large.

Dans le même temps de nouveaux domaines d'applications sont apparus, comme la possibilité d'utiliser les oligomères ou polymères conjugués dans leur état non-dopé comme couche active au sein de dispositifs pour l'électronique organique [4] : diodes électroluminescentes (OLED ou PLED) [5-8], lasers pompés électriquement ou encore cellules photovoltaïques [9-10].

A.J. Heeger, A.G. Mac Diarmid et H. Shirakawa ont fait des polymères conducteurs et des matériaux organiques conjugués de façon plus générale – tant à l'état non-dopé (semi-conducteur) que dopé – un champ de recherche majeur pour les chimistes comme pour les physiciens. Ces matériaux sont à l'origine d'une activité scientifique intense [11], aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau des applications.

Le premier volet de ce chapitre est consacré à un rappel des phénomènes physiques mis en jeu en insistant sur le rôle des électrons  $\pi$  dans les systèmes conjugués. Ces porteurs de charges, les

mécanismes de conduction à l'origine des propriétés de transport de ces entités dans les polymères conjugués [12-13], et les applications en fonction du mode de génération des charges sont présentées. Enfin, dans un second volet consacré à la chimie de ces matériaux, les grandes tendances en termes de synthèse (méthodes, choix des monomères) seront présentées et les nouvelles approches dans le domaine de l'ingénierie des matériaux conjugués seront dégagées.

## 2. Les polymères $\pi$ -conjugués

### 2.1. Généralités

#### a. Définition

Un polymère est un solide formé de macromolécules liées entre elles par des liaisons covalentes. Chaque macromolécule est constituée par la répétition d'une unité monomère comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes constituant la chaîne de polymère. Le principal élément chimique constituant les matériaux organiques est le carbone, et c'est la nature des liaisons entre les atomes de carbone qui confère à ces matériaux le caractère semi-conducteur et même conducteur.

Les polymères conjugués [14] se caractérisent par l'alternance de simples ( $\sigma$ ) et doubles ( $\pi$ ) liaisons chimiques le long de la chaîne polymérique permettant la délocalisation d'électrons. Cette dernière est à l'origine du transfert de charges dans la molécule, conférant au polymère le caractère conducteur [15-16]. Les unités constitutives sont le plus souvent des cycles ou hétérocycles aromatiques. Nous citons quelques exemples les plus testés dans les dispositifs électroniques organiques et qui sont le poly(para-phénylènevinylène), le poly(para-phénylène), le poly(N-vinylcarbazole), et le polythiophène (figure 1.1).

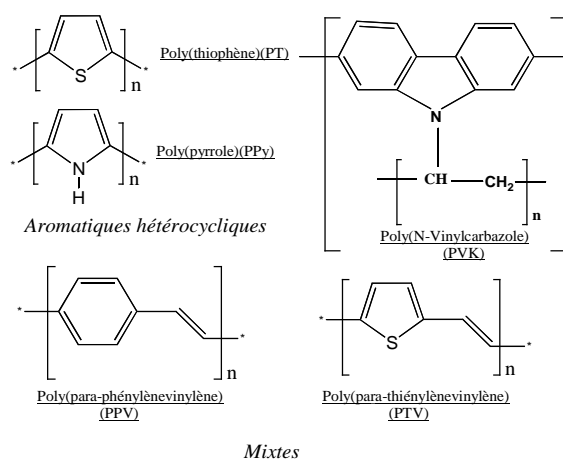


Figure 1.1: Les principales familles de polymères conjugués et semi-conjugués.

#### b. Etats électroniques

Dans la plupart des macromolécules organiques conjuguées, l'origine des liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  provient de l'association de deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$ . Le recouvrement des orbitales atomiques (OA) entre elles conduisent à la formation des orbitales moléculaires (OM) liantes  $\sigma$  et

antiliantes  $\sigma^*$ . Alors que le recouvrement des orbitales atomiques de type pz conduit à une orbitale moléculaire liante  $\pi$  et une autre antiliante  $\pi^*$  (figure 1.2).

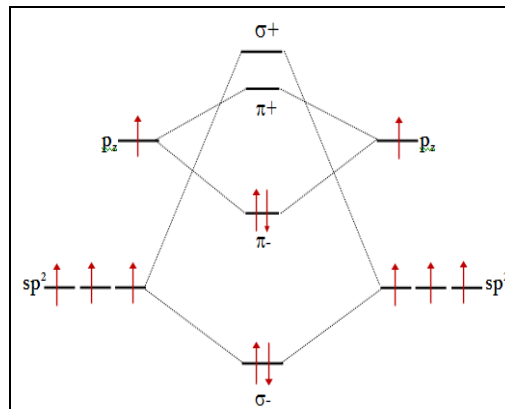


Figure 1.2: Association de deux atomes de carbone (a).

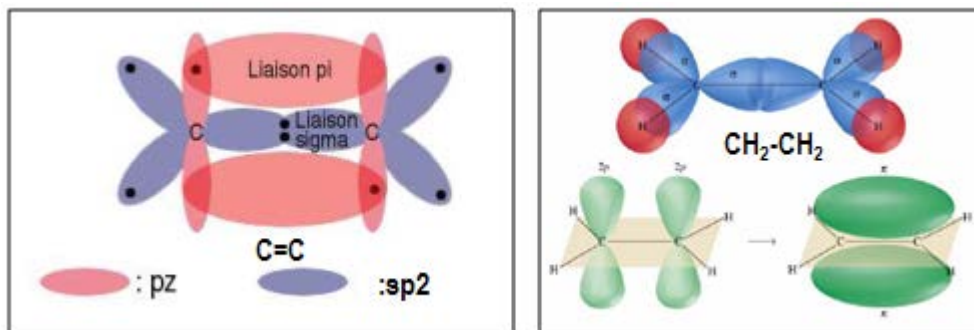


Figure 1.2: Structure orbitale de la double liaison C=C et CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (b).

Quand on associe n atomes de carbone, leur interaction produit n orbitales moléculaires liantes et antiliantes, qui sont réparties en des ensembles disjoints. Elles constituent les bandes permises pour les électrons. Les orbitales atomiques donnent naissance à deux bandes, l'une pleine et l'autre vide séparées par une bande d'énergie interdite [14]. La bande pleine, bande de valence, correspond aux orbitales moléculaires liantes (orbitales  $\pi$ ) dont celle de plus haute énergie est appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) tandis que la bande vide, bande de conduction, correspond aux orbitales moléculaires antiliantes (orbitale  $\pi^*$ ), dont celle de plus basse énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [17]. (Figure 1.3).

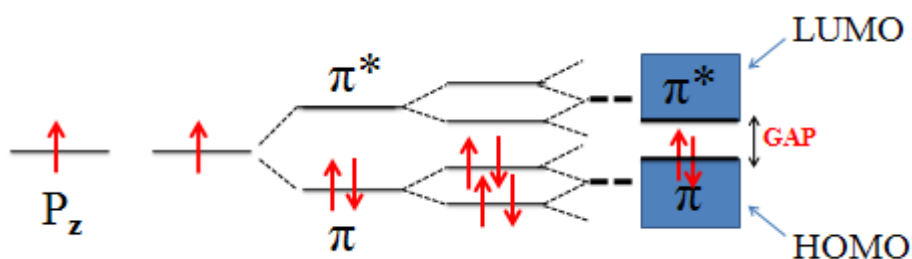


Figure 1.3: Structure de bandes des polymères conducteurs.

### c. Liaisons et charges dans un polymère conjugué ; cas du polyacétylène

Les polymères conjugués sont des systèmes mono-dimensionnels ou 1D. Cependant, les liaisons intrachâînes sont covalentes et les liaisons interchâînes sont de types Van der Waals. Les propriétés intrinsèques d'une faible dimensionnalité géométrique aboutissent à des espèces porteuses de charges non usuelles. Ces charges ne sont pas des électrons ou des trous libres, mais des quasi-particules liées par un couplage charge-réseau. La présence d'une telle charge induit un changement géométrique (réseau), qui à son tour induit des changements dans la structure électronique. Ces charges sont essentiellement générées à travers une excitation optique ou un dopage. En réalité, en termes d'énergie, à ces charges sont associés des états localisés avec des niveaux d'énergie à l'intérieur de la bande interdite.

Le polyacétylène a été le polymère le plus largement étudié, (historiquement à l'origine de l'essor des polymères conjugués) tant sur le plan expérimental (que sur le plan théorique [18-19]). Le changement des doubles et des simples liaisons, n'affecte pas l'énergie de l'état fondamental [18, 20]. Un double puits de potentiel, a été attribué aux deux formes possibles de la molécule. Cette reproductibilité implique la dégénérescence du matériau et elle a une conséquence sur la nature des états localisés dans la bande interdite du matériau. Elle aboutit à des excitations non linéaires, appelées solitons. Ainsi, vu leur équivalence énergétique, les deux phases peuvent exister sur la même chaîne. Le défaut existant à l'état neutre, ou mur du domaine, est appelé soliton et correspond à un radical, neutre de spin  $1/2$ .

Au contraire, dans le cas des cycles aromatiques tels que dans le {PPV, PPP, PTh...}, un simple changement des liaisons ne reproduit pas l'état initial; mais une configuration géométrique de plus haute énergie (figure 1.4). Ces systèmes sont dits non dégénérés. Cette symétrie a une influence sur les types de porteurs de charges pouvant exister et par conséquent, sur les propriétés électroniques et les excitations optiques correspondantes.

Cependant, contrairement au cas du trans-polyacétylène dégénéré, les formes benzénique et quinoïde ne sont pas énergiquement équivalentes [21]. Les excitations élémentaires peuvent être soit des polarons, soit des bipolarons [21-27]. Les polymères admettent donc une très haute interaction anisotropique, résultat d'une instabilité collective typique de celle pour les matériaux quasi-mono-dimensionnels où la géométrie peut être facilement affectée [22-21, 27-29]. A ce niveau, le modèle de liaisons fortes est incorrect. Finalement le caractère polycristallin ou amorphe [30] de ces polymères provoque généralement un haut désordre qui augmente encore après dopage.

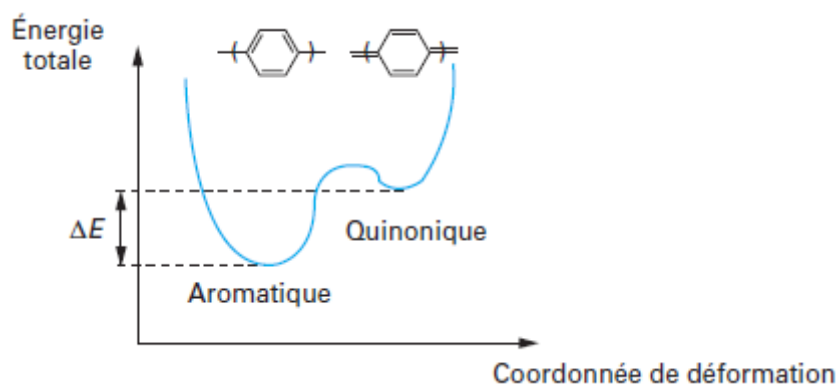


Figure 1.4: Représentation schématique de l'énergie à l'état fondamentale de PPP non-dégénéré pour la forme résonante aromatique et quinoïdale [31].

## 2.2. Structure électronique et propriétés des polymères $\pi$ conjugués

### a. Rôle des électrons $\pi$ et de conjugaison dans les polymères conjugués

La conduction électronique dans le cas des polymères conducteurs et le transport des charges de façon générale, nécessitent au préalable la possibilité de création de porteurs de charge libres. Au niveau moléculaire, ceci implique une ionisation facile, soit par éjection des électrons des plus hauts niveaux électroniques occupés de la molécule (HOMO ou High Occupied Molecular Orbitals), soit par capture d'électrons dans les plus bas niveaux électroniques inoccupés (LUMO ou Lowest Unoccupied Molecular Orbitals). Cette extraction ou injection de charges est particulièrement aisée dans le cas des composés disposant d'un système d'électrons  $\pi$  délocalisés, c'est-à-dire de composés possédant une structure conjuguée. La présence du système d'électrons  $\pi$ , ou d'électrons délocalisés sur l'ensemble du squelette de la (macro)molécule, confère aux systèmes conjugués des propriétés originales par rapport aux systèmes saturés [31]:

- L'existence de la conjugaison permet la propagation des influences électriques le long du squelette carboné; en particulier la déformabilité du nuage électronique  $\pi$  est particulièrement aisée ce qui conduit à une polarisabilité importante.
- La délocalisation des électrons  $\pi$  induit une rigidité de la molécule ou d'une partie de la molécule, et inversement une distorsion de la planéité des systèmes entraîne une diminution de la conjugaison.
- Les matériaux conjugués absorbent fortement les rayonnements dans le visible et proche UV.

Une autre caractéristique de ces matériaux est la variation de certaines propriétés moléculaires avec la taille effective du système conjugué. Plus généralement, ceci signifie que les effets de la conjugaison ne se propagent que sur une distance caractéristique appelée longueur (effective) de conjugaison. Cette dimension caractéristique est donc différente de la longueur réelle de la (macro) molécule. De même, les propriétés électroniques dépendent de la longueur du système

conjugué. Comme il est montré dans la figure 1.5, au fur et à mesure de l'allongement de la molécule :

- L'écart entre chacun des niveaux  $\pi$ - $\pi^*$  diminue.
- La différence d'énergie entre les niveaux HOMO – LUMO diminue.

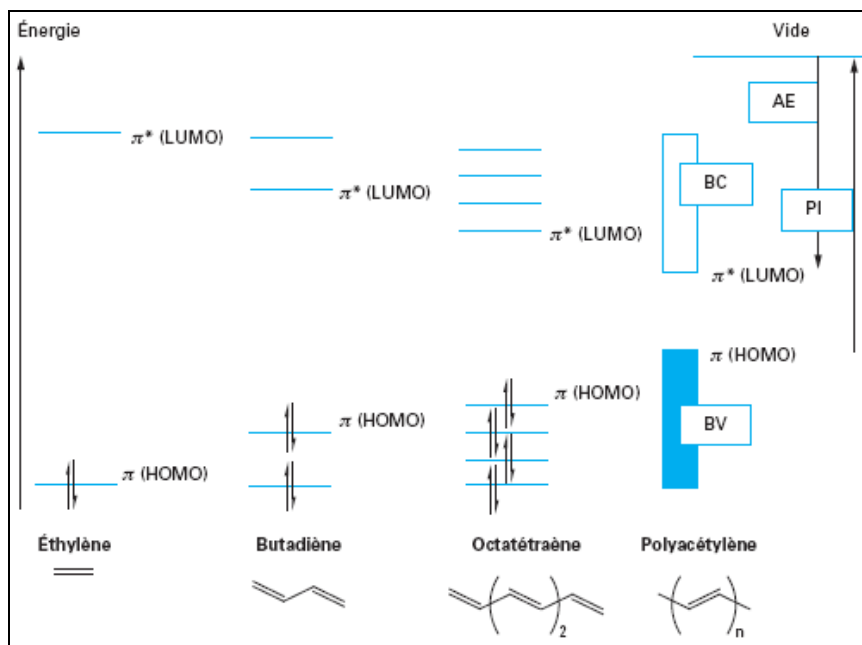


Figure 1.5: Diagramme de l'évolution des orbitales moléculaires avec l'accroissement de la taille de polymères conjugués [31].

Cette énergie correspondant à la première transition optique, cette évolution explique le décalage vers le rouge du maximum d'absorption corrélativement à l'augmentation de la conjugaison. À la limite de la chaîne infinie, les orbitales moléculaires sont si proches en énergie les unes des autres qu'elles deviennent indiscernables et qu'elles constituent une bande d'énergie. On parle alors de bandes de valence, et de conduction, séparées par une bande interdite. L'hypothèse selon laquelle les polymères conjugués possèdent une structure de bande permet d'appréhender les propriétés électriques de ces matériaux dans le cadre de la théorie des bandes.

Les isolants possèdent une structure de bandes similaire à celle des semi-conducteurs, mais la largeur de la bande interdite est trop importante (supérieure à environ 3 eV) pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Comme il sera montré au paragraphe 2.4, c'est dans le cadre de cette description et du modèle de bandes que peuvent être expliquées d'une part la formation des porteurs de charges, d'autre part les propriétés semi-conductrices et conductrices des polymères conjugués. Il apparaît déjà que ces matériaux, à l'état neutre, ne sont pas des métaux puisqu'ils n'ont pas de bandes partiellement remplies. L'ordre de grandeur de la largeur de la bande interdite (par exemple 2 eV pour le polythiophène) les place dans la catégorie des semi-conducteurs à large gap. Enfin, les composés à électrons  $\pi$  possèdent,



en plus d'une faible énergie entre les orbitales LUMO-HOMO, un potentiel d'ionisation peu important d'une part, et/ou une affinité électronique élevée d'autre part, comparativement aux composés saturés. Des électrons  $\pi$  peuvent donc être facilement insérés (réduction) ou extraits (oxydation) pour former un (poly) ion. C'est ainsi que seront créés les porteurs de charge libres.

## b. Porteurs de charges dans les polymères conducteurs

### . Soliton

Dans un système dégénéré, le défaut est une frontière entre deux demi-chaînes qui diffèrent l'une de l'autre par la phase dans l'alternance entre simple et doubles liaisons. La quasi-particule générée est un soliton [18, 20]. Il est chargé, ne possédant pas d'extension spatiale finie et donc localisé sur toute la chaîne conjuguée. La présence d'un soliton induit l'apparition d'un état électronique localisé au milieu de la bande interdite. Si deux solitons se trouvent sur la même chaîne conjuguée, ils n'entrent pas en interaction et restent donc indépendants.

### . Polaron et bipolaron

Dans un système non dégénéré, lors de la polarisation, la permutation des simples et doubles liaisons modifie l'énergie du système : on passe d'une forme aromatique à une forme quinoïdale. Le défaut issu de cette déformation est une quasi-particule appelée polaron [32-33]. Il est associé à deux niveaux énergétiques localisés dans la bande interdite. Le polaron est chargé et possède un spin demi-entier. Si une seconde charge de même nature est introduite sur la même chaîne conjuguée, un deuxième polaron peut naître et la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi une nouvelle espèce de charge double et sans spin appelée bipolaron [32-33]. Le polaron et le bipolaron (figure 1.6) peuvent se déplacer le long de la chaîne polymérique en l'absence de défauts chimiques ou structuraux. La conduction à travers le polymère nécessite des sauts interchaînes qui sont généralement décrits par un mécanisme de « hopping ».

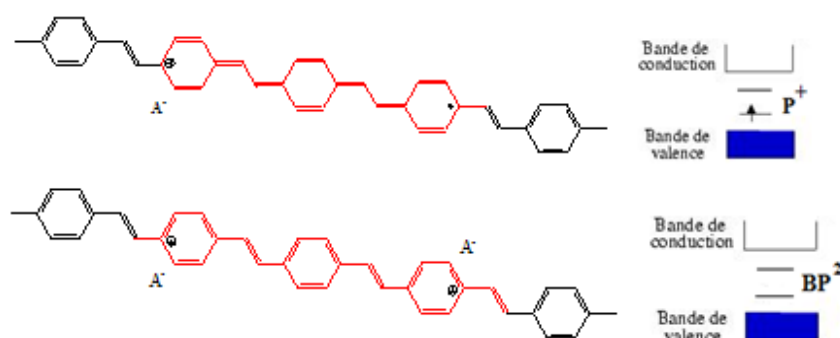


Figure 1.6: Formation d'un polaron, bipolaron dans le poly (para-phénylène-vinylène).

### . Exciton

L'exciton est une paire de porteurs de charges photogénérées formé d'un électron et d'un trou liés par interaction coulombienne. C'est un ensemble électriquement neutre qui se déplace dans le solide sans participer à la conduction. L'exciton se recombine spontanément de façon radiative

avec émission d'un photon ou de façon non-radiative avec émission de phonons. Un exciton peut être dans l'état électronique triplet ou singlet. Suite à sa recombinaison, la relaxation de l'état triplet est non radiative par l'application des règles de la physique quantique. Cependant, un exciton singlet peut se désexciter de manière radiative. Les états excitoniques peuvent être générés par éclairage du matériau actif avec une lumière ( $h\nu$ ). Si le processus est radiatif, on parlera de photoluminescence. L'exciton singlet est caractérisé par une durée de vie qui est de l'ordre de la nanoseconde dans les systèmes organiques en général : on parle de fluorescence. La longueur de diffusion de l'exciton n'excède pas les 10 nm dans les polymères conjugués. L'exciton triplet a une durée de vie plus longue ( $\mu\text{s}$ ). Dans les polymères conjugués ayant des structures quasi-unidimensionnelles, un fort couplage électron-phonon prend lieu. Les excitons sont ainsi soumis aux vibrations du réseau et sont donc associées aux phonons. Le caractère vibronique est révélé par des répliques phononiques sur les spectres de photoluminescence. [34].

### c. Migration, transfert de charges, système donneur-accepteur

Suite à une excitation, le porteur photogénéré va perdre une partie de son énergie dans les états vibrationnels. Pour cela différents processus lui sont accessibles : la migration d'énergie ou le transfert de charges. On parlera de migration d'énergie lorsque l'exciton se déplace sur différents chromophores d'un même matériau [35]. Un chromophore est défini comme un groupement d'atomes dans une molécule pour lequel la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires correspond à une énergie du spectre visible. Ceci est le cas des polymères conjugués ayant différentes longueurs de conjugaison. La migration des excitons peut se faire par diffusion ou transfert d'énergie (figure 1.7). L'exciton migre sur un chromophore voisin proche d'énergie plus faible [37-39]. Durant cette migration, l'exciton perd une partie de son énergie. Dans le cas où le transfert d'énergie s'effectue entre deux espèces voisines, l'une excitée et l'autre non, il est généralement décrit selon le formalisme proposé par Förster [36], sur la base d'une interaction de type dipôle-dipôle, non-radiative, pendant laquelle un chromophore « donneur » excité transfère son énergie à un chromophore « accepteur » à l'état fondamental. La désexcitation peut également se faire par transfert de charge entre deux molécules voisines.

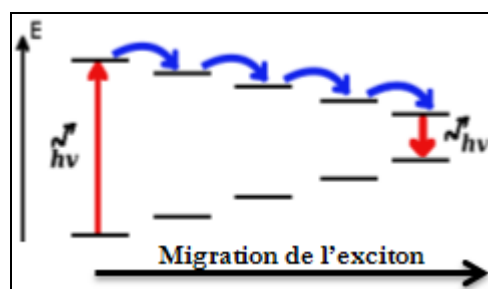
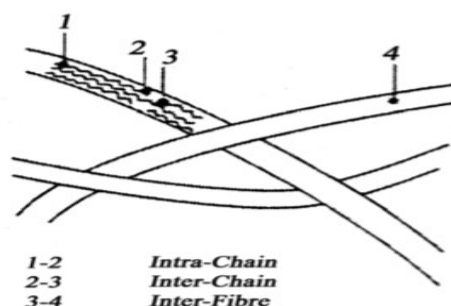


Figure 1.7: Migration de l'exciton

Il faut souligner que la physique des semi-conducteurs classiques n'est pas transportable aux semi-conducteurs organiques. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques les porteurs se déplacent dans une bande à travers des états délocalisés, les (bi)polarons dans les matériaux organiques sont localisés sur la chaîne. Ainsi, le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est complexe et constitue l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. On peut distinguer deux types de conduction (figure 1.8).

La conduction le long de la chaîne conjuguée est dite conduction intra-chaîne. Si la conjugaison des électrons  $\pi$  est suffisamment étendue, alors la mobilité des porteurs est grande. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison et la mobilité peut être considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère, n'est pas suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère dite conduction inter-chaîne. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales pz de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre.



*Figure 1.8: Différent modes de transport de charge*

Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction inter-chaîne n'est donc possible que si la structure du polymère présente un certain ordre supramoléculaire.

#### **d. Niveaux d'énergie**

Les niveaux d'énergie d'une molécule organique ainsi que les certains processus entre ces états sont représentés sur la figure ci-dessous. Suite à la photo-excitation de la macromolécule, une espèce photo-généré créé par recombinaison d'un électron et d'un trou : l'exciton. L'exciton est photo-généré à l'état excité. L'exciton redescend jusqu'au niveau S1 de l'état excité (transition non radiative), puis il peut se désexciter radiativement vers l'état fondamental : c'est la photoluminescence ou non radiativement par émission de phonons. La désexcitation radiative d'un état triplet à l'état fondamental est interdite par les lois de physique quantique. Cependant

dans certains matériaux, cette désexcitation radiative est faiblement autorisée et donne lieu au phénomène de phosphorescence [30,31]

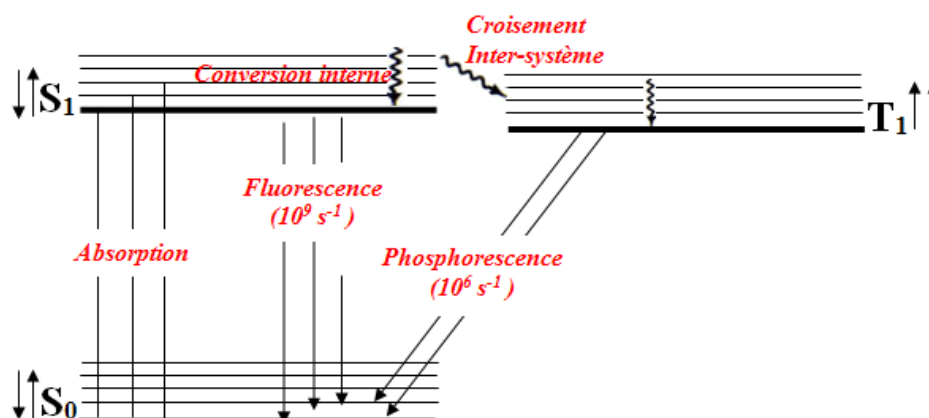


Figure 1.9: Niveaux d'énergie les plus bas d'une molécule organique.

#### e. Photoluminescence des polymères conjugués

La notion d'exciton a été introduite précédemment. On distingue deux états pour l'exciton : singulet et triplet. Dans les polymères conjugués, seul l'état singulet peut se désexciter radiativement vers l'état fondamental.

Du fait de la multiplicité 3 de l'état triplet et 1 du singulet, le rendement d'électroluminescence maximum est donc de 25 %. Cependant plusieurs études [40] ont montré que cette règle n'est pas toujours respectée. Ceci s'explique par le fait que dans un polymère conjugué, l'interaction entre un électron et un trou dépend de leur spin respectif par l'intermédiaire de l'interaction d'échange. Par conséquent la probabilité de capture d'un électron par un trou est fonction de leur spin respectif [40, 42]. Il a été montré que dans ce cas, l'exciton singulet est favorisé par rapport à l'exciton triplet, permettant d'obtenir des proportions d'excitons singulets supérieures à 25 %. Dans un autre article [41], les auteurs mettent en avant le fait que la rigidité de la chaîne polymère peut également favoriser la formation d'excitons singulets au détriment des triplets

L'absence de couplage radiatif entre état fondamental et état triplet est qu'en photoluminescence, seuls les états singulets peuvent être peuplés. Ainsi, des rendements de photoluminescence proches de 100 % sont possibles avec les polymères conjugués.

D'autres types de recombinaisons peuvent se produire donnant également lieu à l'émission de photons, comme par exemple l'annihilation triplet - triplet. Le couplage entre deux états triplets de deux excitons différents peut aboutir à la création d'un état singulet. Ceci permet d'augmenter un peu le rendement d'électroluminescence. Enfin, il est tout de même possible d'utiliser la luminescence des excitons triplets en introduisant des métaux lourds (platine, rubidium, irridium) [43] qui introduisent un fort couplage spin-orbite et donne lieu au phénomène de phosphorescence [44]. Cette technique permet d'améliorer le rendement de luminescence en

s'affranchissant de la limite théorique des 25 % d'excitons singulets. Cependant, l'émission du triplet est généralement décalée vers le rouge par rapport à celle du singulet.

Plusieurs phénomènes peuvent entraîner une modification de la longueur d'onde d'émission : tout d'abord, la formation d'excimères ou d'agrégats. Ces deux structures provoquent un décalage de l'émission vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que généralement une diminution du rendement de luminescence. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre suivant sur l'origine et les propriétés de ces phénomènes. La photo-oxydation est une autre source d'altération des propriétés de luminescence des polymères conjugués. Yan et al. [46] ont étudié ce phénomène sur le poly(p-phenylène vinylène) en exposant le polymère à une irradiation lumineuse sous air et sous azote. Ils ont montré une extinction de la luminescence de ce polymère proportionnelle au nombre de groupements carbonyles (C=O) incorporés dans le polymère. Le même traitement effectué sous azote n'affecte pas les propriétés de photoluminescence du polymère. Il est donc nécessaire d'éviter au maximum la présence d'oxygène lors de la fabrication de dispositifs à base de polymères conjugués. En effet, la photo-oxydation crée des défauts dans la chaîne polymère qui jouent le rôle de site de désexcitation non radiative des excitons.

### 2.3. Synthèse des polymères $\pi$ conjugués

Il est bien connu que les polymères synthétiques n'ont pas la structure idéale résultant de l'enchaînement régulier théorique des unités structurales. Lors de la polymérisation peuvent apparaître des défauts d'enchaînements, des branchements, des réticulations, des isomérisations. En outre les macromolécules d'un polymère doivent être considérées d'un point de vue statistique caractérisées par des masses moyennes et une polydispersité. Dès lors, les propriétés du polymère sont affectées par toutes ces sources de variations par rapport à la structure idéale. Il convient donc d'obtenir des structures moléculaires «fiables» afin de pouvoir établir des relations structures-propriétés dans le cadre de la compréhension de ces matériaux, ou d'obtenir des matériaux de façon reproductible en vue d'applications. De nombreuses voies de synthèse ont été utilisées afin d'obtenir la très grande diversité de polymères  $\pi$ -conjugués décrite dans la littérature. Dans tous les cas il s'agit de former des liaisons carbone-carbone, soit simples soit multiples. Parmi ces différentes méthodes on distingue: Des méthodes qui sont soit directes, soit indirectes comme expliqué dans ce qui suit.

#### a. Méthodes directes:

Les polymérisations directes s'achèvent généralement à travers une polycondensation basée sur des réactions de couplage.

## . La polycondensation

La polycondensation est un ensemble simultané de réactions de condensation. (Exemple de réaction de condensation : réaction d'estérification : alcool + acide  $\rightarrow$  ester + eau). Au cours de la polycondensation, il y a formation de la chaîne par condensation successive avec élimination de l'eau. La réaction se termine lorsqu'il n'y a plus de monomère. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. La première synthèse du poly(p-phénylène vinylène) (PPV) a été obtenue par polycondensation de Witting [47].

## . Polymérisation radicalaire

Ce type de polymérisation est assez différent de la polycondensation : les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée de l'eau. La polymérisation se déroule en trois phases [48]:

- Une phase d'amorçage ou d'initiation : c'est la phase durant laquelle des radicaux libres  $R^*$  sont obtenus à partir de l'action des initiateurs ou des amorceurs de polymérisation (à titre d'exemple le  $FeCl_3$ ) sur les monomères "R" présents en solution.

- Une phase de propagation : C'est la phase la plus importante car elle détermine la configuration de la macromolécule ainsi que sa masse moléculaire et durant cette phase, la chaîne polymérique croît.

- Une phase de terminaison : c'est l'étape qui traduit l'arrêt de la croissance du polymère.

La synthèse des polymères conduit à un mélange de macromolécules de longueurs différentes, donc de différentes masses molaires. La synthèse des poly(vinylcarbazole) par la méthode de Sugimoto ou par la méthode de  $FeCl_3$  [49] est un exemple typique de la synthèse radicalaire.

### b. Méthodes indirectes : Les précurseurs

Différentes fonctionnalités ont été requises pour la synthèse du PPV et ses dérivés: sulphonium, méthoxy, chlore, xanthate, acétate, sulphinyl... Ces groupements intervenant dans la synthèse diffèrent par leurs stabilités et leurs insolubilités.

## 2.4. Polymères d'intérêts pour cette thèse

### 2.4.1. Le poly(N-Vinylcarbazole) (PVK)

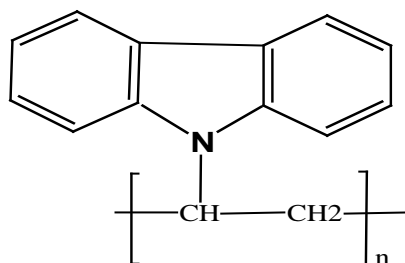
#### a. Synthèse et caractéristiques

Le carbazole ou dibenzopyrrole a été découvert en 1872 par Graebe et Glaser comme sous produit de l'industrie du goudron de houille. Le carbazole peut aussi être synthétisé par déshydrogénation et cyclisation de la 2-diphénylamine. Historiquement et encore aujourd'hui, la plus grande source de carbazole commerciale est celle obtenue à partir du goudron de houille

[50]. Bien sur, le carbazole est aussi à la base de la synthèse du monomère N-vinylcarbazole qui est ensuite polymérisé pour former le poly (N-vinylcarbazole) [51,52].

La polymérisation du monomère N-vinylcarbazole, ainsi que la structure et les propriétés du monomère et du polymère, sont largement contrôlées par la nature des interactions électroniques et stériques intrinsèques du cycle carbazole. Ainsi, l'électronégativité de l'atome d'azote portant un doublet libre, induit non seulement un effet inductif attractif mais aussi un effet mésomère donneur par réaction de son doublet libre. L'atome d'azote crée ainsi un système conjugué riche en électrons facilement polymérisable par voie cationique ou radicalaire et pratiquement non polymérisable par voie anionique. En 1934, Reppe [53,54] fut le premier à synthétiser le poly (N-vinylcarbazole) (PVK). Les différentes méthodes de polymérisation conduisant à la synthèse du PVK font l'objet de nombreuses revues dont les plus complètes sont celles de Böhmer [55], Sandler et Wolf [56]. Parmi les articles les plus intéressants, on peut citer la publication de Rooney [57] qui s'est essentiellement focalisé sur la polymérisation cationique ainsi que celle de Grazulevicius [58] qui traite de copolymères contenant des groupements carbazole.

Le Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) est un polymère non conjugué [59-60], c'est un polymère de vinyl avec répétition du polycycle carbazole. Le PVK a pour formule chimique  $(C_{14}NH_{11})_n$  et sa structure est représentée ci-dessous (figure 1.10). Le PVK est un polymère amorphe, thermoplastique, dur et transparent [61-63].



*Figure 1.10: Structure chimique du PVK*

Le Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) est un polymère soluble dans les hydrocarbures aromatiques comme le chloroforme, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane. Il est insoluble dans les alcools comme l'ester, la ketone, le tétrachlorure du carbone et dans les hydrocarbures aliphatiques [60-61].

#### **b. Propriétés optiques et optoélectroniques.**

En ce qui suit, nous allons brièvement rappeler les propriétés optiques et émissives de PVK ainsi que leur température de dégradation (tableau 1.1).

<b>PVK</b>		
<b>Eg (énergie de gap) (eV)</b>	3.5	
<b>Domaine d'absorbance (nm)</b>	200 à 350	
<b>Transition d'absorption (eV)</b>	T1	3.54
	T2	4.20
	T3	4.73
	T4	5.36
<b>Gamme d'émission (nm)</b>	350 à 500	
<b>Maximum de PL (nm)</b>	418	
<b>Pics caractéristiques de photoluminescence</b>	S0	390
	S1	418
	S2	475
<b>Température de dégradation</b>	380-400	
<b>Application</b>	Xérogaphie et la radio-xérogaphie	

**Tableau 1.1: Valeurs expérimentales des paramètres d'absorption, d'émission et la température de dégradation du PVK.**

Le PVK est un bon isolant à l'état neutre avec une faible conductivité de l'ordre de  $10^{-14}$  à  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup> [62-64]. Le PVK possède une énergie de gap Eg de l'ordre de 3.3-3.5 eV avec une énergie E<sub>LUMO</sub> de l'ordre de 5.8 eV et une énergie E<sub>HOMO</sub> de l'ordre de 2.2 eV [65-69]. Le PVK possède également un indice de réfraction élevé de 1,69.

En 1957, le caractère photoconducteur du PVK (augmentation de la conduction électrique sous l'effet d'une radiation lumineuse) a été découvert [61, 63, 70]. Ce qui a permis l'exploitation du PVK dans le domaine de la xérogaphie et la radio-xérogaphie [61, 63, 70]. En plus de son pouvoir photoconducteur, le PVK est aussi photo- et électroluminescent [71].

Le PVK demeure un matériau très intéressant en particulier pour ses propriétés photoconductrices. C'est un isolant, lorsqu'il est à l'abri de la lumière, qui devient un excellent conducteur électrique lorsqu'il est soumis au rayonnement ultraviolet. Le PVK possède aussi d'excellentes propriétés électroniques notamment une faible perte diélectrique [72].

La bonne résistance tant chimique que thermique du PVK, combinée avec ses excellentes propriétés électriques, lui a permis de devenir un matériau très utilisé dans l'industrie électronique. Dès 1957, il fut utilisé pour la xérogaphie inventée par Carlson [73] et ses propriétés photoconductrices et photoréfringentes lui ont redonné un intérêt pour des domaines tels que l'holographie, l'optoélectronique, l'électroluminescence, l'optique non linéaire et le stockage électronique de données [72, 74-75].

Le PVK possède une bonne stabilité thermique. En effet, les analyses thermiques gravimétriques et différentielles montrent que le PVK commence à se décomposer à partir de 380°C et possède une température de transition vitreuse de l'ordre de 227°C [63]. Récemment, des études expérimentales ont montré que la réalisation de mélanges (blending) du PVK avec des polymères conjugués comme des dérivés des polythiophènes ou du PPV et du polyfluorène a

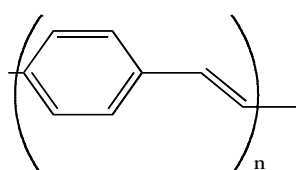


permis d'avoir une émission meilleure point de vue rendement quantique que celle des polymères de base. Aussi, l'ajout d'une couche mince de PVK pour la conception des diodes organiques à base de polymère conjugué a permis d'avoir un signal électroluminescent meilleur que les architecture OLED sans PVK [76-77].

### 2.4.2. Le poly (p-phénylène-vinylène) (PPV)

#### a. Synthèse et caractéristiques

Le poly(p-phénylène-vinylène), formé par l'alternance de cycles benzéniques et de groupements vinyles (Figure 1.11), a été l'objet de très nombreuses études tant du point de vue des applications grâce aux nombreux dérivés que la chimie peut fournir, que du point de vue des études physiques.



*Figure 1.11: Structure chimique du PPV*

Il a suscité un intérêt particulier pour l'étude des changements de structure électronique après dopage ou photoexcitation. Le PPV a une structure moléculaire intermédiaire entre celle du poly-acétylène et toute une variété de polymères aromatiques et hétéro aromatiques avec éventuellement des groupements de substitution. Il possède un état fondamental non dégénéré qui permet en particulier son application dans des diodes électroluminescentes. Suite à l'élaboration d'un dispositif dont la couche émissive est constituée de PPV, la recherche s'est intensifiée dans le domaine de l'électroluminescence de système conjugué. Depuis, de nombreux dérivés ont été conçus à partir du squelette commun PPV, tel le poly [2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV), dont les groupements substitués le rendent soluble dans des solvants organiques.

Le poly(paraphénylène-vinylène) est un polymère insoluble et infusible. En effet, toutes les méthodes de synthèse directe du PPV à partir de son monomère produisent un matériau insoluble inexploitable. Diverses voies de synthèse, mettant en jeu des polymères précurseurs utilisables en solution ont été élaborées. La famille des poly-(phénylène vinylène) est très large car, sur le motif de base formant la chaîne de la macromolécule, des substituants de tout type peuvent être ajoutés. Ceux-ci ont pour effet d'améliorer la solubilité du polymère. Beaucoup d'approches ont été introduites à la synthèse du PPV dont on cite:

Différentes fonctionnalités ont été requises pour la synthèse du PPV et ses dérivés: sulphonium, méthoxy, chlore, xanthate, acétate, sulphinyl [78-84]. Ces groupements ont été

introduits de manière à remédier à l'insolubilité du PPV et à améliorer sa stabilité vis-à-vis de la dégradation (photo)oxydative.

Grâce à sa stabilité, au traitement, et les propriétés électriques et optiques, le PPV a été considéré pour une grande variété d'applications [85]. En 1989, la première diode électroluminescente à base de polymère (LED) a été découverte en utilisant le PPV comme couche émissive [86-87]. Les polymères ont des avantages par rapport aux matériaux moléculaires à LED, tels que la facilité de traitement, réduit la tendance à la cristallisation, et une plus grande stabilité thermique et mécanique. Depuis la découverte 1989, un grand nombre de dérivés de PPV ont été synthétisés et utilisés pour des applications LED.

### b. Propriétés optiques et optoélectroniques

Le PPV est également utilisé comme un matériau donneur d'électrons dans les cellules solaires organiques [88]. Bien que les dérivés de PPV souffrent d'une absorption assez faible et est très sensible à la photodégradation, certains parmi eux (en particulier MEH-PPV et MDMO-PPV) sont largement exploités dans les dispositifs [89].

Le poly-phenylène vinyène (PPV) est un polymère qui émet dans le jaune-vert (480-700 nm) dont le gap est de l'ordre de 2.7 eV. En ce qui suit, nous allons brièvement rappeler les propriétés optiques et émissives de PPV ainsi que leur température de dégradation (tableau 1.2).

<b>PPV</b>		
<b>Eg (énergie de gap) (eV)</b>	2.7	
<b>Domaine d'absorbance (nm)</b>	200 à 520	
<b>Transition d'absorption (eV)</b>	T1	2.7
	T2	3.7
	T3	6
<b>Gamme d'émission (nm)</b>	480 à 700	
<b>Maximum de PL (nm)</b>	550	
<b>Pics caractéristiques de photoluminescence</b>	S0	520
	S1	550
	S2	600
<b>Température de dégradation</b>	550	
<b>Application</b>	OLED, OPV....	

*Tableau 1.2: Valeurs expérimentales des paramètres d'absorption, d'émission et la température de dégradation du PPV.*

L'absorption du PPV à température ambiante révèle trois principales bandes d'absorption situées respectivement à 2.7 eV, à 4.8 eV et à 6.0 eV. La bande à 2.7 eV est attribuée à la transition entre les bandes dispersives D1 et D1\* diagramme du bandes de Kirova [90] (Figure 1.12). On observe un faible épaulement à 3.7 eV. La bande à 4.8eV est attribuée aux transitions L-D1\*/D1-L\*. La bande à 6.0 eV est attribuée à la transition L-L\* dans laquelle l'électron et le trou sont localisés sur un seul cycle phénylique. Les deux dernières bandes d'absorption sont dues

à des états moléculaires localisés. La bande d'absorption située à 2.7eV correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre les bandes à caractère délocalisé.

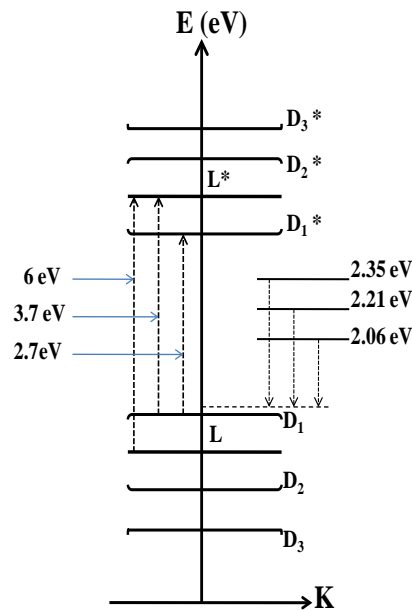


Figure 1.12: Structure électronique du PPV

Les polymères possédant des propriétés de luminescence intéressantes présentent généralement un squelette aromatique. L'émission de lumière par un polymère organique conjugué fut historiquement observée lors de l'étude des propriétés électriques du PPV. Des pics d'intensité maximale d'émission sont obtenus pour ce polymère à 2.25 eV (551 nm) et 2.4 eV (520 nm), dans la zone de couleur jaune-vert du spectre visible. L'intensité d'émission lumineuse diminue lorsqu'on augmente la température [91].

La synthèse des polymères luminescents dérivés de PPV comme le poly (2,5-dialkoxy-1,4-phenylène vinylène), solubles dans divers solvants organiques comme le chloroforme ou le THF est aujourd'hui réalisée. Les maxima d'émission lumineuse pour ces polymères sont légèrement décalés vers le rouge, par rapport à ceux du PPV. Il a été observé que les rendements de photoluminescence sont affaiblis lorsque les interactions entre chaînes sont importantes. A l'état solide, la structure cristalline permet la formation d'excitons transverses entre deux chaînes pouvant se désexciter de manière non radiative. Un encombrement des chaînes, par ajout des groupes latéraux volumineux, est souhaitable de façon à minimiser les interactions entre différents squelettes conjugués.

Il a été montré aussi bien sur le plan fondamental que sur le plan industriel, l'efficacité du PPV dans la fabrication des diodes électroluminescentes (KODAK, PHILIPS, SONY...). Et depuis, des efforts considérables ont été réalisés pour la synthèse des nouveaux matériaux organiques dérivant du PPV ayant des propriétés optiques similaires [92-94]. Les polymères dérivés du PPV

peuvent être exploitées dans la réalisation de diodes électroluminescentes [95], de cellules photovoltaïques [96-97] et d'écrans d'affichage [98-99].

## 2.5. Applications des polymères $\pi$ conjugués pour l'Electronique Organique

De nombreux groupes industriels et des centres universitaires participent au développement de nouvelles technologies d'affichage. En effet, la réalisation d'écrans plats souples pouvant être implantés sur n'importe quelle surface est un challenge pour les matériaux organiques, en particulier pour les Diodes Electroluminescentes Organiques "OLEDs". Plusieurs polymères ont été testés comme couche active dans divers dispositifs électroniques en particulier les diodes électroluminescentes [100-102], les transistors à effet de champ [103-104] ou encore les cellules photovoltaïques [105-108]. Le matériau organique, servant de couche active dans les dispositifs électroniques organiques, est déposé en film mince [109] par évaporation thermique. Nous détaillerons plus précisément dans le paragraphe suivant les performances atteintes avec les dispositifs à base de polymères conjugués. Cependant on peut déjà avancer que les propriétés de luminosité et de brillance atteignent des niveaux plus que satisfaisants comparés aux standards commerciaux actuels. Si les diodes inorganiques sont sans égal en ce qui concerne la luminosité et la durée de vie [110], le fait qu'elles nécessitent l'application de tensions importantes ainsi que leur faible rendement et leur variété de couleur d'émission réduite laissent une large place au développement de l'électronique organique pour différentes raisons :

- Tout d'abord, les gaps des polymères conjugués vont de 1 à 4 eV, il est donc possible de balayer tout le spectre visible avec cette classe de matériaux.

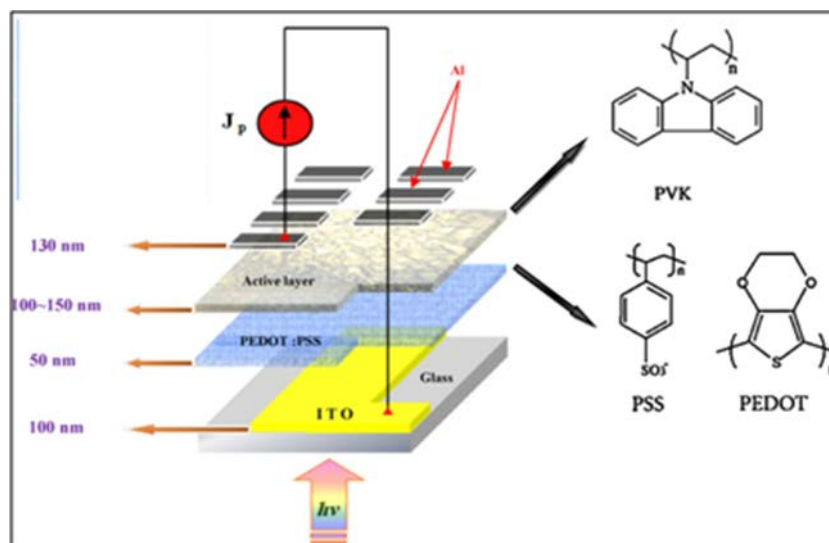
- Un autre avantage de l'utilisation des polymères conjugués est leur faible coût et la facilité avec laquelle ils peuvent être mis en oeuvre. Par exemple le dépôt d'une couche de polymère se fait le plus souvent par spin-coating qui est un procédé simple et peu coûteux comparé aux méthodes d'épitaxie par jet moléculaire utilisées par exemple pour les semiconducteurs inorganiques III-V. Une autre méthode développée utilise un procédé proche de l'impression à jet d'encre pour le dépôt des couches organiques [111]. Ces techniques utilisées pour la fabrication de dispositifs à base de polymères sont plus simples et moins onéreuses que celles nécessaires pour les semiconducteurs inorganiques. Cependant d'après Sheats [112], l'intégration des OLED dans des dispositifs de type grand écran de télévision, qui nécessitent une grande fiabilité et une grande précision du fait des attentes déjà élevées des consommateurs ne sera pas facile et nécessitera le développement de chaînes de fabrication nouvelles et onéreuses. Il n'est donc pas certain que dans ce domaine le faible coût des polymères seront réellement un avantage.

Aujourd'hui la majorité des produits commerciaux contenant un écran organique sont réalisés à partir de petites molécules du fait d'un niveau de développement supérieur. Enfin, des

recherches sont menées pour des applications des polymères conjugués dans d'autres filières technologiques comme les cellules photovoltaïques, les mémoires ou les transistors à effet de champ. Nous ne traiterons pas de ces domaines dans ce manuscrit qui se limitera aux applications lumineuses.

### a. Diode électroluminescente organique (OLED)

En 1990, l'équipe de Friend annonce la réalisation de la première diode électroluminescente à base de PPV à l'Université de Cambridge [44]. La structure d'une diode électroluminescente organique [100-102] comporte une couche active, (matériau organique émetteur de la lumière), prise en sandwich entre deux électrodes injectrices d'électrons et de trous (figure 1.13). Les électrons et les trous sont respectivement injectés, depuis la cathode et l'anode vers les niveaux LUMO et HOMO du matériau organique respectivement. Sous l'effet du champ électrique appliqué, les trous et les électrons se déplacent, en sens inverse. Par conséquent, quand un trou se trouve à proximité d'un électron l'interaction électrostatique entre ces deux porteurs de charges provoque la création d'un exciton qui est susceptible de revenir à l'état fondamental en émettant de la lumière.



*Figure 1.13: Architecture d'une Diode Electroluminescente Organique (OLED).*

Aujourd'hui la plupart des sociétés développant des diodes électroluminescentes organiques misent sur ce produit pour remplacer les écrans à cristaux liquides dans les appareils de type téléphones portables ou Assistant Personnel Numérique (PDA). Les propriétés des écrans organiques sont à même de pallier les faiblesses actuelles des écrans à cristaux liquides :

- Les écrans OLED permettent également de bénéficier d'un meilleur angle de vue ( $\sim 160^\circ$ ) et de couleurs plus vives et plus variées que les écrans LCD.
- Ils disposent aussi d'un temps de réponse plus rapide que les cristaux liquides, ce qui permet d'améliorer le débit et la qualité de lecture des vidéos.

• Enfin, la durée de vie de ce type d'appareils est typiquement de deux ans après quoi ils sont remplacés par une nouvelle génération d'appareils [112]. Il n'est donc pas nécessaire de les équiper d'écrans à fabrication onéreuse et atteignant de très longues durées de vie. Les écrans organiques sont tout particulièrement indiqués du fait de leur fabrication économique, leur durée de vie plus limitée actuellement ne posant pas de problème dans ce type d'applications.

Il existe cependant déjà des produits commerciaux équipés d'écrans à base de polymères :



Un téléphone portable Philips, un rasoir électrique Philips également ou un lecteur MP3 lancé par Delta Electronics. D'autres produits sont encore à l'état de prototypes et ont pour but de présenter les possibilités qu'offrent les écrans à base de polymères conjugués :

- Seiko Epson a par exemple développé un écran couleur de 40 pouces de Diagonale :



- Cambridge Display Technology a fabriqué un appareil multifonction (appareil Photographique, caméra et lecteur MP3) doté d'un écran polymère à 3,2 millions de pixels.



- D'autres applications sont possibles pour les polymères électroluminescents. Il deviendra peut être possible de réaliser des écrans souples et déformables, en utilisant par exemple une feuille en polyéthylène téréphtalate (PET) comme substrat [113]. Dans cette optique, une équipe québécoise a récemment démontré l'utilisation de feuilles de nanotubes de carbone comme électrodes souples dans une diode organique électroluminescente [114].

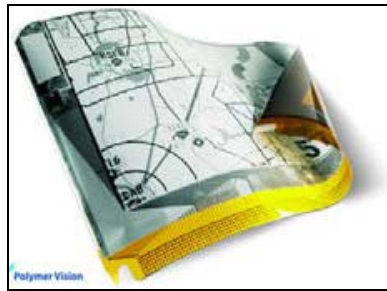


Figure 1.14: Ecran enroulable détaché de son électronique de commande.

Ces industriels ont fabriqué aussi de petits écrans couleur. En 2003, Kodak a commercialisé le premier appareil photo numérique utilisant un écran couleur OLED. Samsung a annoncé en juin 2004 la commercialisation de téléphones mobiles à écran OLED. Le marché des OLED est en développement et devient de plus en plus important.

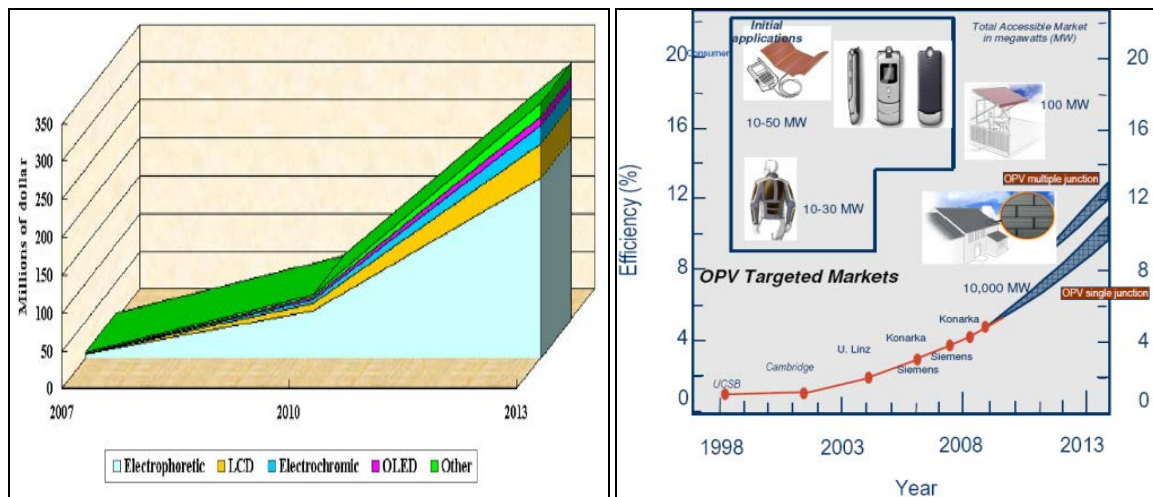


Figure 1.15: Marché des dispositifs d'affichage entre 2007-2013[115].

La principale faiblesse actuelle des écrans organiques demeure leur durée de vie limitée, principalement pour la couleur bleue. Pour le vert et le rouge des durées de vie de plusieurs dizaines de milliers d'heures sont atteintes, leurs performances sont donc au niveau des standards commerciaux. Il n'en est en revanche pas de même pour le bleu qui en plus d'une faible durée de vie est également soumis à des problèmes de stabilité de la longueur d'onde d'émission.

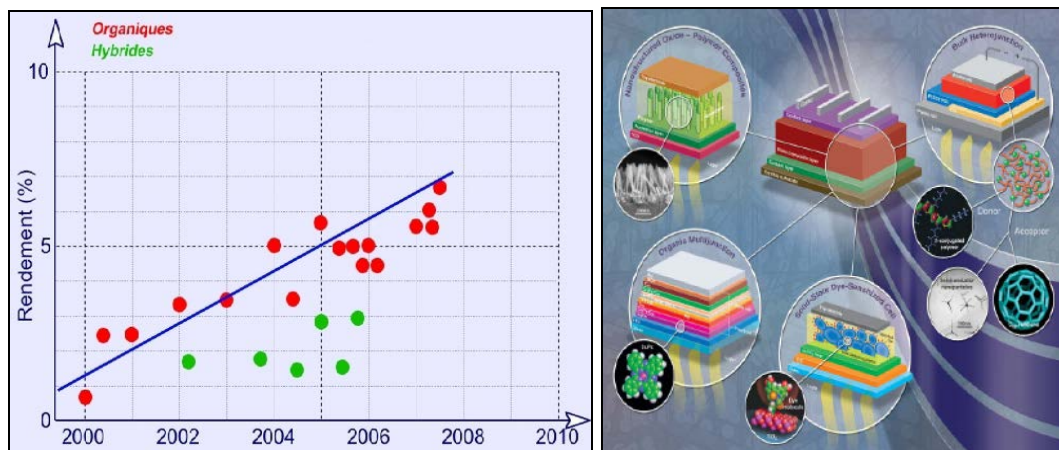
Plusieurs facteurs ont été identifiés comme responsables de cette durée de vie insuffisante. Tout d'abord une sensibilité des polymères conjugués à l'oxygène et à l'humidité. Pour plusieurs polymères, le phénomène de photooxydation crée des groupements carbonyles sur la chaîne polymère affectant les propriétés de luminescence. Afin de préserver le plus longtemps possible les propriétés initiales des polymères il est donc indispensable d'encapsuler les dispositifs sous vide afin de les isoler de l'air ambiant.

Pour en revenir aux performances actuelles des dispositifs organiques, on peut comparer les durées de vie actuelles des écrans OLED avec celles des écrans LCD ou plasmas. Les écrans LCD ont des durées de vie d'environ 60000 heures, les écrans plasmas 30000 heures et les écrans

OLED environ 10000 heures. Cette durée de vie est suffisante pour être incorporée dans des appareils à plus faible durée de vie, en particulier les téléphones portables qui par leur mode d'utilisation et le développement très rapide de nouvelles générations d'appareils sont en moyenne renouvelés tous les deux ans.

### b. Cellule photovoltaïque organique

L'effet photovoltaïque est l'inverse du principe des diodes électroluminescentes, c'est la conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les semi-conducteurs organiques sont intégrés dans les cellules solaires comme des composants actifs pour la génération d'un photocourant; ce sont des polymères conjugués ou des petites molécules. Différentes technologies dans la filière des cellules photovoltaïques organiques sont actuellement en cours de développement. Ces matériaux peuvent être déposés sur des grandes surfaces, rigides ou flexibles, par des techniques de dépôt simples et peu coûteuses. Les cellules photovoltaïques organiques acquièrent une importante place et les efforts pour améliorer leurs performances sont importants. Un accroissement régulier du rendement de conversion des cellules à base de matériaux organiques est mis en évidence sur la figure 1.16 [116].



*Figure 1.16: Evolution chronologique du rendement des cellules photovoltaïques organiques.*

Le domaine du photovoltaïque à base de polymères conjugués connaît un grand essor grâce à leurs propriétés intrinsèques telles que la facilité de mise en œuvre, la légèreté, la plasticité, les bas coûts et les propriétés électriques inhérentes à leur structure conjuguée [117].



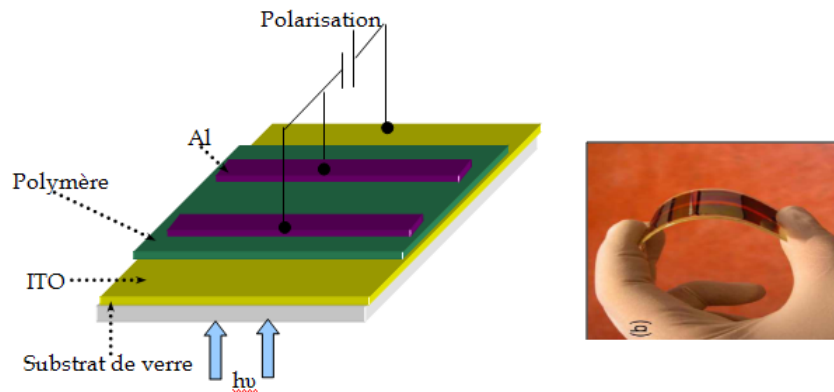


Figure 1.17: Architecture d'une cellule photovoltaïque organique monocouche.

Dans une cellule photovoltaïque monocouche, le polymère est déposé entre deux électrodes métalliques (figure 1.17). Son fonctionnement consiste en l'absorption des photons solaires incidents et à la génération des excitons dans le polymère. Il y a ensuite diffusion et dissociation des excitons accompagnés du transport et de la collection des charges aux électrodes.

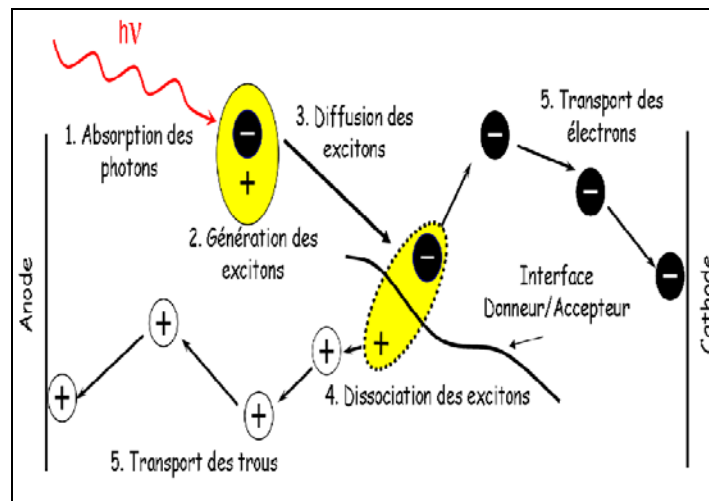


Figure 1.18: Les 5 étapes de la conversion photovoltaïque dans les semiconducteurs organiques.

Les cellules photovoltaïques assurent la conversion des photons incidents en énergie électrique. Cette conversion passe par un ensemble de processus physiques illustrés dans la figure 1.18:

- Absorption des photons par la couche photoactive ;
- Génération des excitons ;
- Diffusion des excitons jusqu'à une jonction donneur/accepteur ;
- Dissociation des excitons en charges libres (électrons et trous) ;
- Transport de charges libres et leur collecte aux électrodes.

## 2.6. Apport de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans l'étude des polymères

### a. Généralités sur la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est désormais devenue un outil standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique, complétant ainsi les connaissances expérimentales par des simulations numériques basées sur la mécanique quantique. La DFT fut développée par les approches développées par Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. L'énergie totale en DFT est exprimée en termes dépendant de la densité électronique plutôt qu'en termes de fonctions d'onde.

$$E_{\text{système}} = E(\rho, r)$$

La densité électronique  $\rho(r)$  d'un système est définie par le nombre d'électrons par unité de volume. Il est commode de considérer la méthode DFT comme une classe à part dans les méthodes numériques de chimie quantique. Le principe de la méthode DFT est donc de considérer un système de référence composé d'électrons sans interaction en mouvement dans un potentiel externe commun, dit potentiel de Kohn-Sham ( $V_{\text{KS}}$ ). Ce potentiel est défini de telle manière que la densité électronique du système est la plus proche possible de celle du système réel.

La DFT se distingue des méthodes ab-initio décrites précédemment car elle s'appuie sur la densité électronique  $\rho(r)$ , et non sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Cette approche est basée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [118]. Le premier stipule que l'énergie totale d'un système dans son état fondamental ne dépend que de sa densité électronique  $\rho(r)$ . L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique. Le second théorème est l'analogue du principe variationnel appliqué à la densité.

Kohn et Sham [119] ont proposé ensuite une méthode pour obtenir la densité et l'énergie d'un système. Pour un potentiel externe  $v(r)$  donné, la fonctionnelle énergie électronique de l'état fondamental d'un système s'écrit comme la somme de plusieurs termes :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)v(r)dr + V_{cc}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (1)$$

Où  $T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons sans interaction, possédant la même densité  $\rho(r)$  que le système réel. Les deux termes suivants caractérisent respectivement l'énergie d'attraction noyaux-électrons et l'énergie de répulsion biélectronique. Le dernier terme  $E_{xc}[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange-corrélation. Il contient les contributions d'échange et de corrélation ainsi que la différence entre  $T[\rho(r)]$  et l'énergie cinétique réelle du système d'électrons en interaction.

En considérant que  $E[\rho(r)]$  doit être stationnaire lors d'une légère variation de la densité électronique, et qu'elle doit être soumise à la condition de normalisation, le principe variationnel conduit alors à des équations auto-cohérentes analogues aux équations de Hartree-Fock. La précision de la méthode réside donc dans le choix des fonctionnelles  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Deux principaux types de fonctionnelles existent:

- **Les fonctionnelles locales (LDA)** dépendent uniquement de la densité électronique en chaque point du système et négligent toute influence de l'inhomogénéité du système. Cette approximation est correcte lorsque la densité varie suffisamment lentement. Ces fonctionnelles ne sont pas utilisées à présent de façon régulière.

- **Les fonctionnelles à correction de gradient (GGA)** qui introduisent dans leur expression le gradient de la densité permettant de tenir compte de l'inhomogénéité de la distribution électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont : B88 (Becke) [120], PW91 (Perdew-Wang) [121], P86 (Perdew) [122] et LYP (Lee-Yang-Parr) [123].

L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes ab-initio traditionnelles. Très souvent, la qualité d'un calcul B3LYP se situe au niveau de ceux obtenus au niveau MP2 (Moller Pellest 2), voir même MP4, mais aucune règle générale n'est connue. Néanmoins, elles restent des méthodes très attractives en raison de leur très bon rapport précision/rapidité.

- **Autre méthode non DFT utilisée au cours de cette thèse: Les méthodes semi-empiriques**

Les méthodes dites semi-empiriques reposent principalement sur le fait qu'une partie des calculs nécessaires aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales. L'hamiltonien est paramétré par comparaison avec des composés référence. Les méthodes semi-empiriques considèrent uniquement de manière explicite les électrons de valence (approximation du « frozen core »). Cette approximation est basée sur le fait que les électrons impliqués dans la liaison chimique sont ceux de valence, ceci va permettre de diminuer la complexité du problème à traiter en réduisant considérablement le calcul. On retiendra surtout: la méthode AM1 (Austin Model 1) par le groupe de Dewar [124] et aussi la méthode PM3 (troisième paramétrisation de MNDO) par Stewart [125] qui sont les plus utilisées actuellement. Les calculs de type semiempirique, AM1 ou PM3, permettent aujourd'hui la description quantique de très gros systèmes moléculaires, particulièrement lorsqu'ils sont menés dans une approche de type QM/MM ou à « croissance linéaire ».

### **b. Apport de la DFT dans la caractérisation des polymères conjugués**

La chimie quantique permet d'étudier des phénomènes au moyen de calculs sur des ordinateurs plutôt qu'en étudiant des réactions et des composés de manière expérimentale. Ceci est d'un grand intérêt pour la détermination de mécanismes réactionnels puisque la chimie quantique peut alors être utilisée pour modéliser des intermédiaires à faible durée de vie ou même des états de transition. Ainsi, la chimie quantique fournit des informations sur des molécules qu'il est difficile et parfois impossible d'étudier expérimentalement. La théorie, par l'intermédiaire de la DFT permet de pallier les manques expérimentaux (géométrie moléculaire, paramètres structuraux, chemin de polymérisation et structure électronique ...). Cependant, il est parfois difficile de déterminer la structure exacte ou encore l'enchaînement des monomères le long de la chaîne du polymère surtout quand s'il s'agit d'un copolymère ou d'un composite organique synthétisé par voie chimique. L'étude théorique (ab-initio et DFT) a fait l'objet d'une attention soutenue. Elle a montré l'importance de la prise en compte des effets de corrélation électronique. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes. Ces méthodes sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses et même irréalisables aux laboratoires. Les calculs se font par les théories de la chimie quantique à base de la DFT. Actuellement, elle est utilisée pour le calcul de la structure électronique des solides. En effet, l'apport de la chimie quantique est crucial dans la mesure où cette méthodologie permet de modéliser les géométries d'équilibre et de préciser le rôle des interactions intra- et inter-moléculaires. Les études ab-initio menées sur l'ensemble des matériaux existants ont donné des résultats fiables en les comparant avec les analyses expérimentales. Parmi ces méthodes ab-initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes les plus précises. En effet, ces techniques de modélisation moléculaire ont désormais acquis une fiabilité non négligeable dans la conception et le "design" des matériaux à haute spécificité.

### **c. codes et procédures de calculs**

La modélisation d'une molécule implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule, celle-ci est suivie de l'application d'une méthode théorique, comme la mécanique quantique ou dynamique moléculaire, pour évaluer les propriétés physiques de la molécule. L'étude théorique qui fera l'objet de ce travail est basée sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués à l'aide du programme GAUSSIAN 09 implanté dans le centre de calculs des Pays de la Loire à Nantes. La procédure a été organisée comme suit :

Une première simulation a été établie dans le but d'équilibrer le système où les structures sont entièrement optimisées en adoptant la base 6-31G(d). Cette base est testée et semble être la plus fiable dans notre cas [126-130]. En parallèle, nous avons effectué les mêmes calculs en utilisant le fonctionnel hybride des trois paramètres du Becke B3 avec la corrélation non locale de Lee-Yang-Parr, LYP, appelée méthode B3LYP. Cette méthode est employée avec la même base 6-31G(d). Dans cette base, les orbitales d ont été ajoutés aux atomes autres que l'hydrogène, comme le carbone et l'oxygène. De plus, les calculs des fréquences vibrationnelles et des constantes de force qui en dérivent ont été effectués en utilisant le programme MOPAC 2000 [131]. Les énergies de l'état fondamental ainsi qu'à l'état excité et les forces d'oscillateur ont été alors étudiés en utilisant les méthodes (CIS, TD-DFT et ZINDO/6-31G(d)) appliquées aux géométries parfaitement optimisées pour le copolymère PVK-PPV. Les résultats permettent, grâce à ce formalisme, d'examiner les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap HOMO-LUMO et le maximum d'absorption et d'émission ( $\lambda_{\max}$ ).

### c.1. Etude conformationnelle et optimisation totale de la structure

Les molécules peuvent adopter de nombreuses conformations dont certaines correspondent à l'interaction avec un site actif, à l'empilement cristallin ou au comportement en solution. La stabilité relative de ces conformations peut être évaluée par le calcul de l'énergie potentielle qui leur est associée. Plusieurs méthodes de calcul de l'énergie sont mises en oeuvre, elles sont généralement couplées à des méthodes de recherche de conformations et d'algorithme permettant de calculer les minima de la fonction d'énergie. En effet, l'analyse conformationnelle est une méthode qui permet de calculer l'énergie relative associée à la conformation d'une molécule. Son but est donc de trouver le plus de minima possible, et de calculer la population de Boltzmann. Cette dernière nous renseigne sur la population des niveaux occupés à une température donnée.

L'énergie potentielle d'un système est une fonction complexe et multidimensionnelle des coordonnées des atomes qui le composent. La manière dont cette énergie varie en fonction de ces coordonnées est appelée surface d'énergie potentielle (SEP). Dans la majorité des cas, on s'intéresse plus particulièrement aux états les plus stables du système, c'est à dire à ceux qui possèdent une énergie potentielle minimale.

L'optimisation totale des structures géométriques des composés sous étude revient à utiliser des méthodes de minimisation qui sont basées sur le calcul des dérivées de la fonction d'énergie et utilisent des processus itératifs : à partir de l'énergie potentielle et du gradient, calculés par un

jeu de coordonnées, ces algorithmes génèrent un nouveau jeu de coordonnées correspondant à une énergie potentielle plus basse.

### c.2. Choix de la base d'orbitales atomiques

Le choix de la base d'orbitales atomiques utilisée pour le développement des orbitales moléculaires se révèle aussi important que le choix de la méthode. Théoriquement, le développement des orbitales atomiques sur une base infinie conduirait au résultat le plus précis pour une méthode donnée. Dans la pratique, seul un développement fini est envisageable. Il existe un certain nombre de bases gaussiennes possibles dont la plus simple est la base STO-3G, appelée base minimale, et les autres, telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G [132-136]. Pour une grande flexibilité, on peut rajouter des fractions de polarisation (d, p) à ces bases.

### c.3. Etude des structures électroniques

Pour obtenir les états électroniques d'une molécule il est nécessaire de tenir compte explicitement des degrés de liberté électroniques. En effet, les transitions électroniques mettent en jeu une réorganisation du nuage électronique de la molécule. Trois types de méthodes ont été utilisées dans ce travail: des calculs de type interaction de configurations CIS, des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps, TD-DFT et des calculs de type ZINDO.

#### . Méthode CIS : (CIS : configuration interaction singles)

Les calculs avec interaction de configurations consistent à chercher la fonction d'onde sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater, construit sur la base des orbitales moléculaires(OM),  $\chi_i$  fonctions propres de l'opérateur de Fock. C'est une extension des calculs de type Hartree-Fock, qui permet d'améliorer la qualité de la fonction d'onde et de l'énergie, en minimisant l'énergie de corrélation. Cette méthode peut être mise à profit pour déterminer les états électroniques excités et calculer l'énergie des transitions électroniques. Elle consiste à réaliser une interaction de configurations en cherchant la fonction d'onde totale,  $\Phi$ , sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater comprenant celui de l'état fondamental  $\Psi^{(0)}$  et des déterminants correspondant à des configurations électroniques excités. Dans la méthode CIS (Configuration Interaction Single) seul les déterminants  $\Psi^{(1)}$  correspondant à des configurations électroniques mono-excités sont pris en compte :

$$\phi = C^{(0)}\Psi^{(0)} + \sum_i C_i^{(1)}\psi_i^{(1)} \text{ avec } \psi = |\chi_1 \dots \chi_N|$$

Il n'existe aucun couplage entre le déterminant  $\Psi^{(0)}$  et les déterminants  $\Psi^{(1)}$ , car ils ne diffèrent

que d'une orbitale. Les fonctions propres de l'hamiltonien du système sont donc le déterminant  $\Psi(0)$  et des combinaisons linéaires de déterminants mono-excités. La diagonalisation de l'hamiltonien donne donc les énergies des premiers niveaux excités ainsi que l'analyse de la transition électronique de l'état fondamental vers un état excité sous la forme d'une combinaison de transitions mono-électroniques d'OM occupées vers des OM vacantes. En précisant l'état électronique excité étudié, il est possible d'optimiser la géométrie de la molécule pour minimiser l'énergie de l'état excité en question.

. **Méthode TD-DFT** : (fonctionnelle de la densité dépendante du temps TDDFT)

C'est une méthode fortement efficace pour la mise en oeuvre des propriétés de l'état excité des systèmes moléculaires telles que, les énergies d'excitation, les forces d'oscillation et les géométries des états excités. Elle a été utilisée avec succès pour étudier les spectres d'absorption et d'émission en raison de son exactitude et applicabilité élevée des structures relativement de grandes tailles [137]. L'énergie est calculée à l'aide d'une fonctionnelle de la densité électronique qui prend en compte les énergies d'échange et de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps, TD-DFT, permet de déterminer l'énergie d'une transition électronique et la combinaison de transitions mono-électroniques d'OM occupées vers des OM vacantes qui la compose. Cependant, elle est utile pour la description des états fondamentaux avec les faibles bases (B3LYP et PBE).

. **Méthode ZINDO**: (Zerner's Intermediate Neglect to Differential Overlap)

Cette méthode a été très appréciée pour prévoir les propriétés des états excités d'une grande variété de composés organiques et organométalliques. Le nom ZINDO est devenu synonyme avec l'INDO1/s depuis que la méthode a été appliquée la première fois dans le programme de ZINDO développé par le groupe de Zerner [138-139]. Cette méthode peut être employée pour les calculs de nombreux paramètres à savoir les énergies totales des molécules, les énergies et les coefficients orbitaux moléculaires, les potentiels d'ionisation, les polarisabilités moléculaires et les spectres d'UV/visible. Les paramètres spectroscopiques dans ZINDO et les approximations utilisées dans la méthode électronique de structure (INDO) nous permettent de définir un niveau relativement grand de CI. Par conséquent, cette méthode produit des spectres tout à fait précis d'UV/visible. D'une manière générale, l'exactitude de ces résultats augmente avec la taille du système étudié. Le modèle électronique de structure de ZINDO n'a pas des fonctions diffuses; par conséquent, les états excités principalement à caractère de Rydberg ne sont pas reproduits bien ZINDO donne les meilleurs résultats pour les états excités qui sont environ inférieurs à 2 eV dans l'énergie que le premier potentiel d'ionisation [140]. Dans le présent travail, la méthode

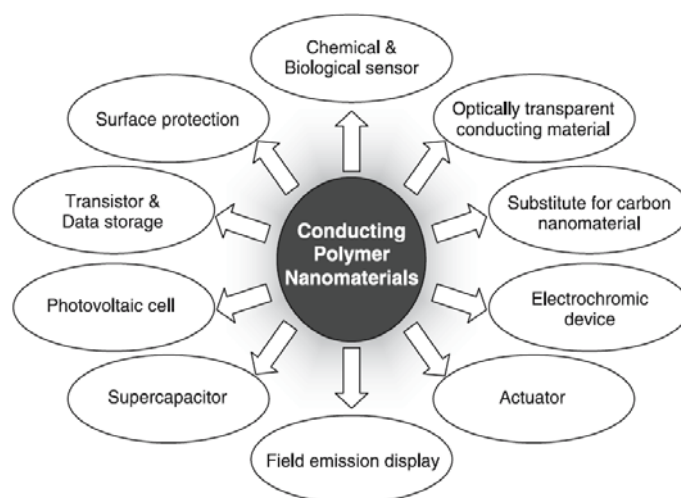
ZINDO se démarque par une grande fiabilité par rapport aux autres méthodes par comparaison aux résultats expérimentaux.

#### c.4. Programmes et logiciels de calcul

Les structures de copolymères étudiés dans ce travail sont élaborées à partir de données expérimentales. Pour passer du modèle initial au modèle final, il faut franchir plusieurs étapes d'optimisation faisant appel à différentes techniques de calcul de mécanique moléculaire et/ou de dynamique moléculaire. Ces techniques reposent sur l'emploi de différents logiciels permettant de faire des calculs d'énergie, des optimisations, des simulations de mouvements moléculaires, etc... à l'aide d'ordinateurs puissants. Les logiciels de modélisation proprement dits tels que CHEM3D, GAUSSIAN03, MOPAC2009 etc... sont donc interfacés avec des programmes tels que WinMOPAC, GaussView, CS ChemDraw Pro (Chemical Structure Drawing Standard), Babelwin etc...

### 3. Méthodes de nanostructuration utilisées dans cette thèse

Un état de l'art sur les différentes techniques permettant de créer des nanostructures (nanofils, nanosphères, nanofibres,...) et des nanocomposites (figure 1.19) à base de polymère conjugué ainsi que les propriétés qui découlent de cette mise en forme est exposé dans cette partie.



*Figure 1.19: Domaines d'application des nanomatériaux de polymères conjugués [141].*

Celle-ci est arbitrairement découpée en trois sous-parties, une première sur les nanocomposites; une deuxième sur les différentes nanostructures 1D et 0D. Un état de l'art ciblé sur les nanomatériaux. Un nanocomposite est constitué de nano-objets (2D, 1D, 0D) incorporés par dispersion ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou améliorer les propriétés physiques de celle-ci. Ces nanocomposites, qui mélangent plusieurs composants permettent d'associer les propriétés de chacun.



Nous nous focaliserons dans cette partie sur les nanotubes de carbone (NTC), nanofils qui seront utilisés par la suite dans notre étude, et sur leur composite à matrice polymérique.

### 3.1. Les nanocomposites à base de nanotubes de carbone

#### a. Les nanotubes de carbone

En 1991, S. Iijima découvre, lors d'une observation en microscopie électronique à transmission, un sous-produit de synthèse des fullerènes qui se présente comme un dépôt noirâtre dur et filamenteux qu'il a identifié comme des objets tubulaires fermés en leurs extrémités et constitués de carbone cristallisé [142-143]. Il remarque la superposition de « plans » de graphite qu'il assimile à des tubes de carbone concentriques de quelques nanomètres de diamètre. Ces structures particulières de diamètre nanométrique, seront nommées plus tard nanotubes de carbone.

Un nanotube de carbone est composé d'un ou plusieurs feuillets de graphène (plan graphitique dans lequel les atomes de carbone sont organisés selon un réseau hexagonal à l'image d'un nid d'abeille) enroulés, suivant un rayon de courbure nanométrique, de façon à former une structure cylindrique. L'angle d'enroulement du feuillet de graphène, appelé hélicité ( $\theta$ ), fixe la structure des nanotubes. Cet angle varie de 0 à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories appelés : « armchair », « zig-zag » et « chirale »

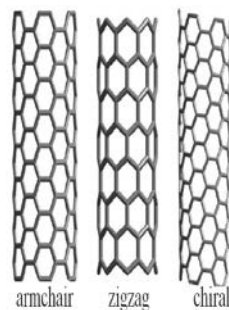


Figure I.20: Les trois formes des nanotubes de carbone mono-feuillet

Il existe deux grandes familles de nanotubes de carbone : les CNT à paroi simple ("single-wall carbon nanotube – SWCNT ") et à parois multiples ("multi-wall carbon nanotube -MWCNT ")

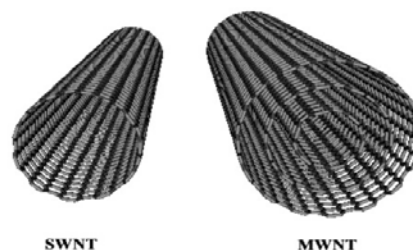
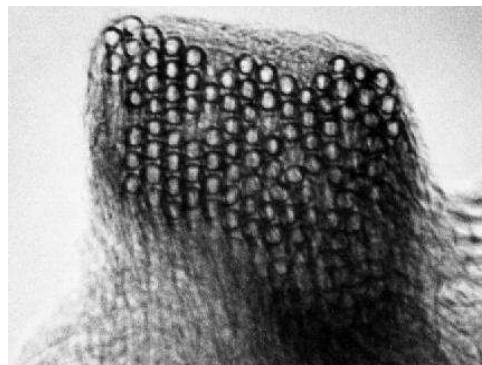


Figure 1.21: à gauche : nanotube de carbone mono-paroi ou SWCNT, à droite nanotube de carbone multi-parois ou MWCNT.

Les nanotubes de carbone monofeuillets ou encore mono-paroi ou monocouche (*single-wall carbon nanotubes* - SWCNT) sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et qui peut être fermé à ses extrémités par une demi-molécule de fullerène (extrémités coniques, polygonales ou sphériques). Les nanotubes de carbones mono-feuillets se regroupent lors de leur synthèse sous forme de fagot aussi appelés faisceaux, constitués d'une vingtaine à une centaine de nanotubes et adoptent un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Les distances inter-tubes sont de 3,2 Å. Ainsi, l'observation des nanotubes SWCNTs isolés n'est pas évidente et des protocoles de séparation et de dispersion doivent être envisagés afin d'isoler ces structures.



**Figure 1.22: Image TEM du Fagot de nanotube de carbone**

Les nanotubes de carbone multifeuillets ou MWCNTs (MultiWall Carbon NanoTubes) : ils sont formés de tubes concentrés imbriqués les uns dans les autres (figure 1.21 à droite). Leur nombre de feuillets et leur diamètre sont très variables. La distance intertubes est de 3,44 Å, distance proche de la distance entre plans de graphite qui est de 3,35 Å. Le nombre de feuillets varie entre 2 et 50. Les nanotubes de carbone multifeuillets à deux parois, les DWCNTs (Double Wall Carbon NanoTubes) sont particulièrement étudiés dans la mesure où ils sont les plus petits des MWCNTs et qu'ils possèdent ainsi la structure électronique la plus simple des MWCNTs.

### **b. Préparation des nanocomposites**

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec les polymères se fait de deux façons différentes. La première consiste à mélanger le polymère avec les NTCs déjà dispersés de préférence dans le même solvant [144]. La deuxième méthode consiste par contre en réaction de polymérisation chimique du monomère en présence des nanotubes de carbone où le greffage et la polymérisation se font en même temps [146], ou par voie électrochimique en présence des nanotubes de carbone [147].

Dans tous les cas, les NTCs doivent être bien dispersés par des voies énergétiques et le composite obtenu doit être traité par des ondes ultrason.

Récemment, l'usage des nanotubes de carbone monofeuillet dans les nanocomposites avec le PVK a attiré une attention particulière [145, 148-151] grâce à leur performance optique et leur photoconductivité intéressante [152] qui sont beaucoup plus avantageuses que celles du polymère

seul. Les méthodes les plus utilisées pour la préparation de ces composites sont la polymérisation chimique des monomères en présence des nanoparticules de carbone [153] ou le mélange direct du polymère avec les nanotubes de carbone [145].

### c. Greffage du polymère sur les NTCs

La liaison par covalence du polymère avec les NTCs peut augmenter sa rigidité et par suite améliorer les propriétés mécaniques et électriques du composite final [154]. Via la synthèse électrochimique, les interactions entre le PVK et les nanotubes de carbone sont décrites par un mécanisme multi-étape (figure 1.23). Ce dernier est illustré par la perturbation de la vibration benzène des NTCs et des groupements vinylidènes du PVK, qui est le résultat des effets stériques issus de la fonctionnalisation du polymère, ainsi que l'existence des sites de défaut dans la structure du PVK. Ceci provoque la formation d'un complexe de transfert de charge (CTC) provenant d'un cation radical du PVK et un anion radical des nanotubes de carbone [148]. Durant la première étape chimique le PVK s'attache aux NTCs à travers la formation d'un cyclopropane. Durant la deuxième étape électrochimique un transfert d'électron permet la formation d'un radical sur les NTCs [155]. Le radical ainsi formé permet la propagation de la réaction de polymérisation.

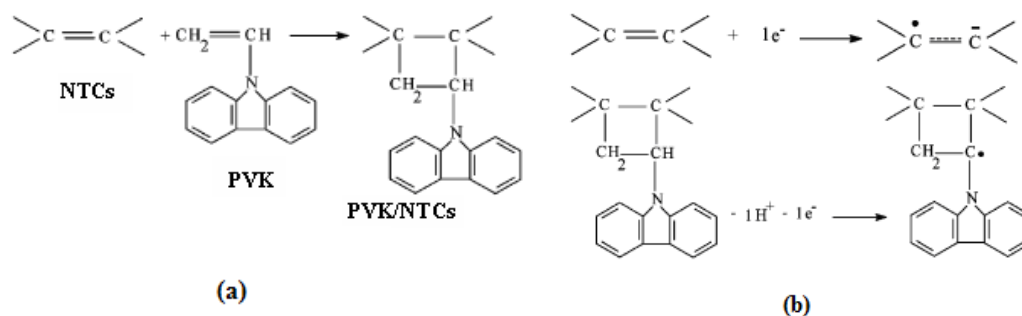


Figure 1.23: Mécanisme de greffage du PVK aux nanotubes de carbone : (a) étape chimique et (b) étape électrochimique.

Cette procédure est basée sur l'attachement des molécules du polymère déjà fonctionnalisées aux groupes fonctionnels sur la surface du nanotube par différentes réactions chimiques [156]. Toutefois, la liaison des chaînes polymériques empêche la diffusion des macromolécules à la surface menant à une faible densité de greffage. Ainsi, seuls les polymères contenant des groupes fonctionnels réactifs peuvent être utilisés [145].

Le processus de greffage nécessite la préparation d'un précurseur, obtenu en solution en présence d'un élément chimique (initiateur qui permet la propagation de la réaction). Le composite à base de PVK a été préparé par cette méthode [150] (figure 1.24).

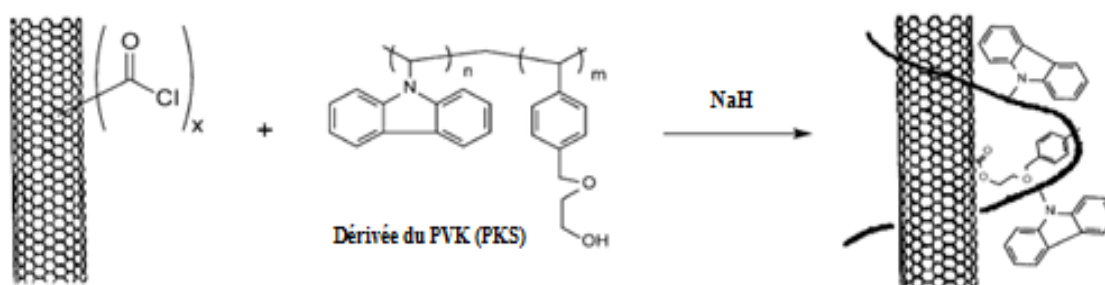


Figure 1.24: Greffage du polymère sur les nanotubes de carbone.

La fonctionnalisation non covalente implique une liaison physique entre le nanotube et la molécule greffée. Cette liaison est plus faible qu'une liaison chimique puisqu'elle repose sur des interactions de type Van der Waals. Il s'agit d'un recouvrement des orbitales  $p$  des électrons des deux systèmes. Les bons candidats pour le " $\pi$ -stacking" sont des molécules riches en électrons  $\pi$  qui vont interagir avec ceux du nanotube.

La faible interaction entre la molécule et le nanotube peut être un désavantage. Une séparation de phase peut intervenir et rendre ainsi le composé peu stable. En revanche, les faibles interactions mises en jeu ont l'avantage de ne perturber que très légèrement la structure électronique du nanotube. L'avantage principal de cette technique est de conserver la mobilité des électrons et donc les propriétés remarquables de transport que présentent les nanotubes de carbone. De la même manière, la conservation de la structure électronique des nanotubes est cruciale pour la préservation de leurs propriétés de luminescence. Les différentes techniques utilisées sont l'adsorption de tensio-actifs (autrement appelées surfactant), l'enroulement de polymères et le " $\pi$ -stacking" de molécules riches en électrons délocalisés. La fonctionnalisation non covalente est très largement utilisée dans le but de solubiliser le nanotube dans l'eau grâce à un surfactant.

Les travaux de thèse de Florian Massuyeau [157] montrent que le précurseur du PPV paraît être un bon polymère pour la dispersion en solution des SWCNT, quelle que soit la méthode de synthèse, également leur fonctionnalisation et interaction par " $\pi$ -stacking" [157-158] (figure 1.25).

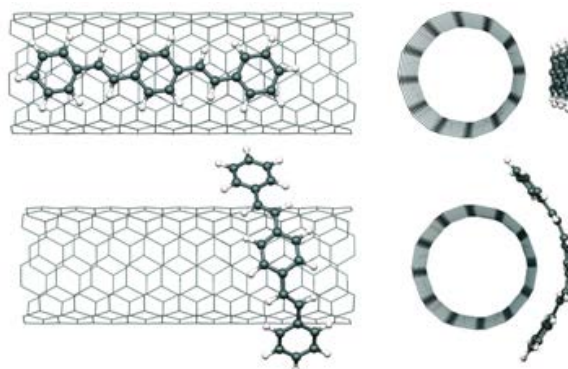


Figure 1.25: Fonctionnalisation entre PPV et le SWNTCs par  $\pi$ -stacking [158].

En effet, une étude de Yang et coll. basée sur des calculs de dynamique moléculaire a montré que les polymères aromatiques qui possèdent un noyau phényle sur leur squelette carboné étaient de très bons candidats pour l'interaction non-covalente par  $\pi$ -stacking avec les SWCNT [159]. Selon leur simulation, ces chaînes sont capables de s'aligner parallèlement à l'axe du nanotube. Ils montrent également en comparant différents polymères (notamment le PmPV et le PPV) que la flexibilité de celui-ci est importante pour augmenter l'interaction intermoléculaire. En effet une étude DFT de Massuyeau et Ewels a montré que les chaînes de PPV s'arrangent parallèlement aux axes des SWCNTs [158].

### 3.2. Nanofils élaborés par méthode « Template »

Les nanoparticules unidimensionnelles possédant un facteur de forme élevé- en particulier les nanofils et nanotubes suscitent l'intérêt des chercheurs, en raison de leurs propriétés physique ou physico-chimiques originales : confinement classique ou quantique et optique. De plus la synthèse à l'échelle nanométrique peut conduire à une cristallisation ou une texturation spécifique de la matière. Les propriétés singulières de ces nouveaux nanomatériaux sont susceptibles de trouver des applications dans des domaines aussi variés que la nanoélectronique, la métrologie, la médecine, le stockage et la conversion de l'énergie, etc...

De nombreuses stratégies de synthèse de nanofils et nanotubes des polymères ont été développées au cours des vingt dernières années. De telles méthodes permettent d'élaborer une grande diversité de nanofils et nanotubes, à faible coût et en grande quantité. Parmi elles, de nombreuses méthodes dites template (« gabarit » ou modèle en français) ont été développées. Elles consistent à utiliser un moule plus au moins rigide à l'échelle nanométrique. Les méthodes template connaissent un grand succès du fait de leur relative simplicité, de la diversité des objets dont elles autorisent la synthèse et de la bonne uniformité dimensionnelle des nanostructures élaborés. Dans cette thèse, seule la synthèse hard template est abordée. Les pores nanométriques d'une membrane poreuse sont utilisés pour confiner un ou plusieurs matériaux et mouler, de la sorte, un objet aux dimensions nanométriques. Chaque nanopore constitue ainsi un nano-réacteur dans lequel est formée une nanostructure par dépôt de matière. Le dépôt du matériau désiré s'effectue par simple remplissage, après réaction chimique ou électrochimique ou encore en phase vapeur. La synthèse se fait simultanément dans un très grand nombre de pores ; typiquement, on parvient à former de  $10^6$  à  $10^{10}$  nanofils ou nanotubes par  $\text{cm}^2$ . Cette partie aborde les principales stratégies de synthèse de nanofils et nanotubes par méthode template. Cette stratégie de synthèse/mise en forme a été exploitée avec succès pour réaliser des nanostructures d'une grande variété de matériaux, en particulier des métaux, magnétiques ou non, et des polymères conjugués [160]. C'est Charles R. Martin [161], qui le premier, a utilisé cette

méthode pour fabriquer des nanofils et nanotubes de polymères conjugués. Plusieurs types de matériaux sont utilisés comme membranes. Les plus communément utilisées pour synthétiser des nanofils ou nanotubes sont les membranes commerciales d'alumine [162] ou de polycarbonate [163] mais on trouve aussi d'autres types de membranes telles que des membranes en silicium poreux, des films de copolymères diblocks, des membranes de polyméthyl-méthacrylate ou encore certaines zéolithes (MCM-41,...), etc.

#### a. Membranes d'alumine

Nous utilisons au laboratoire des membranes nanoporeuses d'alumine: commerciales Whatman® (anodisc 13) ont comme utilisation première l'ultrafiltration. Elles se présentent sous la forme de petits disques rigides de 1,3 cm de diamètre et d'épaisseur environ 60  $\mu\text{m}$ . Les diamètres de pores annoncés sont de 20, 100 et 200 nm pour une densité de pores d'environ  $10^9$  pores/cm<sup>2</sup>. Ce diamètre n'est en fait observé que sur l'une des faces (face utile pour la filtration), le diamètre réel sur l'essentiel de l'épaisseur de membrane étant de 200 nm dans les trois cas (Figure 1.26).

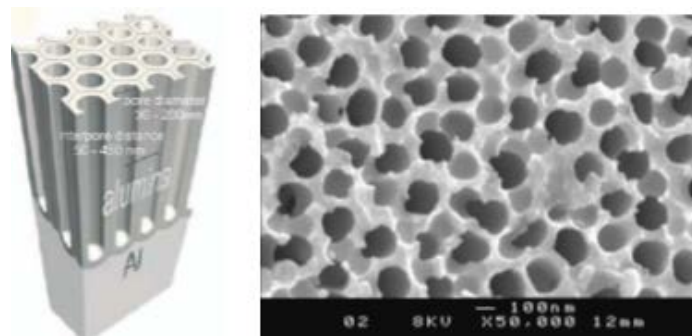
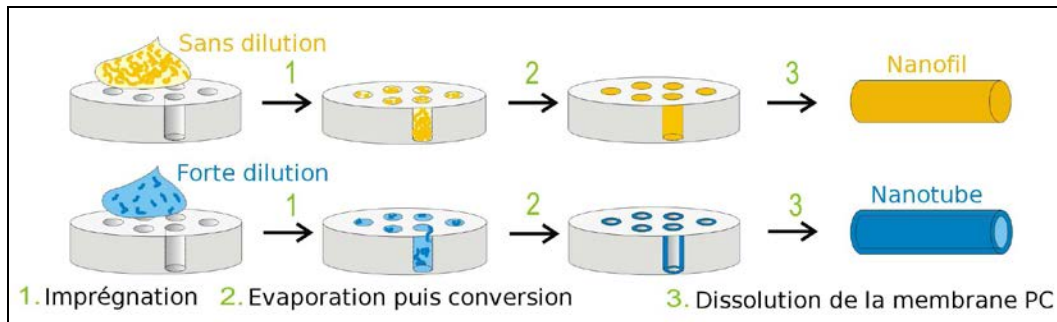


Figure 1.26: Schéma d'un réseau nanoporeux d'alumine (a) [164], image MEB d'une membrane d'alumine nanoporeuse commerciale Whatman « 20nm » (b).

On observe que les pores sont à peu près cylindriques sur la quasi-totalité de l'épaisseur avec un diamètre de 200 nm mais se ramifient sur une longueur de 0,6  $\mu\text{m}$  en pores d'environ 80 nm avant de se diviser encore en pores d'environ 20 nm à l'extrémité de la membrane. Cette géométrie de membrane est obtenue par l'application de deux valeurs successives de potentiel d'oxydation inférieures à celles utilisées pour obtenir des pores de diamètre 200 nm. Les conditions de synthèse engendrent par ailleurs la présence d'une couche d'hydroxyde d'aluminium en surface des pores qui contribue à la grande mouillabilité de ces membranes [165].

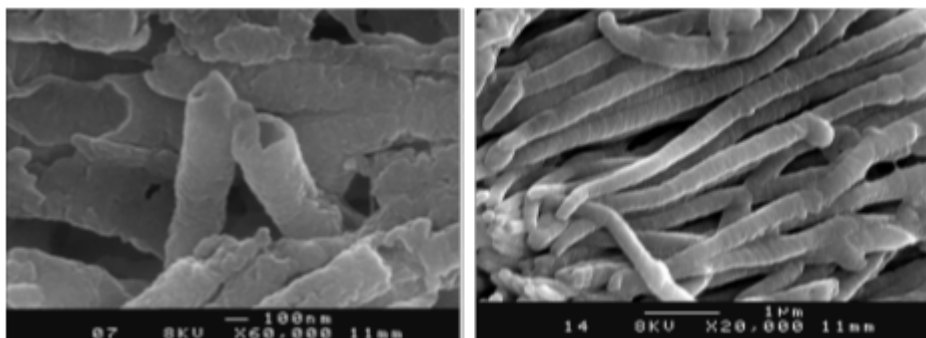
Cette méthode de remplissage, assez récente et qui sera utilisée durant cette étude consiste à mouiller une membrane poreuse avec une solution contenant le polymère ou avec un polymère à l'état liquide. Cette méthode a été développée par Steinhart pour des polymères non conjugués [166-167]. Elle est la plus douce des méthodes utilisant un template (un moule). Il y a solidification à l'intérieur des pores. Le polymère diffuse à l'intérieur des pores sous l'action

principale des forces de capillarité. Cette technique a été employée pour élaborer des nanofils de polymères (polystyrène PS, polyfluorure de vinylidène PVDF, polyfluorène PFO) par injection du polymère à sa température de transition vitreuse ou proche de sa température de cristallisation. Le dépôt par évaporation de solvant a été mis en œuvre avec succès pour élaborer des réseaux de fibres (tubes, fils) (figure 1.27) de polymères conjugués ou non.



*Figure 1.27: Schéma simplifié décrivant la synthèse nanofils/nanotubes des polymères*

Tout polymère soluble peut ainsi être mis en forme, sous réserve d'utiliser un solvant qui n'affecte pas la membrane. Ainsi, des nanofils et nanotubes de PPV (figure 1.28) ont été élaborés par imprégnation d'un polymère précurseur dans le méthanol, suivie de la conversion thermique de ce polymère précurseur [168]. D'autre part l'équipe de M. Steinhart a développé cette méthode pour des polymères non conjugués (polyméthyl-méthacrylate PMMA, polytétra-fluoroéthylène PTFE, ...) et identifié les mécanismes favorisant la formation de nanofils ou de nanotubes qu'il s'agisse de polymères dans leur état fondu ou en solution [169].



*Figure 1.28: Nanotubes et nanofils de PPV synthétisés observés au MEB [168].*

### b. Applications des nanofils

Les nanofils et nanotubes de polymère conjugué présentent des comportements électriques, électrochimiques, optiques et photoniques originaux comparativement à ceux des films ou des poudres de ces mêmes matériaux. Pour cela, ils intéressent la nano(opto)électronique organique qui tirerait également profit de leur flexibilité mécanique, leur faible poids et leur coût de production contenu, conséquence d'une mise en œuvre en solution. Ces structures intéressent également les domaines des (bio)capteurs ainsi que du stockage et la conversion de l'énergie.

Il n'en demeure pas moins que les domaines d'applications de ces nanofils ou nanotubes, individuels ou en réseaux, dépassent largement la seule électronique. Leurs caractéristiques en font des systèmes déjà largement étudiés en particulier pour la conversion et le stockage de l'énergie, l'ultra-filtration et le domaine bio-médical.

On retrouve les mêmes domaines d'applications pour les nanofibres que pour les films de polymères conjugués, bien qu'il n'existe pas aujourd'hui d'applications commerciales des nanofibres de polymères conjugués. Ces domaines sont déjà représentés sur la figure 1.19. Au delà des effets liés au confinement, on espère aussi pouvoir tirer profit du rapport surface/volume largement augmenté par rapport au cas de films. Nous détaillons un peu ces perspectives par la suite.

Les nanostructures de polymères conjugués sont d'ores et déjà présentes dans ce domaine sous la forme de multicouches et de nanocomposites. Les performances fortement améliorées ces dernières années proviennent notamment de la nanostructuration des polymères conjugués. Plusieurs stratégies de nanostructuration ont été développées.

Il y a encore très peu de travaux utilisant les nanofils ou nanotubes comme nanocomposants (voir exemples ci-dessous). Mais, l'apport des nanofils ou nanotubes organiques par exemple comme capteurs organiques ou encore comme systèmes multifonctionnels (éventuellement hybrides) relèvent de la nécessité d'aller vers un fort niveau d'intégration évoqué ci-dessus. Concernant les polymères conjugués, un facteur limitant les performances est la faible qualité structurale après préparation par technique de spin-coating. L'amélioration de la structure (supra)moléculaire ayant été démontrée lors de l'élaboration de nanofils de polymères conjugués par méthode template, il s'agit d'une piste à explorer. On peut tout de même signaler la réalisation d'un commutateur optique par Hu et al. à partir d'un nano-pilier de polymère conjugué (dérivé du Poly(p-phénylène éthylène)) de 20 nm de diamètre et 40 nm de long, connecté entre deux électrodes d'or [170]. Sous éclairage, le nano-pilier laisse passer le courant. Le changement de résistance mesuré est ultra-rapide et réversible. Plus récemment, l'équipe de Redmond [171-172] a montré un effet similaire sur un nanofil de poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bithiophène)] (F8T2) de plus grande longueur (20 μm) déposé sur un substrat de verre où des électrodes d'or ont été préalablement lithographiées. Cet effet de commutation est illustré sur la figure 1.29 qui présente les courbes courant-tension....



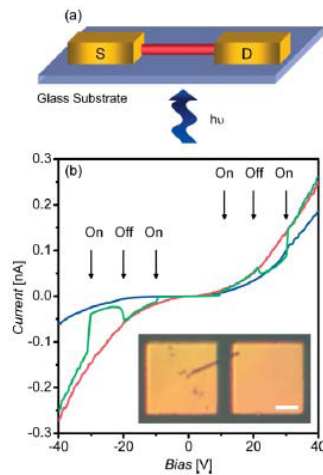


Figure 1.29: (a) schéma du système de photodétection; (b) courbe I-V d'un nanofil de F8T2 en fonction sous éclairage à 405 nm (rouge) et dans l'obscurité (bleue). L'insert présente une image optique du système (échelle : 10 μm) [171]

Egalement le groupe Songhua Chen et al a montré que les nanofils hybrides CdS-PPy qui présentent des performances remarquables et similaires à celle des nanofils CdS. Les mêmes groupes ont synthétisé des nanofils PBPB-CdS par la méthode Template avec des membranes d'alumine de diamètre de pore 300 nm, ce réseau des nanofils a montré de propriétés photoélectriques intéressantes [172].

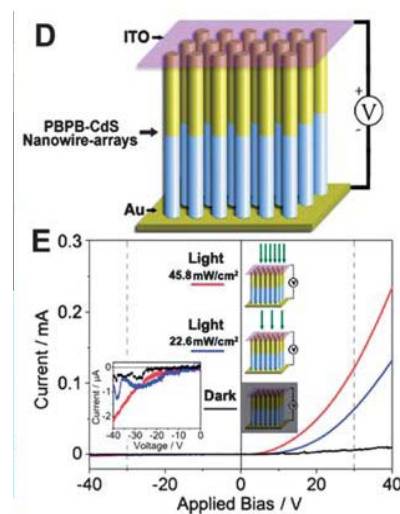


Figure 1.30: Réseau des nanofils PBPB-CdS entre deux électrodes avec les courbes I-V qui lui correspondent sous différents intensités d'éclairage [172].

La nanotechnologie de conversion de la lumière dans les cellules photovoltaïques, est dirigée encore pour l'utilisation des nanofils [173-174]. Jo et Kim et al ont démontré que l'efficacité de conversion énergétique atteint 4.14 % [175] pour un système de type hétérojonction à base des nanofils des P3HT/PCBM. De même Wang et al ont montré que cette efficacité est de l'ordre de 2% [176] pour des nanofils P3HT-PCBM élaborés dans des membranes d'alumine par la méthode Template. Bien que l'efficacité photovoltaïque est faible, les études fondamentales

seront certainement utile pour comprendre le mécanisme de fonctionnement des cellules solaires hybrides organique/inorganiques à l'échelle nanométrique.

Les nanofils sont encore l'objet des nombreuses études pour une exploitation dans les nano-OLED, dans ce contexte les nanofils de PEDOT, PT34bT et de copolymère PEDOT-PT34bT sont testés pour cette application [177-178]. Les nanofils à base de PEDOT-PT34bT ont montré une bonne stabilité et une amélioration de conductivité (figure 1.31).

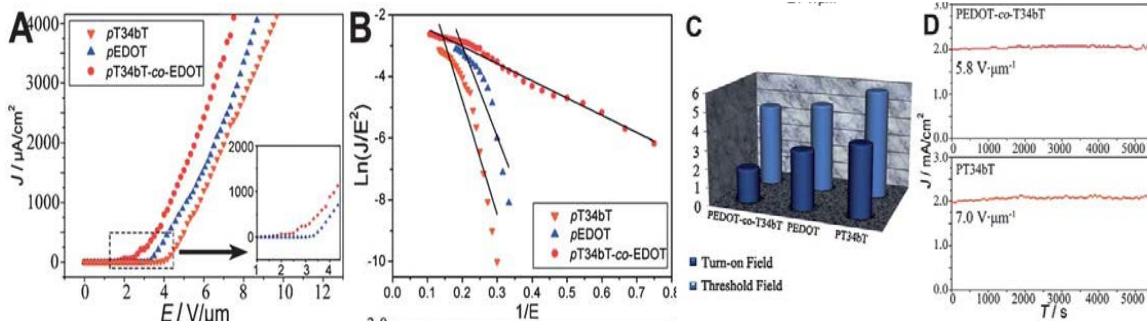


Figure 1.31: (A) Courbes  $J$ - $E$  de nanofils de PEDOT, PT34bT et réseau de nanofils PEDOT-T34bT et (B) spectre de Fowler-Nordheim (F-N) correspondant. (C) Tourner-sur le terrain et champ de seuil du PT34bT, PEDOT et PEDOT-co-T34bT nanofils matrices, et (D) la stabilité d'émission de PEDOT-co-T34bT et PT34bT nanofils tableaux.

## Références bibliographiques

- [1] **L'âge du plastique, Découverte et utilisations.** Christian Marais. Edition L'harmattan ISBN : 2-7475-8037-7 (mai 2005).
- [2] **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. (CH)<sub>x</sub>** H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Journal of Chemical Society, Chemical Communication 16 (1977) 578-580
- [3] **Handbook of Conducting Polymers.** T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, seconded., Marcel Dekker, New York, (1998).
- [4] **Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors.** A. Pron, P. Rannou. Progress in Polymer Science 27 (2002) 135-190.
- [5] **Blue light emitting polymers.** D.Y. Kim, H.N. Cho, C.Y. Kim. Progress in Polymer Science 25 (2000) 1089-1139.
- [6] **Electroluminescent polymers.** Leni Akcelrud. Progress in Polymer Science 28 (2003) 875-962.
- [7] **Organic electroluminescent diodes.** C. W. Tang, S. A. VanSlyke. Applied Physics Letters 51 (1987) 913-915.
- [8] **Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices.** A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes. Chemical Review 109 (2009) 897-1091.
- [9] **Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications.** Y.J. Cheng, S. H. Yang, C. S. Hsu. Chemical Review 109 (2009) 5868-5923.
- [10] **The photovoltaic effect in a poly (p-phenylenevinylene)/perylene heterojunction.** J.J.M. Halls, R.H. Friend. Synthetic Metals 85 (1997) 1307-1308.
- [11] **Polymers for flexible displays: From material selection to device applications.** M. Choi, Y. Kim, C. Ha. Progress in Polymer Science 33 (2008) 581-630.
- [12] **Electrosynthesis and comparative studies on carboxyl-functionalized polythiophene derivatives.** Péter S. Tóth, Csaba Janáky, Zoltán Hiezl, Csaba Visy. Electrochimica Acta 56 (2011) 3447-3453.
- [13] **Conducting Polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline.** N. Gospodinova, L. Terlemezyan. Progress in Polymer Science 23 (1998) 1443-1484
- [14] **Emissive pattern formation by the photoreaction of poly(p-phenylene vinylene).** Yuna Kim, Chijung Yun, Parashuram Jadhav, Jungmok You, Eunyoung Kim. Current Applied Physics 9 (2009) 1088-1092.
- [15] **The dependance of electronic conductivity upon conjugation length for conducting polymers.** R.H. Baughman, L.W. Shacklette. Synthetic Metals 17 (1987) 173-181.
- [16] **Electrical conductivity of halogen doped poly- (N-vinylcarbazole) thin films.** G. Safoula, K. Napo, J.C. Bernede, S. Touihri, K. Alimi. European Polymer Journal 37 (2001) 843-849.
- [17] **Wide Band gap cross-linkable semiconducting polymer LED.** Olga Solomeshch, Young-Jun Yu, Vladislav Medvedev, Alexey Razin, Batya Blumer-Ganon, Yoav Eichen, Jung-Il Jin, Nir Tessler. Synthetic Metals 157 (2007) 841-845.
- [18] **Soliton excitation in polyacetylene.** W. P. Su, J. R. Schriffer and A. J. Heeger. Physical Review B 22 (1980) 2099-2111.
- [19] **Magnetotransport properties of iodine doped helical polyacetylene.** D. S. Suh, T. J. Kim, Y. W. Park, G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, J. S. Brooks. Synthetic Metals 119 (2001) 471-472.
- [20] **Continuum model for solitons in polyacetylene.** H. Tokayama, Y. R. Lin-Liu and Kazumi Maki. Physical Review B 21 (1980) 2388-2393.
- [21] **Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymer; Polarons in polyacetylene and poly(para-phenylene).** J. L. Brédas, R. R. Chance, R. Silbey. Physical Review B 30 (1984) 1023-1030.
- [22] **Highly conducting poly (p-phenylene), polypyrrole and polythiophene chains and ab initio study of the geometry and electronic structure modification upon doping.** J. L. Brédas, B. Thomas, J. G. Fripiat and J. M. André. Physical Review B 29 (1984) 6761-6773.
- [23] **Plastic Lasers semiconducting polymers as a new class of solid-state laser materials.** Maria, A. Diaz, Fumitomo Hide, Benjamin J. Schwartz, Mats, R. A. Andersson, Q. Bing Pei and Alan J. Heeger. Synthetic Metals 84 (1997) 455-462.
- [24] **ESR studies of photo-generated polarons in doped poly (p-phenylene vinylene) PPV.** K. Murota, S. Kuroda, Y. Shimoi, S. Abe, T. Noguchi and T. Ohnishi. Synthetic Metals 84 (1997) 555-556.
- [25] **Electron spin resonance studies of polypyrrole polymers: Evidence for bipolarons.** J. C. Scott, P. P. Fluger, M. T. Krounbi, and G. B. Street. Physical Review B 28 (1983) 2140-2145.
- [26] **Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping.** J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakshi, and G. G. Street. Physical Review B 30 (1984) 1023.
- [27] **Bipolarons in polypyrrole chains.** J. L. Brédas, B. Thomas and J. M. André. Physical Review B 27 (1983) 7827-7830.
- [28] **Vibrational signature of electrochemical p- and n-doping of poly (3,4 ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflexion Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) study.** C. Kavarnström, H. Neugebauer, A. Ivaska, N. S. Sariciftci Journal of Molecular Structure 521 (2000) 271-277.

- [29] **Theoretical Investigation of the Geometric and Optical Properties of Neutral and Charged Oligophenylenes.** E. Zajer, J. Cornil, G. Leising, J. L. Brédas. *Physical Review B* 59 (1999) 7957-7968.
- [30] **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices.** Edited by H. S. Nalwa Volume 8: Conducting polymers; (2001), by Academic Press, Chapitre 1: Synthesis, Electrical and optical properties of conjugated polymers.
- [31] **Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques.** Andrés-Jean Attias. *Technique Ingénieur E* 1862 (2002) 1-20.
- [32] **Polaron and bipolaron transitions in doped poly(p-phenylene vinylene) films.** M.R. Fernandes, J.R. Garcia, M.S. Schultz, F.C. Nart. *Thin Solid Films* 474 (2005) 279-284.
- [33] **Spin dependent reactions of polaron pairs in PPV-based organic diodes.** F.Wang, C.G. Yang, E. Ehrenfreund, Z.V. Vardeny. *Synthetic Metals* 160 (2010) 297-302.
- [34] **Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives.** D. E. Markov, C. Tanase, P. W. M. Blom, and J. Wildeman. *Physical Review B* 72 045217 (2005).
- [35] **Excitation energy migration in highly emissive semiconducting polymers.** E.J.W. List, C. Creely, G. Leising, N. Schulte, A.D. Schluter, U. Scherf, K. Mullen, W. Graupner, *Chemical Physics Letters* 325 (2000) 132-138.
- [36] **T. Forster. Modern quantum chemistry, part 3: action of light and organic molecules.** Academic Press, (1965), New York.
- [37] **Energy migration in conjugated polymers: the role of molecular structure.** A. Rose, J.D. Tovar, S. Yamaguchi, E.E. Nesterov, Z. Zhu, T.M. Swager. *Philosophical Transaction A* 365 (2007) 1589-1606.
- [38] **Exciton, biexcitons and the band gap in poly (p-phenylene vinylene).** Z.G.Yu, R.T.Fu, C.Q.Wu, X.Sun, Kock, and T.Miller. *Physical Review B* 52(7) (1995) 4849-4854.
- [39] **Electroluminescence and optical properties of poly(phenylenevinylene)/J-aggregate composites** I.G. Scheblykin L.S. Lepnev, A.G. Vitukhnovsky, M. Van der Auweraer. *Journal of Luminescence* 94-95 (2001) 461-464.
- [40] **Spin-dependent exciton formation in  $\pi$ -conjugated compounds.** J.S. Wilson, A.S. Dhoot, A.J.A.B. Seeley, M.S. Khan, A. Köhler and R.H. Friend. *Nature* 413 (2001) 828-831.
- [41] **Triplet Formation In Polyfluorene Devices.** A.S. Dhoot, N.C. Greenham. *Advanced Materials* 14 (2002) 1834-1837
- [42] **Formation cross-sections of singlet and triplet excitons in  $\pi$ -conjugated polymers.** M. Wohlgennant, K. Tandon, S. Mazumdar, S. Ramasesha and Z.V. Vardeny. *Nature* 409 (2001) 494-497.
- [43] **Harvesting Singlet and Triplet Energy in Polymer LEDs.** V. Cleave, G. Yahioglu, P. Le Barny, R.H. Friend and N. Tessler. *Advanced Materials* 11 (1999) 285-288.
- [44] **Electroluminescence in conjugated polymers.** R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund and W.R. Salaneck. *Nature* 397 (1999) 121-128.
- [45] **Light-emitting diodes based on conjugated polymers.** J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns and A.B. Holmes. *Nature* 347 (1990) 539-541.
- [46] **Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence.** M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin and T.M. Miller. *Physical Review Letters* 73 (1994) 744-747.
- [47] **Crown ether substituted phenylenevinylene oligomers: Synthesis and electroluminescent properties.** B. Winkler, A.W.-H. Mau, L. Dai. *Chemical Physics* 2 (2000) 291-295.
- [48] **Oxidative polymerization of phenols revisited.** S. Kobayashi, H. Higashimura. *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1015-1048.
- [49] **The Chemistry of Conducting Polythiophenes.** R. D. McCullough. *Advanced Materials* 10 (1998) 93-116.
- [50] **"Carbazole" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed.,** Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: New York, 1986, A5, 59.
- [51] **"Poly(N-vinylcarbazole)" in Polymer Monographs.** Pearson, J.M., Stolka, M. Gordon & Breach: New York 1981.
- [52] **"Vinylcarbazole Polymers" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.** Pearson, J.M, Wiley: New York, 1989, p 257.
- [53] **Deutsches Reich Patentschrift DE618120.** W. Reppe, E. Keyssner, (1935).
- [54] **Deutsches Reich Patentschrift DE664231.** W. Reppe, E. Keyssner, E. Dorrer, (1938).
- [55] **Bömer, B., Houben-Weyl,; Meth der org Chem 1987; E20: 1277. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.**
- [56] **Sandler, S.R., Wolf, C., In: Wasserman H, Editor Org Chem: A Series of Monographs, Orlando: Academic Press 29-III. 162**
- [57] **Comprehensive Polymer Science, 3.** Rooney, J.M., In: Allen, G., editor. Oxford: Pergamon Press (1989) 697.
- [58] **Carbazole containing polymers: synthesis, properties and applications.** Grazuleviciusa, J.V., Strohriegelb, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K. *Progress in Polymer Sciences* 28 (2003) 1297-1353.
- [59] **Magneto-resistance for organic semiconductors: Small molecule, oligomer, conjugated polymer, and non-conjugated polymer.** J.L. Martin, J.D. Bergeson, V.N. Prigodin, A.J. Epstein. *Synthetic Metals* 160 (2010) 291-296.

- [60] **Triarylamine N-functionalized 3,6-Linked Carbazole Main Chain Polymers and Copolymers: Preparation and Physical Properties.** A. KULASI, H. YI, A. IRAQI. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 45 (2007) 5957-5967.
- [61] **Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications.** J.V. Grazulevicius, P. Strohriegel, J. Pielichowski, K. Pielichowski. *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 1297-1353.
- [62] **Dispersion polymerization of N-vinylcarbazole using siloxane-based and fluorine-based surfactants in compressed liquid dimethyl ether.** K. S. Oh, W. Bae, H. Kim. *Polymer* 48 (2007) 1450-1454.
- [63] **Thèse de doctorat, Alimi Kamel., Université de Nantes: Institut des Matériaux Jean Rouxel 1994.**
- [64] **A conducting composite of polyN-vinylcarbazole and polythiophene.** N. Ballav, M. Biswas. *Synthetic Metals* 132 (2003) 213-218.
- [65] **Preparation and Optoelectronic Properties of a Novel Poly(N-vinylcarbazole) with Covalently Bonded Titanium Dioxide.** Y. Han, G. Wu, H. Chen, M. Wang. *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 882-888.
- [66] **Photoluminescence and electroluminescence properties of poly(9-vinylcarbazole) doped with anthracene derivatives containing bis(ethynylphenyl oxadiazole) or bis(vinylphenyl oxadiazole) substituents.** N. P. H. Nam, S. W. Cha, B.S. Kim, S.H. Choi, D. S. Choi, J. Jin. *Synthetic Metals* 130 (2002) 271-277.
- [67] **Spectral studies of thin films based on poly(N-vinylcarbazole) and red dopant.** A. Tang, F. Teng, S. Xiong, Y. Hou. *Applied Surface Science* 254 (2008) 2043-2047.
- [68] **Förster resonance energy transfer from poly(9-vinyl carbazole) to silicon nanoparticles in their composite films.** N. Liu, H.Z. Chen, F. Chen, M. Wang. *Chemical Physics Letters* 451 (2008) 70-74.
- [69] **Optical and morphological characterization by atomic force microscopy of luminescent 2-styrylpyridine derivative compounds with Poly(N-vinylcarbazole) films.** E. Pérez-Gutiérrez, M.J. Percino, V.M. Chapela, J.L. Maldonado. *Thin Solid Films* 519 (2011) 6015-6020.
- [70] **Modification of poly(N-vinylcarbazole) thin film by bromine doping.** S. Touihri, J.C. Bernède, P. Molinie, D. Legoff. *Polymer* 43 (2002) 3123-3129.
- [71] **Violet electroluminescence from poly(N-vinylcarbazole)/ZnO-nanrod composite polymer light-emitting devices.** M. L. Tu, Y. K. Su, S.S. Wu, T.F. Guo, T.C. Wen, C.Y. Huang. *Synthetic Metals* 161 (2011) 450-454.
- [72] **Other Polyvinyl Compounds.** Hallensleben, M.L., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: New York A21 (1992) 743.
- [73] **Imaging Technology.** Winkelmann, D., Pai, D., Crooks, W., Pennington, K., Lee, F., Bräuninger, A., Brabandere, L., Verelst, J., Frass, W., Hoffmann, H., Sprinsein, K., Stepan, H., Stoudt, T., Allen, D., in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> ed., Elvers, B., Hawkins, S., Schultz, G., Eds., VHS: New York A13 (1986) 571.
- [74] **Carbazole photorefractive materials.** Zhang, Y., Wada, T., Sasabe, H. *Journal of Materials Chemistry* 4 (1998) 809-828.
- [75] **On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants.** Hoegl, H. *Journal of Physical Chemistry* 69 (1965) 755-766.
- [76] **Size controlled nano meter phase structure in thin films of blend polythiophene derivatives.** H. N. Cui, V. Teixeira, J. Zhang, H. Lee. *Thin Solid Films* 515 (2006) 301-306.
- [77] **Electroluminescence from blend films of poly(3-ethylthiophene) and poly(N-vinylcarbazole).** H. Nishino, G. Yu, A.J. Heeger, T.-A. Chen, R.D. Rieke. *Synthetic Metals* 68 (1995) 243-247.
- [78] **New CF<sub>3</sub> substituted PPV-Type oligomers and polymer for use as hole blocking in LEDs.** A. Lux, A. B. Holmes, R. Cervini, J. E. Davies, S. Comoratti, J. Gruner, F. Cacialli, R. H. Friend. *Synthetic Metals* 84 (1997) 293-294.
- [79] **Polymer light emitting diodes utilizing poly (p-phenylene vinylene) derivatives.** S. Doi, T. Osada, Y. Tsuchida, T. Noguchi, T. Ohnishi, *Synthetic Metals* 85 (1997) 1281-1282.
- [80] **Crown ether substituted phenylenevinylene oligomers: Synthesis and electroluminescent properties.** Berthold Winkler, Albert W.-H. Mau, L. Dai. *Chemical Physics* 2 (2000) 291-295.
- [81] **Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices.** H. S. Nalwa Volume 8: Conducting polymers 2001, by Academic Press, Chapitre 1: Synthesis, Electrical and optical properties of conjugated polymers.
- [82] **A Novel Layer-by-Layer Approach to Immobilization of Polymers and Nanoclusters.** E.W.L. Chan, D.-C. Lee, M.-K. Ng, G. Wu, K. Yee, C. Lee, L. Yu. *Journal of American Chemical Society* 124 (2002) 12238-12243.
- [83] **Synthesis and Properties of Three kinds of phenylene vinylene Copolymers with dialkoxyphenylene units.** H.-Q. Xie, G.-H. Gao, J.M. Lin, J.-S. Guo. *Journal of Applied Polymer Science* 68 (1998) 937-946.
- [84] **Synthesis and optical properties of poly[(p-phenyleneethynylene)-alt-(m-phenyleneethynylene)]s.** J. Li, Y. Pang. *Synthetic Metals* 140 (2004) 43-48.
- [85] **Skotheim, T. A. et al. Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.** CRC Press: New York, 1997, 343-351. ISBN 0-8247-0050-3, ISBN 978-0-8247-0050-8

- [86] **Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers.** J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn and A.B. Holmes. *Nature* 347 (1990) 539.
- [87] **Photoluminescence and electroluminescence of films from soluble PPV-polymers.** M.R. Andersson, G. Yu, A.J. Heeger. *Synthetic Metals* 85 (1997) 1275.
- [88] **Photovoltaic and photoconductive properties of aluminum/poly(p-phenylene vinylene) interfaces.** H. Antoniadis, B.R. Hsieh, M.A. Abkowitz, S.A. Jenekhe, M. Stolka. *Synthetic Metals* 62 (1994) 265-271.
- [89] **Semiconducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions-Diodes, Photodiodes and Photovoltaic.** Sariciftci N.S. et al. *Applied Physics Letters* 62 (1993) 585-587.
- [90] **Systematic theory for optical properties of phenylene based Polymers.** N. Kirova, S. Brazovskii, A. R. Bishop. *Synthetic Metals* 100 (1999) 29.
- [91] **Light induced luminescence quenching in precursor-route poly(p-phenylene vinylene).** D.C.C. Bradley, R.H. Friend. *Journal of Physical Chemistry: Condensed Matters* 1 (1989) 3671-3678.
- [92] **Electroluminescent polymers.** Leni Akcelrud. *Progress in Polymer Science* 28 (2003) 875-962.
- [93] **Fabrication and photovoltaic properties of multilayered thin films designed by layer-by-layer assembly of poly(p-phenylenevinylene)s.** M. Ogawa, M. Tamanoi, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 369-374.
- [94] **New confined p-phenylenevinylene (PPV)-type polymer analogue of poly(phenylene sulfide).** N. Jaballah, M. Majdoub, J.L. Fave, C. Barthou, M. Jouini, J. Tanguy. *European Polymer Journal* 44 (2008) 2886-2892.
- [95] **Synthesis and spectroscopic characterization studies of low molecular weight light emitting PPV segmented copolymers.** B. Ali, S. Jabar, W. Salih, R. K. Al Tamimi, H. Al Attar, A.P. Monkman, *Optical Materials* 32 (2009) 350-357.
- [96] **Applications of carbon material photovoltaic solar cells.** H. Zhu, J. Wei, K. Wang, D. Wu. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1461-1470.
- [97] **Self-Passivating hybrid (organic/inorganic) tandem solar cell.** S. J. Kim, W.J. Kim, A.N. Cartwright, P. N. Prasad. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 657-661.
- [98] **Molecular analogue memory cell based on electrical switching and memory in molecular thin films.** J.H. Krieger, S.V. Trubin, S.B. Vaschenko, N.F. Yudanov. *Synthetic Metals* 122 (2001) 1999-2002.
- [99] **Polymer memories: Bistable electrical switching and device performance.** Q.-D. Ling, D.-J. Liaw, E. Y.-H. Teo, C. Zhu, D. S.-H. Chan, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, *Polymer* 48 (2007) 5182-5201.
- [100] **PL and EL properties of oligo(p-phenylene vinylene) (OPPV) derivatives and their applications in organic light-emitting diodes (OLED).** A. Chaieb, L. Vignau, R. Brown, G. Wantz, N. Huby, J. François, C. Dagron-Lartigau. *Optical Materials* 31 (2008) 68-74.
- [101] **Highly efficient polymer blends from a polyfluorene derivative and PVK for LEDs.** Bruno Nowacki, Eduardo Iamazaki, Ali Cirpan, Frank Karasz, Teresa D.Z. Atvars, Leni Akcelrud. *Polymer* 50 (2009) 6057-6064.
- [102] **Electron transport and electroluminescent efficiency of conjugated polymers.** S.R. Tseng, Y.S. Chen, H.F. Meng, H.C. Lai, C.H. Yeh, S.F. Horn, H.H. Liao, C.S. Hsu. *Synthetic Metals* 159 (2009) 137-141.
- [103] **Field effect transistor on poly(p-phenylene vinylene) doped by ion implantation.** K. Pichler, C. P. Jarret and R. H. Friend, B. Ratier and A. Molitin. *Journal of Applied Physics* 77 (1995) 3523.
- [104] **Semiconducting (conjugated) polymers as materials for Solid-State Lasers.** Michael D. McGehee and Alan J. Heeger. *Advanced Material* 22 (2000) 1655.
- [105] **Plastic Solar Cells.** Christoph J. Brabec, N. Serdar Sariciftci and Jan C. Hummelen, *Advanced Functional Materials* 11 (2001) 15.
- [106] **Applications of carbon material photovoltaic solar cells.** Hongwei Zhu, Jinqun Wei, Kunlin Wang, Dehai Wu. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 1461-1470.
- [107] **Fabrication and photovoltaic properties of multilayered thin films designed by layer-by-layer assembly of poly(p-phenylenevinylene)s.** Michihiro Ogawa, Mika Tamanoi, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten, Shinzaburo Ito. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 369-374.
- [108] **Self-Passivating hybrid (organic/inorganic) tandem solar cell.** Sung Jin Kim, Won Jin Kim, Alexander N. Cartwright, Paras N. Prasad *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 657-661.
- [109] **Fabrication and photovoltaic properties of multilayered thin films designed by layer-by-layer assembly of poly(p-phenylenevinylene)s.** Michihiro Ogawa, Mika Tamanoi, Hideo Ohkita, Hiroaki Benten, Shinzaburo Ito. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 369-374.
- [110] **Manufacturing and commercialization issues in organic electronics.** J.R. Sheats, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 1974-1989.
- [111] **Microfabrication of conducting polymer devices by ink-jet stereolithography.** D. Pede, G. Serra and D. De Rossi. *Materials Science and Engineering C* 5 (1998) 289-291.
- [112] **Progress with Light-Emitting Polymers.** M.T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien and W. Wu. *Advanced Materials* 12 (2000) 1737-1750.
- [113] **Electroluminescent Conjugated Polymers-design Polymers in a New Light.** A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998) 402-428.

- [114] **Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes.** C.M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, P. Desjardins and R. Martel. *Applied Physics Letters* 88 (2006) 183104-183107.
- [115] **Polymers for flexible displays: From material selection to device applications.** M. Choi, Y. Kim, C. Ha, *Progress in Polymer Science* 33 (2008) 581-630.
- [116] <http://www.solaire-organique.ups-tlse.fr>.
- [117] **Handbook of Conducting Polymers.** T.A. Skotheim, J.R. Reynolds, , Vols 1-2, CRC, Boca Raton, 2006.
- [118] **Inhomogeneous electron gas.** P. Hohenberg and W. Kohn. *Physical Review B* 136 (1964) 864-871.
- [119] **Self-consistent equations including exchange and correlation effects.** W. Kohn and L.J. Sham. *Physical Review A* 140 (1965) 1133-1138.
- [120] **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior.** A.D. Becke *Physical Review A* 38 (1988) 3098-3100.
- [121] **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy.** J.P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B* 45 (1992) 13244-13249.
- [122] **Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron-gas.** J.P. Perdew, . *Physical Review Letters* 33 (1986) 8822-8824.
- [123] **Development of the Colle-Savletti correlation-energy formula into a functional of the electron" density.** Lee.W. Yang and R.G. Parr. *Physical Review B* 37 (1988) 785-789.
- [124] **AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Model.** M.J.S Dewar, E.G. Zoebish, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *Journal of American Chemical Society* 107 (1985) 3902.
- [125] **Optimization of parameters for semiempirical methods .2. Applications.** J.J.P Stewart. *Journal of Computationally Chemistry* 209 (1989) 221.
- [126] **A theoretical investigation on the properties of the new poly(*N*-vinylcarbazole -3-methylthiophene (PVK-3MeT) synthesized graft copolymer.** M. Chemek, S. Ayachi, A. Hlel, J. Wéry, S. Lefrant, K. Alimi. *Journal of applied polymer sciences* 122 (2011) 2391-2402.
- [127] **Theoretical analysis on the electronic structures and properties of PPV fused with electron-withdrawing unit: Monomer, oligomer and polymer.** Y. Fu, W. Shen, M. Li. *Polymer* 49 (2008) 2614-2620.
- [128] **Vibrational spectra and DFT calculations of PPV-oligomers.** T. Hrenar, R. Mitric', Z. Meic', H. Meier, U. Stalmach. *Journal of Molecular Structure* 661-662 (2003) 33-40.
- [129] **Time-dependent density-functional calculations of S0-S1 S1 transition energies of poly(*p*-phenylene vinylene).** Y-K. Han, S. U. Lee, J. Chem. Phys. 121 (2004) 609-611.
- [130] **Torsional potentials and full-dimensional simulation of electronic absorption spectra of para-phenylenevinylene oligomers using semiempirical Hamiltonians.** V. Lukes, R. Solc, M. Barbatti, H. Lischka, H-F. Kauffmann, *J. of Theo. Comput. Chem.* 9 (2010) 249-263.
- [131] **S.I. Gorelsky, SWizard Program, University of Ottawa, Ottawa, Canada (2009).**
- [132] **Molecular orbital theory of band separation.** W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople and L. Radom. *Chemical Physics Letters* 5 (1970) 13-14.
- [133] **Structural, electronic, and optical properties of phenol-pyridyl boron complexes for light-emitting diodes.** L.Y Zou, A.M Ren, J.K. Feng, X.Q. Ran, Y.L. Liu, C.C. Sun. *International Journal of Quantum Chemistry* 109 (2009) 1419-1429.
- [134] **Structural, Electronic, and Optical Properties of Phosphole-Containing p-Conjugated Oligomers for Light-Emitting Diodes.** Y-L Liu, J-K Feng, A-M Ren, Wiley InterScience, DOI 10.1002/jcc.20753 .
- [135] **Theoretical design study on photophysical property on oligomers based on spirobifluorene and carbazole-triphenylamine for PLED applications.** Xiao-Hua Xie, Wei Shen, Rong-Xing He, Ming Li. *J Mol Model* (2012) DOI 10.1007/s00894-012-1529-6.
- [136] **Theoretical design study on multifunctional triphenyl amino-based derivatives for OLEDs.** L-Y Zou, A-M Ren, J-K Feng, X-Q Rana. *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 1104-1113
- [137] **Ground- and Excited-State Electronic Structures of the Solar Cell Sensitizer Bis(4,4-dicarboxylato-2,2-bipyridine)bis(isothiocyanato)ruthenium(II).** J.E. Monat, J.H. Rodriguez, and J.K. McCusker, *Journal of Physical Chemistry A* 106 (2002) 7399.
- [138] **Semiempirical Molecular Orbital Methods,** M.C. Zerner, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 2 (Eds: K.W. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York (1994) 313.
- [139] **Influence of Interchain Interactions on the Absorption and Luminescence of Conjugated Oligomers and Polymers: A Quantum-Chemical Characterization,** J. Cornil, D.A. Dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Journal of American Chemical Society* 120 (1998) 1289.
- [140] **Optical Bandgaps of p-Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory.** J. Gierschner, J. Cornil, and H.J. Egelhaaf. *Advanced Materials* 19 (2007) 173.
- [141] **Conducting polymer nanomaterials and their applications.** J. Jang, *Advances in Polymer Science*, ed. S.B. Heidelberg. (2006) 199-260.

- [142] **Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures.** C. Wang, Z.X Guo, S. Fu, W. Wu, D. Zhu. Progress in Polymer Science 29 (2004) 1079-1141
- [143] **Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites.** J. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko. Carbon 44 (2006) 1624-1652.
- [144] **Nanotubes de carbone.** C. Janot, B. Lschner. Chapitre 4. Matériaux émergents. ISBN 2-88074-455-5
- [145] **Electrosynthesis of the poly(N-vinyl carbazole)/carbon nanotubes composite for applications in the supercapacitors field.** M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, S. Lefrant, European Polymer Journal 42 (2006) 2302-2312.
- [146] **Multiwalled carbon nanotube nucleated crystallization and reinforcement in poly (vinyl alcohol) composites.** K.P. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, S. Walker, M. Ruether, A. Fonseca, J.B. Nagy, W.J. Blau, J.N. Coleman. Synthetic Metals 156 (2006) 332-335.
- [147] **Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes by aniline electrochemical polymerization.** M. Baibarac, I. Baltog, C. Godon, S. Lefrant, O. Chauvet. Carbon 42 (2004) 3143-3152.
- [148] **Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their applications to rechargeable lithium batteries.** M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro Sol, I. Baltog, N. Casan-Pastor. Composites Science and Technology 67 (2007) 2556-2563.
- [149] **Polypyrrole coated carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and enhanced electrical properties.** Nanda Gopal Sahoo, Yong Chae Jung, Hyang Hwa So, Jae Whan Cho. Synthetic Metals 157 (2007) 374-379.
- [150] **Poly(N-vinyl carbazole)-functionalized single-walled carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and nanocomposite thin films;** Wei Wang, Yi Lin, Ya-Ping Sun. Polymer 46 (2005) 8634-8640.
- [151] **Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures.** Changchun Wang, Zhi-Xin Guo, Shoukuan Fu, Wei Wu, Daoben Zhu. Progress in Polymer Science 29 (2004) 1079-1141.
- [152] **Functionalization and photoelectrochemical characterization of poly[3-3(vinylcarbazole)] multi-walled carbon nanotube (PVK-MWNT) Langmuir-Schaefer film.** Paolo Bertonecello, Andrea Notargiacomo, Victor Erokhin, Claudio Nicolini. Nanotechnology 17 (2006) 699-705.
- [153] **Spectroscopic evidence for the bulk polymerization of N-vinyl carbazole in the presence of single-walled carbon nanotubes.** M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, P. Gomez-Romero. Polymer 48 (2007) 5279-5288.
- [154] **Effect of fabrication process on electrical properties of polymer/multi-wall carbon nanotube nanocomposites.** Ning Hua, Zen Masuda, Go Yamamoto, Hisao Fukunaga, Toshiyuki Hashida, Jinghao Qiu. Composites Part A 39 (2008) 893-903.
- [155] **Evidence of sidewall covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes and its advantages for composite processing.** Brigitte Vigolo, Victor Mamane, Fabrice Valsaque, T.N. Ha Le, Jaouad Thabit, Jaafar Ghanbaja, Lionel Aranda, Yves Fort, Edward McRae. Carbon 47 (2009) 411-419.
- [156] **Grafting of Poly(4-vinylpyridine) to Single-Walled Carbon Nanotubes and Assembly of Multilayer Films.** Shuhui Qin, Dongqi Qin, Warren T. Ford, Jose E. Herrera and Daniel E. Resasco. Macromolecules 37 (2004) 9963-9967.
- [157] **Etudes Photophysiques d'un polymère conjugué nanostructuré : du film nanocomposite à la nanofibre.** F. Massuyeau [http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/42/97/99/PDF/these\\_florian\\_massuyeau.pdf](http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/42/97/99/PDF/these_florian_massuyeau.pdf).
- [158] **Improved photoconductive properties of composite nanofibers based on aligned conjugated polymer and single-walled carbon nanotubes.** F. Massuyeau Y. Zhao, A- A El Mel, A. Yaya, F. Geschier, E. Gautron, S. Lefrant, J-Y. Mevellec, C. Ewels, C-S Hsu, E. Faulques, J. Wéry, J-L Duvail. Nano Research 6(2) (2013) 77-86.
- [159] **Interactions between polymers and carbon nanotubes : a molecular dynamics study.** M. Yang, V. Koutsos, and M. Zaiser. Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 10009-10014.
- [160] **Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions.** G.A. Ozin. Advanced Materials 4 (1992) 612-649.
- [161] **Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach.** C.R. Martin. Science 266 (1994) 1961-1966.
- [162] **The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium.** R.C. Furneaux, W.R. Rigby, and A.P. Davidson. Nature 337 (1989) 147-149.
- [163] **Nuclear tracks in solids: Principles and applications.** R.L. Fleisher, P.B. Price, and R.M. Walker, B.U.O.C. Press, Editor. (1975).
- [164] **Site web du CNRS:** <http://www.cnrs.fr/accueil.php>.
- [165] **Whatman. anopore inorganic membranes (Anodisc).** Site web <http://www.whatman.com/PRODAnoporeInorganicMembranes.aspx> (2009).
- [166] **Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates.** M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, J. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele. Science 296 (1997) 2002.
- [167] **Nanotubes à la carte : wetting of porous templates.** M. Steinhart, J. H. Wendorff, R. B. Wehrspohn, Chemphyschem 4 (2003) 1171-1176.
- [168] **Elaboration of conjugated polymer nanowires and nanotubes for tunable photoluminescence properties.** F. Massuyeau, J.L. Duvail, H. Athalin, J.M. Lorcy, S. Lefrant, J. Wery, E. Faulques, Nanotechnology 20 (2009) 155701.
- [169] **Technology focus on organic photonics.** D. Fyfe. Nature Photonics august (2009).



- [170] **A Self-Assembled Nano Optical Switch and Transistor Based on a Rigid Conjugated Polymer, Thioacetyl-End-Functionalized Poly(para-phenylene ethynylene).** W. Hu, H. Nakashima, K. Furukawa, Y. Kashimura, K. Ajito, Y. Liu, D. Zhu, K. Torimitsu. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 2804-2809.
- [171] **A Single Polymer Nanowire Photodetector.** G.A. O'Brien, A.J. Quinn, D.A. Tanner, G. Redmond, *Advanced Materials* 18 (2006) 2379-2383.
- [172] **Synthesis and characterization of axial heterojunction inorganic-organic semiconductor nanowire arrays.** N. Chen, X. Qian, H. Lin, H. Liu, Y. Li, Y. Li. *Dalton Transaction* 40 (2011) 10804-10808.
- [173] **Origins of performance in fiber-based organic photovoltaics.** Y. Li, W. Zhou, D. Xue, J. W. Liu, E. D. Peterson, W. Y. Nie and D. L. Carroll. *Applied Physics Letter* 95 (2009) 2035031.
- [174] **Solar power wires based on organic photovoltaic material.** M. R. Lee, R. D. Eckert, K. Forberich, G. Dennler, C. J. Brabec and R. A. Gaudiana. *Science* 324 (2009) 232-235.
- [175] **Time-Dependent Morphology Evolution by Annealing Processes on Polymer:Fullerene Blend Solar Cells.** J. Jo, S.-S. Kim, S.-I. Na, B.-K. Yu and D.-Y. Kim. *Advanced Functional Mater* 19 (2009) 866-874.
- [176] **Ordered polythiophene fullerene composite core-shell nanorod arrays for solar cell applications.** *Nanotechnology* 20 (2009) 075201.
- [177] **Growing uniform copolymer nanowire arrays for high stability and efficient field emission.** N. Chen, X. Qian, H. Lin, H. Liu and Y. Li. *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 11068-11072.
- [178] **Architecture of low dimensional nanostructures based on conjugated polymers.** S. Chen, Y. Li, L. Yuliang, *Polymer Chemistry* (2013) DOI: 10.1039/c3py00098b.



*CHAPITRE 2*

*ETUDE EXPERIMENTALE D'UN COPOLYMERE À*

*BLOCS VINYL-CARBAZOLE ET*

*PHENYLENE-VINYLENE*



## Chapitre 2

# Etude expérimentale d'un copolymère à blocs PVK et PPV

## 1. Introduction

Un objectif central de ma thèse a été de concevoir, synthétiser et étudier un nouveau copolymère tout en essayant de comprendre le couplage structure-propriétés de ce dernier. Notre choix s'est porté sur un copolymère contenant des motifs de vinyl-carbazole (VK) et de phénylène-vinylène (PV). Ce choix a été motivé par les propriétés remarquables de chacun des homopolymères (voir Chapitre 1). Il est à signaler que le PPV étant insoluble, nous avons choisi d'utiliser un précurseur de PPV, le poly(p-xylène tétrahydrothiophénium chloride) [1].

Dans ce chapitre, nous décrivons l'étude de ce nouveau copolymère incorporant les unités VK et PV avec un intérêt particulier pour les propriétés optiques comparées à celle de chaque homopolymère. Dans la première partie, nous présentons la synthèse du copolymère et les résultats de caractérisations chimiques, physico-chimiques et physiques l'aide de plusieurs techniques, en particulier les spectroscopies infrarouge, de diffusion Raman, RMN 13C. Les propriétés d'absorption optique (A.O), de photoluminescence (PL) et de photoluminescence résolue dans le temps (PLRT) de ce copolymère ont été établies. Dans la dernière partie, l'effet d'un paramètre central - l'agent oxydant - sur la formation du copolymère PVK-PPV a été déterminé. Tout au long de ce chapitre, nos résultats sur le copolymère ont été comparés aux caractéristiques des deux homopolymères (PVK, PPV), mettant ainsi en évidence pour certains comportements un caractère non présent dans chacun des homopolymères.

## 2. Elaboration du copolymère à unités vinyl-carbazole et phénylène-vinylène

### 2.1. Synthèse du précurseur de PPV

La synthèse du précurseur du PPV est présentée dans un premier temps selon un protocole défini dans la littérature [2-4] et largement exploité à l'Institut des Matériaux. Après synthèse du précurseur, la polymérisation nécessite un traitement thermique pour effectuer la conversion. Le monomère, qui est un sel de bisulfonium, est obtenu par réaction de substitution des atomes de chlore sur le  $\alpha$ - $\alpha'$ -para-dichloro-xylène (DCX) par le groupe tétrahydrothiophène 'THT' à une température de 50°C sous agitation durant 12 heures en milieu méthanolique (figure 2.1). Les premières synthèses utilisaient comme groupement sulfoné le diméthyle-sulfure à la place du

THT, entraînant ainsi des réactions secondaires non désirées durant le traitement thermique.

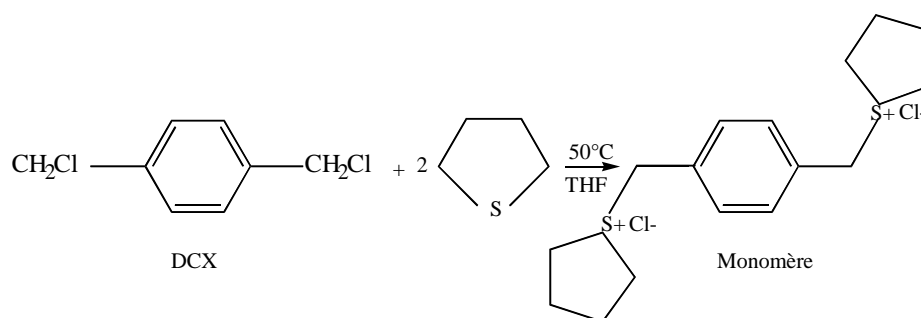


Figure 2.1: Synthèse du monomère du précurseur du PPV.

Le monomère obtenu est ensuite refroidi dans de la glace fondue et précipité à 0°C dans l'acétone distillée. Le précipité blanc est séché à l'aide d'une trompe à eau et sur papier filtre. Le monomère dont le nom commercial donné par la société Aldrich est (p-xylylènebis tétrahydrothiophénium chloride) est ensuite dissout dans un mélange de solvant polaire (méthanol). La solution est filtrée sur un verre fritté muni d'un filtre de 0,2 µm.

La polymérisation, figure 2.2, est ensuite réalisée en milieu basique. Les ions hydroxyde apportés par une solution de soude permettent d'arracher les atomes d'hydrogène aux atomes de carbone externes hybridés sp<sup>3</sup>.

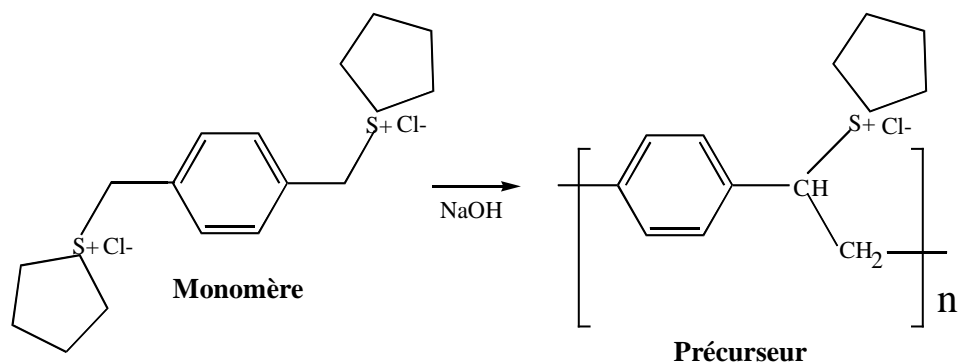


Figure 2.2: Réaction de polymérisation du précurseur du PPV.

Cette soude est ajoutée goutte à goutte au-delà de la limite stœchiométrique sous barbotage d'azote gazeux et agitation. La viscosité augmente durant cette opération, ce qui indique la formation du polymère. Finalement la réaction est stoppée par addition de HCl jusqu'à obtenir un pH de 7 pour neutraliser la soude et éviter les dégradations en milieu basique. Cette solution est ensuite dialysée durant plusieurs jours à l'aide d'une membrane poreuse plongée dans un bain d'eau distillée. La dialyse permet d'éliminer les résidus réactionnels. Cette étape est importante pour obtenir un polymère ayant un poids moléculaire élevé. Il est important d'opérer dans des conditions diluées pour ne pas avoir une augmentation de la viscosité qui pourrait conduire à la

formation de gels, difficilement solubles, ce qui empêcheraient par la suite l'obtention de dépôts homogènes. Cette polymérisation va nous conduire à la formation du polymère précurseur du PPV, le poly (p-xylène tétrahydrothiophénium chloride). Les mécanismes qui interviennent durant la polymérisation du précurseur sont décrits dans l'article de revue de Cho [5]. Pour obtenir la masse volumique du précurseur dans la solution de méthanol, 2 ml de solution sont versés dans un verre de montre puis on laisse le solvant s'évaporer à l'abri de la lumière pour éviter le dégazage de THT et HCl. Ensuite, le film polymérique formé sur le verre de montre est simplement pesé à l'aide d'une balance. On obtient une densité de  $2,4 \pm 0,2$  mg/ml, la concentration en polymère changeant très légèrement d'une synthèse à l'autre.

L'obtention du PPV se fait par conversion complète du polymère précurseur, ce qui nécessite l'élimination du sulfure et de l'acide halogéné par traitement thermique sous vide dynamique (environ  $10^{-6}$  mbar) à partir d'une température de 175°C pendant plusieurs heures [6-8].

## 2.2. Synthèse chimique du copolymère PVK-PPV

La synthèse du copolymère PVK-PPV est effectuée par voie chimique oxydative (synthèse par la méthode de Sugumoto), en utilisant le  $\text{FeCl}_3$  comme agent oxydant [9-11]. Nous avons choisi de partir de 30 mg du poly (N-vinylcarbazole) (PVK) dissout dans du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et non du monomère afin d'augmenter le rendement de polymérisation et la masse moléculaire du copolymère. Ensuite le précurseur de PPV en solution méthanoïque en même quantité (30 mg, soit 12.5 ml) est ajouté avec agitation dans un bain de glace. Le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) (250 mg), dispersé dans 10 ml de chloroforme, est progressivement ajouté. La solution initialement incolore vire au vert foncé puis vers le noir. La solution préparée est maintenue sous agitation à température 0°C pendant 72 heures. Après cette agitation, la solution est maintenue en chauffage à reflux pendant 3h à une température de 55° C. Ensuite, on ajoute à cette solution un excès d'acétone (600-800 ml) afin d'éliminer les résidus du  $\text{FeCl}_3$  restant. La solution obtenue est filtrée plusieurs fois après chaque rinçage sous haute pression pendant 30 minutes et le matériau obtenu est séché à 80°C sous vide.

On peut signaler que cette procédure de synthèse permet d'obtenir le polymère à l'état oxydé c'est à dire dopé. Afin d'obtenir le polymère à l'état neutre comme désiré pour bénéficier du comportement photoluminescent, le matériau à l'état dopé est tout d'abord mélangé avec 20 ml d'éthanol pendant 24 heures. Ensuite, environ 5 à 8 ml d'hydrazine monohydrate sont ajoutés à cette solution. On assiste à une réaction chimique exothermique et la couleur de la solution s'éclaircit, ce qui signale la neutralisation du polymère [11]. Après cette opération de neutralisation de matériau, le produit récupéré est maintenu sous vide secondaire à une

température de 200 °C pendant 4 heures afin d'éliminer les groupements THT du précurseur de PPV. Le vide secondaire est nécessaire dans le but d'inhiber la formation des liaisons carbonyle.

### 3. Caractérisations expérimentales du copolymère PVK-PPV

Le matériau résultant de la synthèse décrite ci-dessus se présente sous forme de poudre de couleur beige. Afin de valider le succès de la synthèse, des caractérisations structurales et chimiques (ATG, RMN, FT-IR, Raman) ainsi que morphologiques (MEB, MET) ont été effectuées. Il convient de préciser que cette poudre étant insoluble pour l'ensemble des solvants testés, il n'a pas été possible de déterminer le poids moléculaire.

#### 3.1. Analyse thermique par ATG

L'étude thermique, figure 2.3, montre la perte de masse de copolymère en fonction de la température pour le copolymère PVK-PPV. L'analyse thermique a été mesurée à l'aide d'une thermogravimétrie (ATG) PERKIN-ELMER TGS2 sur 10 mg de poudre du copolymère.

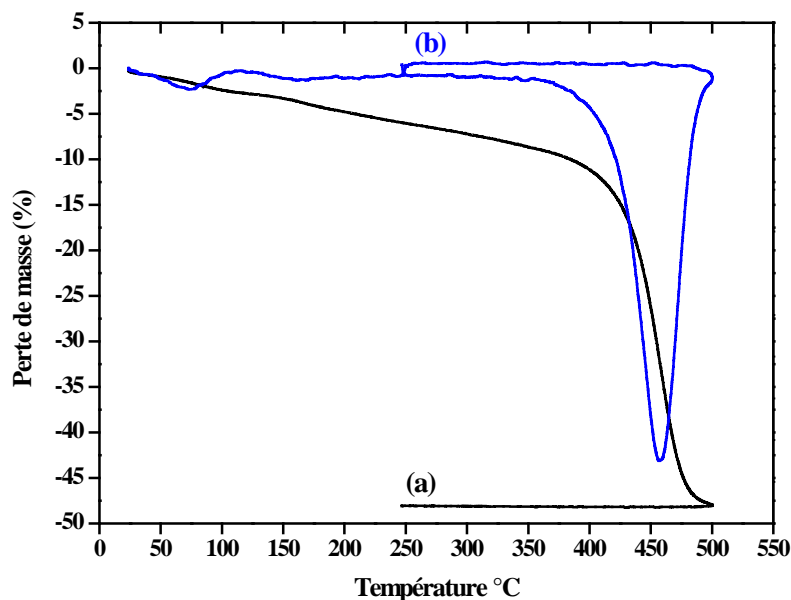


Figure 2.3: Thermogramme du copolymère (en noir) et dérivée du signal (en bleu).

Il est important tout d'abord de rappeler que le PVK a une bonne stabilité thermique. Sa décomposition commence autour de 380 à 400°C [12-13] alors que le PPV se décompose autour de 550 °C [14].

Le processus de décomposition du copolymère se fait en deux étapes. La première, qui se produit jusqu'à 370 °C (perte d'environ 10% en masse) peut être attribuée au dégagement des groupements de THT dans le précurseur du PPV, la légère inflexion observée entre 50° et 175°C pouvant être attribuée à des groupements plus faiblement liés ainsi qu'à un dégagement d'eau. La décomposition du copolymère commence à partir de 370 °C. La perte de masse de 38% correspondante (de 10% à 48%) peut être associée à la dégradation des noyaux aromatiques et se



termine par une décomposition au-delà de 500 °C. Toutefois, on constate un décalage vers les plus hautes températures de la perte de masse du copolymère comparée à celle du PVK. Cette stabilité thermique améliorée peut provenir du greffage de segments PPV et PVK pour former le nouveau copolymère nommé PVK-PPV.

### 3.2. Analyse par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$

Les spectres RMN du carbone 13 mesurés à l'aide de Spectromètre à résonance magnétique Bruker AVANCE pour une fréquence de 300 MHz sur le copolymère PVK-PPV et l'homopolymère PVK, sont représentés sur la figure 2.4.

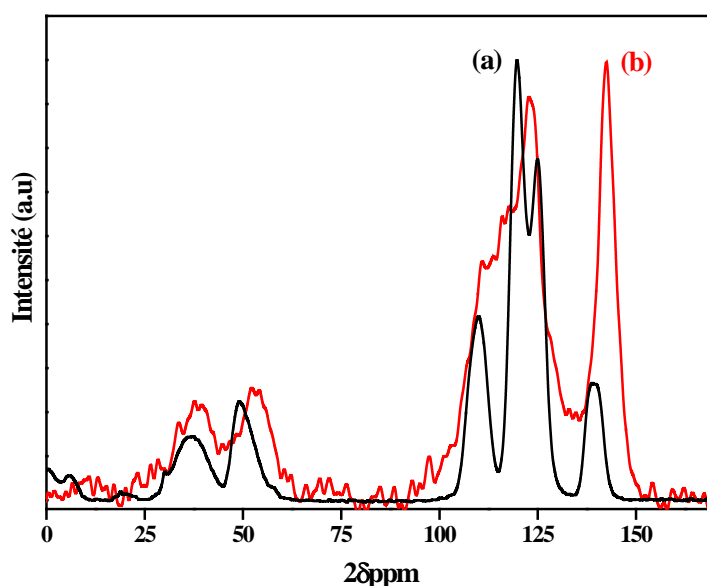


Figure 2.4: Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du PVK (a) et du PVK-PPV (b).

Les spectres obtenus sont composés principalement de deux domaines de déplacement chimique de la résonance. Le premier domaine (25-60 ppm) identifie le déplacement chimique des atomes de carbone de la chaîne aliphatique (groupes vinyle et méthyle) tandis que la seconde région située entre 100 et 150 ppm, correspond aux atomes de carbone des cycles aromatiques de carbazole et de PPV. D'après la littérature [15-18], les deux signaux centrés autour de 38 et 50 ppm correspondent respectivement à un groupe méthylène (-CH<sub>2</sub>-) et méthane (-CH-) des atomes de carbone des groupes vinyle de PVK. Dans la région des carbones des cycles aromatiques (100-150 ppm), l'allure du spectre du copolymère est assez différente de celle de chaque homopolymère. Les bandes centrées à environ 110, 120, 124,5 et 139 ppm sont attribuées aux carbones aromatiques du carbazole PVK. Par rapport au spectre du PVK, nous notons deux bandes de résonance à 123 et 128 ppm attribuées en particulier aux liaisons aromatiques C=C et à un groupe vinylène du PPV respectivement [17-18]. Ces nouvelles bandes indiquent la présence de segments ou chaînes de PPV dans le squelette du copolymère.

### 3.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR)

Pour élucider le greffage entre les deux composants VK (PVK) et PV (PPV) et avoir une idée de la structure finale du copolymère, nous présentons dans la figure 2.5 les spectres infrarouges normalisés du PVK, du PPV et du copolymère après conversion thermique mesurés par transmission à travers une pastille constituée du polymère et du KBr.

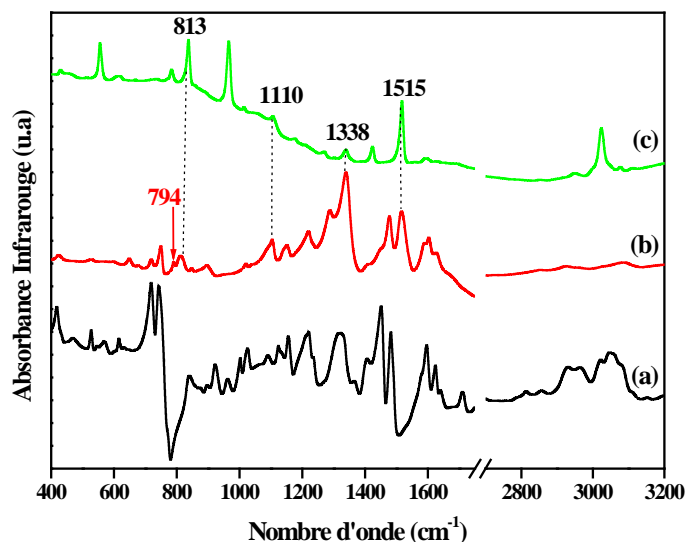


Figure 2.5: Spectres infrarouges de (a) PVK, (b) copolymère et (c) PPV.

L'identification et l'attribution des bandes infrarouges du PVK, du PPV et du copolymère sont résumées dans le tableau 2.1. Tout d'abord, il est important de noter que le spectre IR du copolymère est plus proche de celui du PVK que du PPV. En se référant au PVK, toutes les bandes caractéristiques du PVK sont présentes dans le spectre du copolymère. Une nouvelle bande, autour de  $794\text{ cm}^{-1}$ , apparaît dans le spectre IR du copolymère. D'après la littérature, celle-ci est attribuée à la vibration entre deux cycles benzéniques, ce qui indique dans notre cas la formation de dimère de N-vinylcarbazole lors de l'oxydation provoquée par  $\text{FeCl}_3$  [10-11, 19].

Par rapport au spectre du PPV, en plus de la bande située à  $1110\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation C-H du noyau phényle, le pic à  $813\text{ cm}^{-1}$  est présent et correspond à la déformation de C-H hors-plan de phényle [20]. La bande située à  $1338\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation C-H dans le plan de groupes phényle de bloc PPV est également présente, qui se distingue légèrement de la bande large à  $1321\text{ cm}^{-1}$  de la déformation C-H de groupement vinylidène. De même, la bande située au  $1515\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement C-C de noyau aromatique du PPV [20]. La présence de ces bandes et en particulier de cette bande assez intense confirme la présence de segments de PPV. Ainsi, les blocs PPV ont été greffés avec des blocs de PVK. Par ailleurs, la bande à  $966\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la déformation CH de trans-vinyl hors plan du PPV n'est pas présente dans le cas du copolymère. Cela peut être dû à la forte interaction entre les deux blocs

PVK et PPV. D'autre part, des bandes situées à  $1026\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondant, respectivement, à la déformation et la vibration C-C des cycles aromatiques de PVK sont nettement moins intenses. On note également que l'intensité de la bande attribuée à la vibration C-N, à  $1220\text{ cm}^{-1}$  diminue en comparaison de celle présente dans le spectre de PVK. Ceci peut s'expliquer par une plus faible proportion d'unités de carbazole dans le copolymère par rapport au PVK tout seul. Egalement, la variation de rapport d'intensité de deux bandes vers  $720$  et  $740\text{ cm}^{-1}$  le cas de copolymère par rapport au PVK peut être attribué à un encombrement stérique provenant des motifs de PPV greffés sur l'épine dorsale de PVK [21].

PVK		Copolymère		PPV		Attributions
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	
418	M	420	w	---	---	Vibration du noyau benzénique de PVK
---	---	---	---	555	M	Déformation hors de plan de phényle
615	t.f	613	t.f	---	---	Vibration du noyau benzène monosubstitué
717	T.F	720	M	---	---	Déformation du noyau
742	T.F	744	M	---	---	Balancement $\text{CH}_2$
---	---	---	---	783	f	Déformation CH de p-phényle hors plan
---	---	794	M	---	---	Vibration du noyau benzène de dimère VK
---	---	813	M	813	---	Déformation CH de p-phényle de PPV hors plan
---	---	---	---	834	F	Déformation CH de p-phényle de PPV hors plan
840	M	839	M	---	---	Elongation C=C aliphatique
921	F	921	F	---	---	Vibration C-C de PVK
---	---	---	---	966	TF	Déformation CH de trans-vinyl hors plan
1026	t.f	1024	F	---	---	Etirement C-C de PVK
---	---	1110	M	1107	M	Etirement C-H de noyau phényle de PPV
1121	M	1124	M	---	---	Déformation CH dans le plan
1151	M	1157	M	---	---	Déformation C-H du noyau aromatique dans le plan
1220	F	1220	F	---	---	Etirement C-N
---	---	1288	M	1288	M	Déformation C-H de vinyl de PPV dans le plan
1321	F	---	---	---	---	Déformation C-H de groupement vinylidène
---	---	1338	T.F	1336	T.F	Déformation phenyl de PPV
1406	M	1406	M	---	---	Déformation $\text{CH}_2$ de groupement vinylène
---	---	---	---	1424	M	Etirement C-C du noyau du PPV
1450	T.F	1456	M	---	---	Vibration du noyau de PVK + groupe phényle de PPV
1481	M	1483	M	---	---	Etirement antisymétrique C=C
---	---	1512	F	1515	F	Etirement C-C de PPV
1596	F	1596	F	---	---	Etirement $\text{CH}_2$ de PVK
1623	M	1624	w	---	---	Etirement C-C de benzène
2930	t.f	2929	w	---	---	Etirement asymétrique $\text{CH}_2$
3047	f	3051	w	---	---	Etirement asymétrique CH- $\text{CH}_2$

**Tableau 2.1: Attribution d'après la littérature [19-24] des modes de vibration actifs en infrarouge du PVK, copolymère et de PPV. I: intensité ; t.f: très faible; f: faible; M: Moyen; F: Fort; T.F: Très Fort.**

### 3.4. Analyse par spectroscopie de diffusion Raman

De la même façon que pour les analyses IR, les spectres Raman ont été normalisés au maximum d'intensité pour faciliter la comparaison. Avec cette étude, nous comparons le spectre Raman (figure 2.6) mesuré pour le copolymère à ceux mesurés pour le PVK et le PPV. Tous les

changements, y compris les positions des bandes et de l'intensité correspondante sont explicités dans le tableau 2.2.

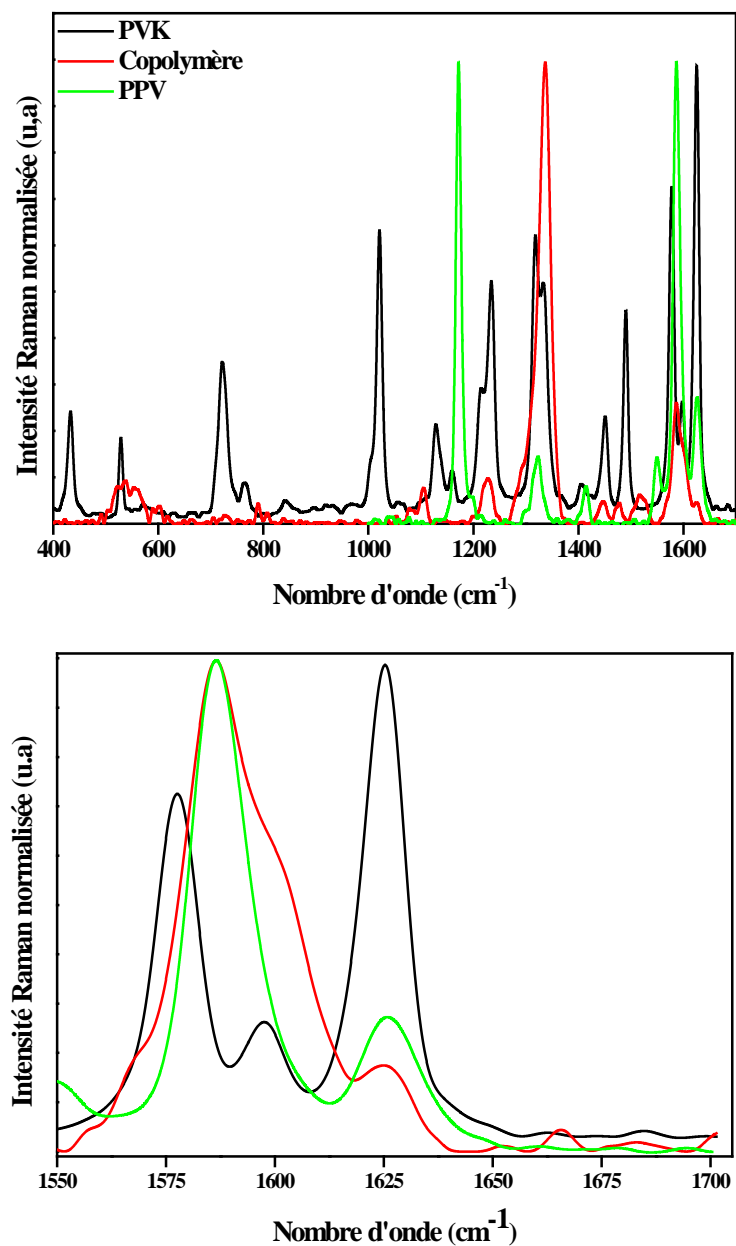


Figure 2.6: Spectres Raman de PVK (noir), du copolymère (rouge) et du PPV (vert) ( $\lambda_{excitatrice} = 1064 \text{ nm}$ )

Une première observation montre un spectre pour le copolymère avec des différences marquées par rapport à celui de chacun des homopolymères, comme pour l'étude IR. Ceci est une indication claire que la poudre caractérisée ne résulte pas d'un simple mélange de PPV et PVK mais qu'il y a bien eu formation d'un nouveau polymère par greffage de blocs issus de chacun des polymères.

Plus précisément, on remarque que l'intensité de toutes les bandes caractéristiques du PVK diminue dans le cas du copolymère à l'exception de la bande située à  $1330 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande

correspond à l'étirement C=C du benzène de l'unité carbazole mais aussi à la torsion de C-H du vinylène du PPV [25-26]. Nous attribuons cette augmentation de l'intensité de la bande à 1330  $\text{cm}^{-1}$  à la superposition des vibrations de chaque homopolymère. Dans la zone spectrale de 1560  $\text{cm}^{-1}$  à 1700  $\text{cm}^{-1}$ , le spectre du copolymère se rapproche davantage de celui du PPV bien que la bande à 1547  $\text{cm}^{-1}$  ait quasiment disparue. En revanche, une nouvelle bande large comportant certainement deux contributions a été observée avec un maximum à 1516  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande peut être attribuée à la déformation C-H de groupement benzène de PVK (1491  $\text{cm}^{-1}$ ). Inversement, la vibration C=C du phényle du PPV à 1550  $\text{cm}^{-1}$  est à peine visible pour le copolymère. Enfin, la bande faible à 790  $\text{cm}^{-1}$  indique, comme en IR, la formation de dimères de N-vinylcarbazole (Cz2).

PVK		Copolymère		PPV		Assignements
$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	I	
432	M	---	---	---	---	Déformation du noyau benzène
520	M	---	---	---	---	Vibration du benzène du PVK
721	M	---	---	---	---	Cisaillement-vibration "wagging" de méthylène de polyvinyl
---	---	790	f	---	---	Formation de dimère carbazole
1020	F	---	---	---	---	Vibration du noyau VK
---	---	1078	M	---	---	Dissubstitution du para-benzène
---	---	1105	M	---	---	Déformation C-H
1128	M	1113	f	---	---	Cisaillement-vibration "wagging" de méthylène de polyvinyl
1159	F	---	---	---	---	Déformation C-H de benzène
---	---	---	---	1171	TF	Etirement C-C + C-H de phényle de PPV
1215	F	---	---	---	---	Torsion de méthylène de polyvinyle
1235	M	1232		---	---	Etirement C-N
1317	M	---	---	---	---	Déformation C-H du noyau benzène
1320	F	---	---	---	---	Déformation C-H du noyau benzène
1330	F	1336	TF	1330	M	Vibration C=C de PVK + torsion C-H du groupe viny de PPV
1404	F	---	---	---	---	Vibration C-C quinoïde
1450	M	1454	f	---	---	Vibration C-N aromatique
1491	T.F	1489	f	---	---	Déformation C-H du noyau benzène
---	---	1550	t.f	1547	M	Vibration C=C de phényle de PPV
---	---	1562	M	---	---	Etirement C=C du noyau phényle
1577	F	1568	M	---	---	Etirement C=C du noyau benzène
---	---	1580	F	1584	TF	Etirement C-C du phényle de PPV
1597	M	1599	M	---	---	Vibration C-C quinoïde de VC
1626	TF	1626	M	1626	M	Vibration C=C du Vinyl group de PPV)+ vibration C=C aromatique du PVK

Tableau 2.2: Attribution d'après la littérature [22-23, 25-26] des modes de vibration actifs en Raman du PVK, du copolymère et du PPV. I: intensité ; t.f: très faible; f: faible; M: Moyen; F: Fort; T.F: Très Fort.

La bande située à  $1577\text{ cm}^{-1}$  du PVK est décalée à  $1568\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de copolymère. La bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement C-C du PPV est intense dans le spectre du copolymère. Enfin, la bande à  $1599\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration C=C quinoïdal du PVK apparaît comme un épaulement prononcé de la bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Il est également important de noter que la bande observée à  $1626\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement C=C des groupes vinyle présente un rapport d'intensité avec la bande la plus intense qui est similaire au PPV et non au PVK. Enfin, la bande située à  $1626\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la liaison étirements C=C du groupe vinyle du PVK est plus prononcée dans le copolymère [23].

En résumé, les études par spectroscopie FTIR et de diffusion Raman indiquent que le copolymère formé comporte bien des segments de polyvinylcarbazole et de polyphénylène-vinylène, avec un spectre IR du copolymère plus proche de celui du PVK et un spectre Raman plus proche de celui du PPV. Les différences relevées ci-dessus proviennent de modifications de symétrie, de conformation et de conjugaison. Certains effets peuvent s'expliquer par des segments de chaque polymère comportant un nombre très restreint de monomères, avec notamment la présence de dicarbazole. Ainsi, les blocs du PVK ne sont plus en libre rotation à cause de greffage des blocs du PPV, ce qui a pour effet de rendre inactif en certaines vibrations du PVK. L'évaluation du rapport d'intensité des bandes situées à  $1577\text{ cm}^{-1}$  et  $1626\text{ cm}^{-1}$  indique une augmentation de 0,742 à 1,12. Ce rapport d'intensité peut être lié à l'extension de la longueur de conjugaison (cas du PPV [25-26]) mais il n'est pas possible de conclure ici du fait de la contribution significative provenant des groupements PVK.

### 3.5. Analyse par diffraction de rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sur les films du PVK, du PPV et du copolymère ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS 5000 (40 kV, 30 mA) de radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=1,54\text{ \AA}$ ) à l'IMN. Les films et poudres ont été déposés sur des substrats de silice.

Le diagramme de diffraction de rayons X du copolymère est comparé à ceux du PVK et du PPV sur la figure 2.7. Ces diagrammes sont caractéristiques de polymères à caractère amorphe à semi-cristallin avec une certaine organisation supramoléculaire.

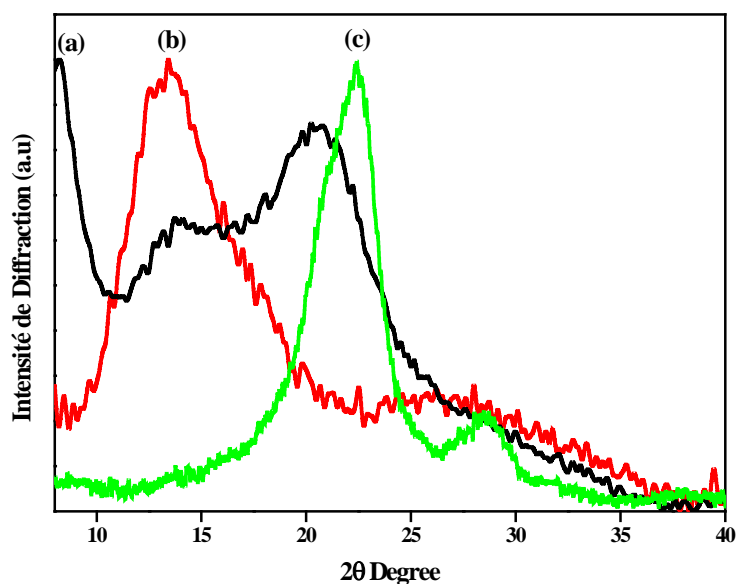


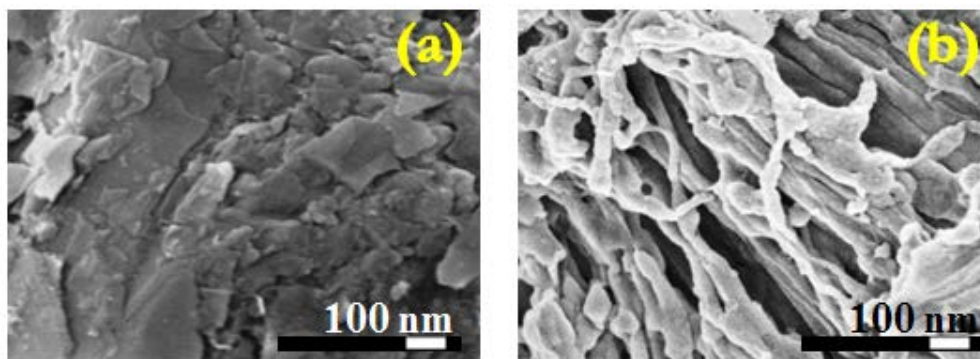
Figure 2.7: Diagrammes de diffraction des rayons X de (a) PVK, (b) copolymère et (c) PPV.

Deux pics importants sont observés à  $13,7^\circ$  et  $21^\circ$  dans le cas de PVK et à  $22,5^\circ$  et  $28,5^\circ$  pour le PPV. L'allure générale du diagramme de diffraction pour le copolymère est très différente de celle du PPV et du PVK. Il s'agit là encore d'une signature de la formation d'un copolymère. Dans le cas du copolymère, le diagramme de diffraction est dominé par un pic intense assez large situé à  $13,7^\circ$  et une bande large et moins intense vers  $25^\circ$ - $26^\circ$ . On retrouve le pic à  $13,7^\circ$  pour le PVK, mais dans la zone du pic dominant à  $2\theta = 21^\circ$  pour le PVK et à  $22,5^\circ$  pour le PPV, on a un minimum d'intensité pour le copolymère. Ceci suggère une organisation supramoléculaire spécifique au copolymère. En tenant compte de la relation de Bragg  $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ , les distances caractéristiques correspondant au maximum d'intensité sont évaluées à  $6,5 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 13,7^\circ$ ) et  $3,2 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 28,5^\circ$ ). Dans le cas du PPV et ses dérivés, on assiste à la formation d'agrégats avec une distance inter-moléculaire inférieure à  $4 \text{ \AA}$ . Des calculs montrent également que deux chaînes d'oligomère du PPV parallèles doivent être distantes de  $4 \text{ \AA}$  au maximum pour qu'il y ait délocalisation due à l'agrégation [27]. Ces distances sont comparables à une liaison Van der Waals dont la distance inter-moléculaire caractéristique varie de  $3$  à  $6 \text{ \AA}$ . Pour le copolymère, cette étude suggère donc une structure semi-cristalline avec une organisation des chaînes en interactions van der Waals.

Pour vérifier et préciser les effets de ces interactions sur une échelle nanométrique et micrométrique, une étude par microscopie électronique à balayage et à transmission a été effectuée.

### 3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 2.8 montre la morphologie de PVK ainsi que du copolymère.



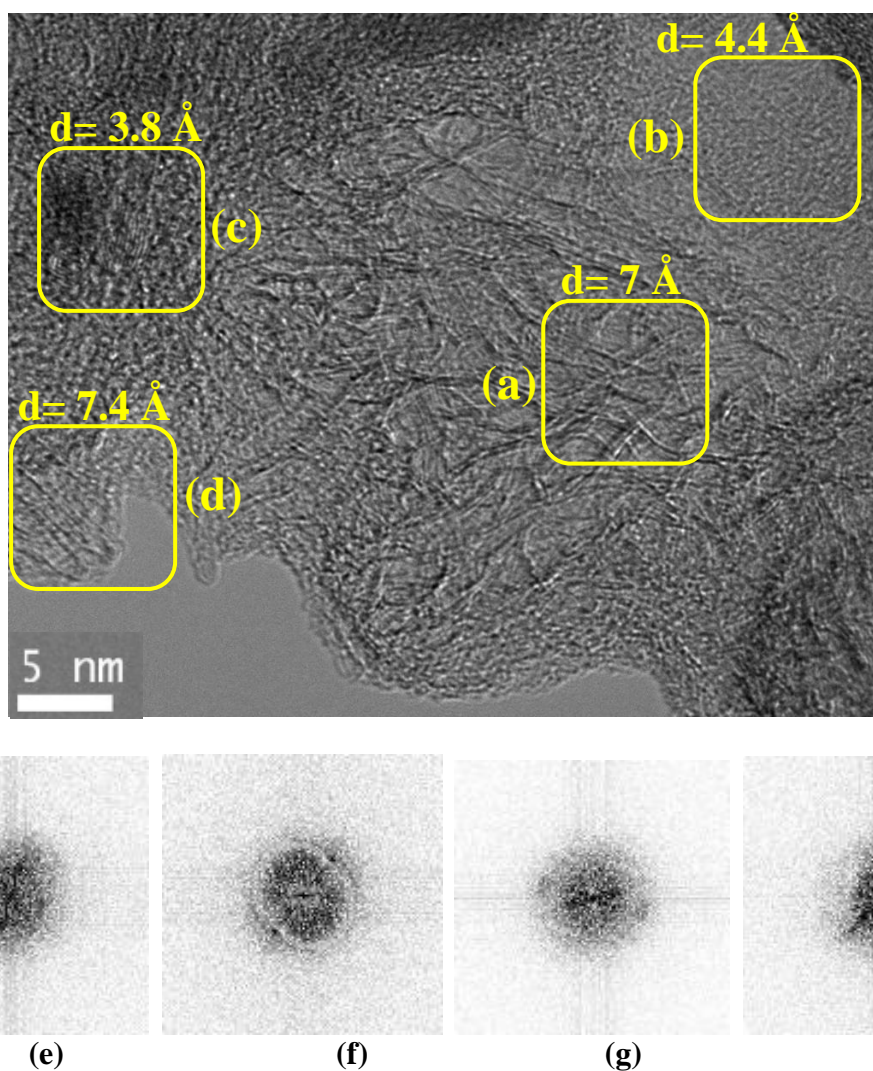
*Figure 2.8: Images MEB de (a) PVK et (b) copolymère.*

Une modification importante de la morphologie de la structure est observée par comparaison du copolymère avec le PVK. La formation d'une structure nanofibrillaire est observée dans le cas du copolymère avec un diamètre de fibres d'environ 100 nm et de longueur plusieurs micromètres. Cette morphologie est originale par rapport à celle des deux polymères PVK et PPV. Cette super-organisation à une échelle sub-micrométrique peut avoir comme origine un arrangement supramoléculaire particulier induit par la structure du copolymère, comme suggéré par l'étude par diffraction de rayons X. Afin de tenter de mettre en évidence un l'arrangement supramoléculaire, une étude par microscopie électronique à transmission (TEM) a été effectuée avec l'aide d'Eric Gautron à l'IMN.

### **3.7. Analyse par microscopie électronique à transmission**

Nous avons pu imager le copolymère par microscopie électronique à transmission. La préparation de l'échantillon consiste à déposer une goutte de la solution de copolymère dispersé dans le chlorobenzène sur une grille de microscopie. Les images du copolymère ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission FEG Hitachi HF2000 sous une tension de 100 kV à température ambiante.





**Figure 2.9:** Cliché MET du copolymère montrant la présence de phase relativement ordonnée. En bas: Transformées de Fourier (e), (f), (g) et (h) des zones encadrées a), (b), (c) et (d) respectivement.

Sur cette image MET, on peut voir des contrastes sous forme de traits sombres et clairs traduisant la présence d'un ordre dans de très nombreux domaines. Cette étude n'a pas été faite à plus fort grossissement volontairement pour ne pas provoquer de modification ou de dégradation du copolymère sous le faisceau d'électrons. Les distances caractéristiques de cet ordre ont été extraites à partir de l'analyse des transformées de Fourier de quatre zones, comme indiqué par les cadres jaunes sur le cliché. Des distances voisines de 4 Å et de 7 Å sont obtenues, en bon accord avec celles déduites de l'étude par diffraction de rayons X. On peut donc conclure à l'existence de zones semi-cristallines et de zones amorphes pour le copolymère synthétisé.

En résumé, les diverses caractérisations présentées ci-dessus ont permis de confirmer la formation d'un copolymère constitué d'unités vinylcarbazole et phénylène-vinylène. Ce copolymère présente des signatures spectroscopiques (RMN, FT-IR, Raman) singulières en plus

de celles qui caractérisent le PVK et le PPV. Il possède une stabilité en température légèrement accrue par rapport à celle du PVK, le polymère thermiquement le moins stable des deux. Ce copolymère présente une morphologie fibrillaire à l'échelle sub-microscopique et une structure de type semi-cristallin avec une organisation supramoléculaire prononcée du fait de liaisons inter-chaines de Van der Waals.

Nous présentons ci-dessous l'étude des propriétés d'absorption et d'émission de ce copolymère. Ces propriétés doivent présenter des signatures du greffage d'unités vinylcarbazole et phénylène-vinylène. Une attention particulière a été apportée pour mettre en évidence d'éventuels phénomènes de transfert de charge ou d'énergie et une dynamique excitonique particulière du fait de la migration d'excitons le long du squelette du copolymère, ou encore d'interactions entre chaînes. Afin d'améliorer la compréhension de la structure et du comportement photophysique observé, la modélisation du copolymère à l'état fondamental et à l'état excité est présentée dans le Chapitre 3.

## 4. Propriétés optiques du copolymère PVK-PPV

### 4.1. Etude par spectroscopie d'absorption optique

Les spectres d'absorption optique ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre "Cary 2300 VARIAN" ayant une gamme spectrale étendue de 180 nm à 3300 nm. Les spectres d'absorption optique ont été mesurés sur substrat de silice pour la poudre du copolymère (après dispersion dans le chlorobenzène) et les films de PVK et de PPV après traitement thermique à 300 °C afin de disposer de références. Tous les spectres normalisés au maximum de l'absorption sont présentés sur la figure 2.10.

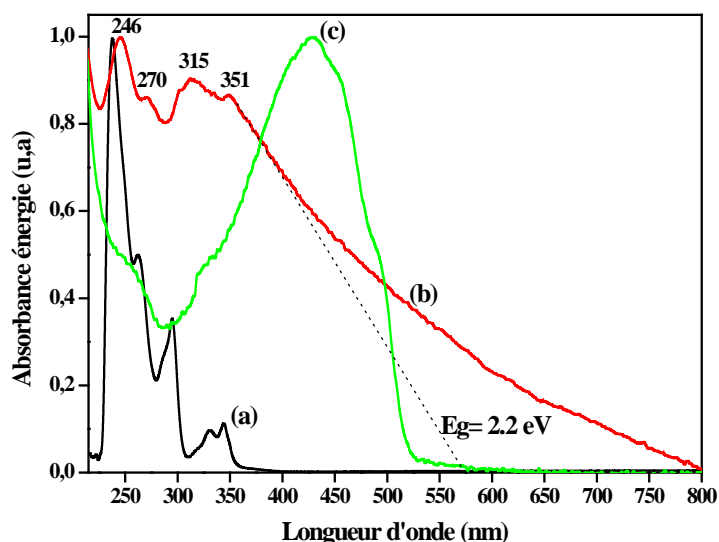


Figure 2.10: Spectres d'absorption optique de (a) PVK, (b) copolymère et (c) PPV.

Le spectre d'absorption optique du copolymère est assez inhabituel car il présente un déclin très progressif à travers tout le visible. Dans la gamme UV, on distingue des bandes bien marquées qui ressemble davantage au spectre du PVK que du PPV. Ainsi, on identifie six bandes situées, respectivement, à 246 nm, 270, 303, 315, 329 et 351 nm quand les bandes du PVK sont situées respectivement à 232, 260, 294, 330 et 343 nm [23, 28]. Dans le visible, la diminution progressive mesurée entre 400 et 800 nm avec des inflexions peu prononcées vers 400 et 600 nm pour le copolymère ne ressemble pas à l'absorption de l'un ou l'autre polymère. En effet, le PVK n'absorbe pas dans le visible alors que l'absorption du PPV est dominée par une bande large d'absorption avec plusieurs inflexions et s'étendant jusqu'à 520 nm. Pour les polymères conjugués, les bandes d'absorption dans le visible sont généralement attribuées aux segments pi-conjugués et transition  $\pi-\pi^*$ , avec des segments conjugués plus longs produisant un décalage de l'absorption vers le rouge [29]. Des bandes polaroniques au-delà de 600 nm et bipolaroniques dans le proche IR peuvent également apparaître lorsque le polymère est dopé. Les précédentes caractérisations spectroscopiques n'ont pas mis en évidence de traces d'un éventuel dopage, indiquant que le copolymère a été correctement réduit et donc dé-dopé par le traitement à l'hydrazine. Toutefois on ne peut exclure la présence résiduelle d'espèces produisant un faible dopage et contribuant à ce spectre en particulier dans la gamme 600-800 nm. Plus vraisemblablement, le déclin progressif est surtout la signature de segments conjugués du PPV avec une grande dispersion de longueurs de conjugaison résultant de la synthèse. Ces segments de PPV de diverses longueurs résultent du greffage avec les unités de vinylcarbazole, mais on ne peut exclure que l'oxydation du précurseur du PPV par le  $\text{FeCl}_3$  ait produit des chaînes comportant des segments avec une grande dispersité de longueur de conjugaison, greffées ou non avec le PVK. Devant la complexité du système étudié, il n'a hélas pas été possible d'exploiter l'étude par spectroscopie Raman pour évaluer qualitativement la distribution de longueur de conjugaison. Il est toutefois possible d'estimer un gap optique par la méthode de l'asymptote au maximum d'absorption. La valeur du gap est estimée à environ 2,2 eV, comme indiqué par la droite en pointillés sur la figure 2.10. Ce gap est attribué aux transitions électroniques  $\pi\rightarrow\pi^*$  du squelette carboné. En se référant au PVK, cette valeur a été fortement réduite, ce qui reflète la présence de la conjugaison provoqué par l'insertion des motifs de PPV sur l'épine dorsale de PVK. L'absorption dans le proche UV est plutôt dominée par les blocs de (poly)vinylcarbazole.

#### 4.2. Etude par spectroscopie de photoluminescence stationnaire (PL)

Les spectres de luminescences ont été mesurés sur des poudres et films déposés sur des substrats de silice, à l'aide d'un spectrophotomètre Fluorolog 3 JOBIN-YVON. Les spectres d'émissions de PVK, du PPV et du copolymère correspondant sont représentés sur la figure 2.11.

Les profils de la photoluminescence sont enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 360 nm.

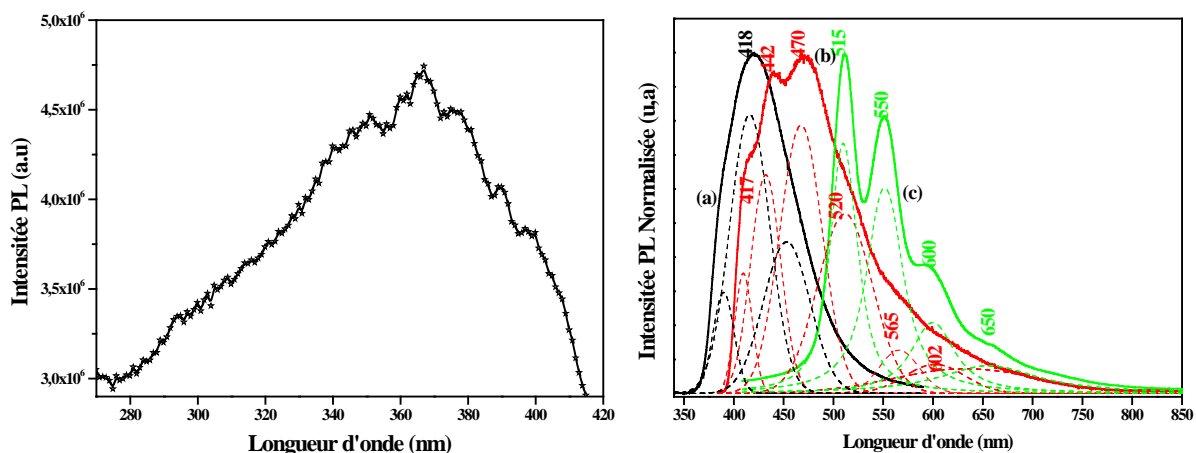


Figure 2.11: (à gauche) Spectre d'excitation du copolymère ; (à droite) spectres PL normalisés au maximum d'émission pour (a) PVK, (b) copolymère et (c) PPV ( $\lambda_{excitation} = 360$  nm).

Sous cette excitation, le spectre d'émission du PVK est dominé par une bande large dont le maximum est à 418 nm [11, 23] et celui du PPV comporte 4 bandes principales à 515, 550 et 600 et 650 nm. La photoluminescence du copolymère est située dans la région spectrale allant de 400 à 750 nm, avec quatre bandes bien marquées respectivement situées à 417, 442, et 470 et à 520 nm ainsi que des bandes de plus faible intensité à 565 et 602 nm, voire au-delà pour expliquer la lente baisse de l'intensité. Bien que l'émission du copolymère couvre en partie la gamme d'émission du PVK ainsi que la gamme d'émission du PPV, il apparaît clairement que ce spectre ne peut s'analyser par la somme pondérée des spectres du PVK et du PPV, le maximum d'intensité à 470 nm pour le copolymère correspondant à une zone où le signal émis par chaque homopolymère est faible. On remarque que les bandes caractéristiques d'émission du PPV sont présentes dans le cas de copolymère avec un éventuel léger décalage, ce qui confirme la présence d'unités PPV. La décomposition des trois spectres permet de mettre en évidence d'éventuelles bandes non directement appariées à une contribution présente dans le PVK ou le PPV. Cette décomposition est effectuée à l'aide de fonctions gaussiennes ayant une largeur à mi-hauteur comprise entre 24 et 74 nm, à l'exception d'une bande plus large pour ajuster le signal résiduel aux plus grandes longueurs d'onde (tableau 2.3).

	Longueur d'onde	Intensité relative	Largeur à mi-hauteur
<b>PVK</b> ( $R^2=0.99889$ )	389	0,30	24
	416	0,80	47
	453	0,44	55
	510	0,74	34
	551	0,60	43
<b>PPV</b> ( $R^2=0.99757$ )	600	0,20	53
	655	0,08	120
	409	0,34	34
	432	0,64	35
	467	0,78	50
<b>Copolymère</b> ( $R^2=0.99932$ )	514	0,52	63
	565	0,13	45
	601	0,09	74
	635	0,07	175

*Tableau 2.3 : Paramètres de décomposition des spectres de PL*

On confirme alors que les deux bandes les plus intenses à 442 et 470 nm ne trouvent pas directement d'équivalent dans les homopolymères, si ce n'est la bande un peu large à 455 nm du PVK. Outre une origine liée à cette bande à 455 nm du PVK, ces deux bandes les plus intenses à 442 et 470 nm peuvent trouver leur origine dans des segments de PPV de conjugaison très courte. En effet, une émission décalée vers le bleu pour le PPV a déjà été mise en évidence, notamment dans notre équipe [30]. Cette bande a été attribuée à des segments conjugués de 2 à 3 unités PV. L'émission par ces segments n'est habituellement pas effective du fait de la migration des excitons vers des segments de plus grande longueur de conjugaison. Il faut donc une structure moléculaire particulière présentant des segments conjugués courts, ou encore une structure supramoléculaire provoquant une rupture de conjugaison, ce qui inhibe la migration des excitons des segments courts isolés vers les segments plus longs. Dans le cas du copolymère, le greffage entre unités PV et VK est évidemment favorable à la formation de segments courts. Concernant la migration d'excitons inter-chaines, le caractère semi-cristallin du copolymère avec des distances d'environ 3 Å y est a priori favorable. Enfin, la spectroscopie d'absorption a mis en évidence la présence de segments conjugués plus longs vraisemblablement attribués au PPV et responsables des bandes de photoluminescences à 520 et 565 nm.

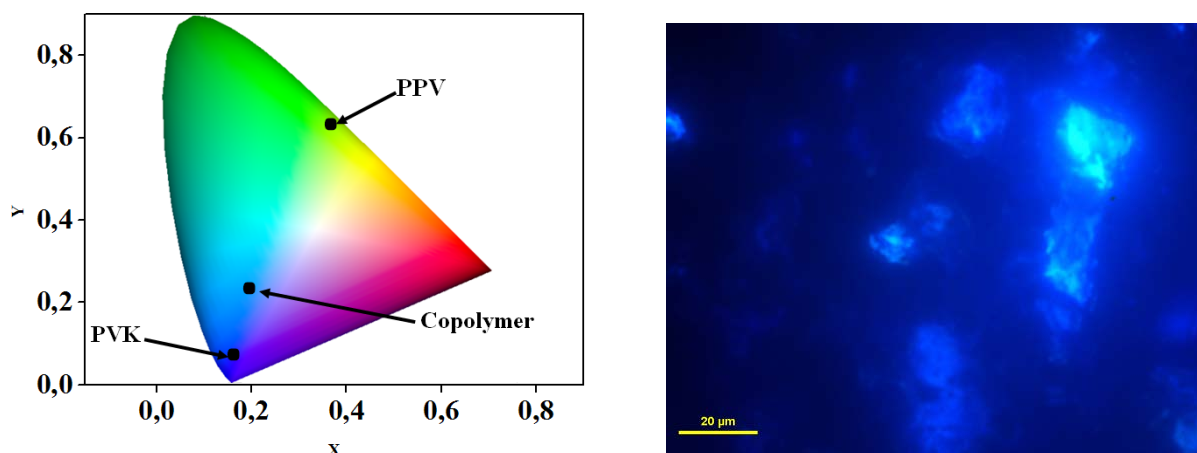


Figure 2.12: (à droite) Positionnement en couleur sur le diagramme colorimétrique CIE ( $x,y$ ) du PVK ( $x=0.1575$ ;  $y=0.0814$ ), du copolymère ( $x=0.1964$ ;  $y=0.2272$ ) et du PPV ( $x=0.3787$ ;  $y=0.5919$ ) (à gauche). A droite : image de fluorescence du copolymère sous excitation UV (échelle : 20  $\mu\text{m}$ ).

La couleur de la photoluminescence du copolymère a été déterminée à partir des spectres de photoluminescence et reportée en coordonnées ( $x,y$ ) sur un diagramme CIE. La couleur de notre copolymère est bleu clair, significativement éloigné du bleu profond du PVK et du vert du PPV de référence (Figure 2.12). Ceci est confirmé avec les observations au microscope de fluorescence sous une excitation à 340 nm. Cette observation confirme également que le produit de la synthèse n'est pas un simple mélange des deux homopolymères, du moins dans la limite de séparation du microscope (environ 1  $\mu\text{m}$ ).

#### 4.3. Etude par spectroscopie de photoluminescence transitoire (PLRT)

Les études par spectroscopie de photoluminescence transitoire ont été effectuées en utilisant le montage à partir d'un laser pulsé avec une raie excitatrice à 400 nm. La caméra à balayage de fente (*streak camera*) fournit une image 3D de l'évolution de la fluorescence en fonction du temps. Le faisceau laser primaire de longueur d'excitation égale à 800 nm est obtenu par un système Hurricane X de Spectra-Physics possédant une amplification régénérative. Les impulsions obtenues ont une durée de 100 fs, avec une cadence de 1 kHz. Chaque impulsion possède une énergie de 1mJ, ce qui équivaut donc à une puissance d'1W par période. Le signal de luminescence est résolu temporellement en utilisant une *streak camera* (Hamamatsu C7700) couplée à une caméra CCD (charge-coupled device) (ORCAII) qui permet d'acquérir numériquement les images en 3 dimensions (3-D) (temps, longueur d'onde, et intensité en fausse couleur). L'intensité de photoluminescence est traduite sur des images 3D par un code couleur où le maximum d'intensité est rouge.

Les images 3D de la photoluminescence résolue dans le temps (PLRT) du PVK, du PPV et du copolymère sont présentées sur la figure 2.13.

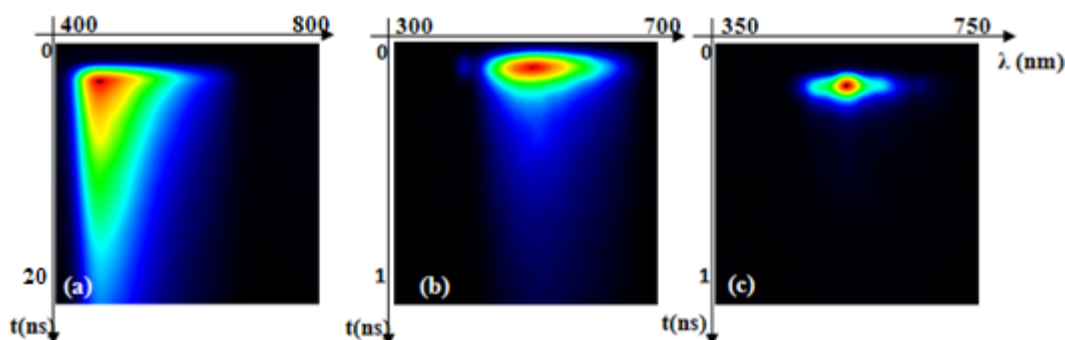


Figure 2.13: Images 3D de photoluminescence résolue en temps du (a) PVK, (b) copolymère et (c) PPV. La région d'analyse spectrale est décalée de 50 nm dans le cas du PPV. ( $\lambda_{excitation} = 400$  nm)

Ces images montrent qualitativement l'évolution déjà caractérisée en PL stationnaire, de la gamme spectrale de la PL du copolymère qui est intermédiaire entre celle du PVK et celle du PPV. Il convient de ne pas comparer les intensités absolues entre ces trois images car le code couleur adopté varie du rouge pour le plus intense au noir pour l'absence de signal, quelque soit l'intensité absolue mesurée. L'information nouvelle concerne le déclin de photoluminescence. Il apparaît clairement que ce déclin est plus rapide pour le copolymère que celui du PVK mais est bien plus lent que celui du PPV.

Une analyse plus fine est effectuée à l'aide de la figure 2.14, qui présente les déclin d'intensité de la PL intégrée sur toute la gamme spectrale pour le PVK, le PPV et le copolymère sur une échelle logarithmique en ordonnée dans une gamme de temps allant de 0 à 1.1 ns. Les déclin de l'intensité de luminescence dans le temps sont normalisés à 1 à  $t = 0$  s. Ces déclin ont été reproduits à l'aide de deux fonctions exponentielles couplées.

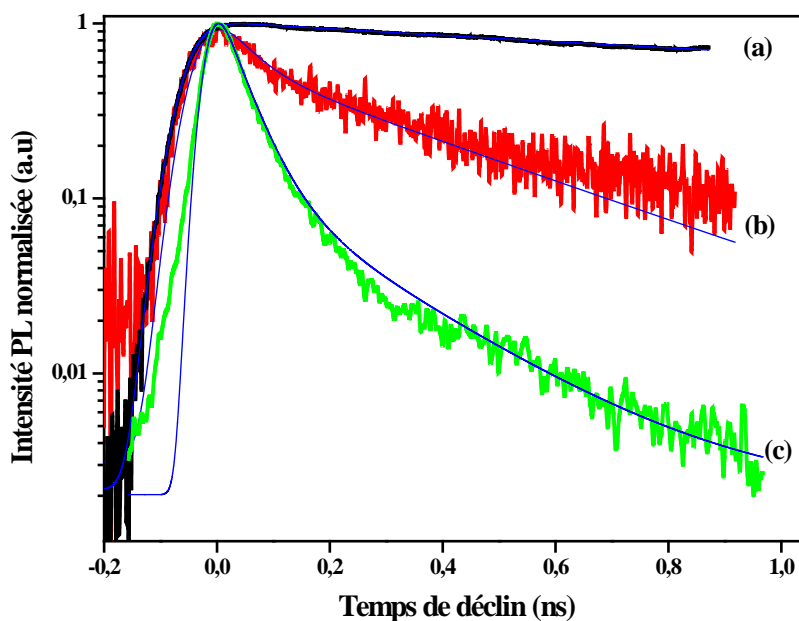


Figure 2.14: Spectres de déclin de photoluminescence du (a) PVK, (b) copolymère, (c) PPV. ( $\lambda_{excitation} = 400$  nm)

Le déclin de la luminescence des états excités fait intervenir deux types de processus en compétition : des processus radiatifs et des processus non radiatifs. La proportion relative et le temps caractéristique associé à ces processus détermine l'efficacité de la luminescence. Si le canal non radiatif est très rapide, une part importante des excitations photo-générées va décliner par ce chemin avant d'avoir le temps d'émettre radiativement. La luminescence sera donc affaiblie. En supposant qu'une seule espèce est excitée, un processus de déclin monomoléculaire (pas d'interactions entre les espèces excitées) est observé. Les déclins sont correctement reproduits durant cette étude en utilisant deux fonctions exponentielles non-couplées [31-32]

$$\frac{dn_1}{dt} = G(t) - \beta_1 n_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\frac{dn_2}{dt} = G(t) - \beta_2 n_2 \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $n_1$  et  $n_2$  sont les populations excitées,  $\beta_1 = (1/\tau_1)$  et  $\beta_2 = (1/\tau_2)$  sont les taux de déclins pour chaque espèce,  $G(t)$  est la réponse du laser: une fonction gaussienne avec un maximum pour la position  $t_0$  dite début du déclin, une intensité intégrée  $I$  et une largeur  $\sigma$ :

$$G(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (\text{Eq.3})$$

La population totale d'espèces excitées est  $n = A_1 n_1 + A_2 n_2$

où  $A_1$  et  $A_2$  sont des constantes proportionnelles à l'intensité PL pour chaque population. Pour plus de clarté, on introduit les poids  $P_1$  et  $P_2$  donnés en pourcentage relatif pour chaque population  $n_1$  et  $n_2$  qui contribuent au temps de déclin selon la relation:

$$P_i(\%) = \frac{A_i * \tau_i}{\sum A_i \tau_i} \quad (\text{Eq.4})$$

On définit également le temps d'affaiblissement moyen noté  $\tau_{\text{moy}}$  par l'expression:

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{(A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2)}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (\text{Eq.5})$$

On peut accéder aux deux temps radiatif et non radiatif par les deux équations suivantes :

$$\tau_R = \frac{\tau_{\text{moy}}}{Q_{\text{PL}}} \quad \text{et} \quad \tau_{\text{NR}} = \frac{\tau_{\text{moy}}}{1 - Q_{\text{PL}}} \quad (\text{Eq.6})$$

où  $Q_{\text{PL}}$  représente le rendement quantique de la photoluminescence mesuré avec une sphère intégratrice monté sur le spectrophotomètre Fluorolog 3.

Les résultats des ajustements et valeurs de rendement quantique sont résumés dans le tableau 2.4.



	P <sub>1</sub> (%)	P <sub>2</sub> (%)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{\text{moy}}$ (ns)	Q <sub>PL</sub> (%)
PVK	11.10	88.90	1,58	33,41	29.90	16.6
PPV	29.50	70.50	0.04	0,20	0,15	19
Copolymère	24.80	75.20	0.09	0,45	0,36	5

*Tableau 2.4: Valeurs des paramètres obtenues à partir des ajustements des déclin de photoluminescence.*

Intéressons-nous d'abord au rendement quantique de photoluminescence. Le rendement quantique de photoluminescence est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés pour une longueur d'onde excitatrice donnée. D'après le tableau 2.4, le rendement quantique du copolymère PVK-PPV (5%) est nettement plus faible que celui du PPV (19%) [33] et du PVK (16,6%) [34]. Il s'agit d'une signature que le greffage entre les deux polymères provoque une modification profonde du comportement électronique et excitonique, comportement très éloigné d'un simple mélange de PVK et de PPV. Dans le cas du PPV, on rappelle que, dans une certaine limite, le rendement quantique ( $Q_{\text{PL}}$ ) augmente lorsque la température de conversion diminue [33]. Ceci a été attribué à des mécanismes de recombinaison intrachânes sont plus efficaces lorsque la température de conversion est plus faible. En d'autres termes, le rendement diminue lorsque les effets interchânes sont plus importants, favorisant les recombinaisons non radiatives. En revanche, la fluorescence du PVK a été attribuée à l'émission des excimères, qui s'établit lorsque deux chromophores partagent leurs électrons  $\pi$  dans l'état excité. [35-37]. Il en résulte une plus longue durée de vie, typiquement 30 ns, que l'on n'observe pas pour le copolymère.

Concernant l'analyse des déclin de photoluminescence, les valeurs sont reportées dans le Tableau 2.4. On remarque que le temps de vie moyen pour le copolymère est presque deux ordres de grandeur plus courte que celui du PVK alors qu'il n'est qu'environ deux fois plus long que celui du PPV. Ce résultat suggère là-encore que l'émission au sein du copolymère provient principalement des segments PPV. Cette hypothèse est confortée par les valeurs assez proches pour l'ensemble des paramètres d'ajustements, que ce soit les temps  $\tau_1$  et  $\tau_2$  ou les proportions  $P_1$  et  $P_2$ . Ce résultat très important pour comprendre le comportement émissif du copolymère formé a été confirmé par la modélisation des états excités d'une structure modèle du copolymère (Chapitre 3).

En se référant au PPV, le temps de déclin le plus long  $\tau_2$  est usuellement attribué à l'émission qui résulte de la migration des excitons. Pour le copolymère, cette interprétation semble également valable pour expliquer la valeur environ deux fois plus longue de  $\tau_2$ . La présence de nombreuses zones « semi-cristallines » au sein du copolymère peut favoriser la migration des excitons interchaines.

En résumé, les études des comportements d'absorption optique et de photoluminescence du copolymère PVK-PPV présentent ont permis d'établir un comportement particulier où l'on retrouve certaines caractéristiques du PVK ou du PPV, mais aussi des contributions originales résultant du greffage entre les deux polymères. Il en résulte une couleur d'émission bleu clair plus proche de celle du PVK que du PPV. Pourtant, l'étude des déclin de photoluminescence montre au contraire un comportement très différent de celui du PVK mais assez proche de celui du PPV. Afin de préciser l'origine de ce comportement original et établir la relation entre structure et propriétés, la modélisation d'un système modèle pour le copolymère a été effectuée et est présentée dans le Chapitre 3.

## 5. Effet de l'agent oxydant $\text{FeCl}_3$ sur la croissance du copolymère PVK-PPV

Le comportement optoélectronique de ces systèmes  $\pi$ -conjugués résulte en particulier des transferts de charge intra- ou inter-chaines et des longueurs de conjugaison, conséquences de la structure moléculaire et supramoléculaire. Dans cette Partie, nous avons souhaité étudier s'il est possible de modifier la structure du copolymère en agissant sur un paramètre-clé de la synthèse, à savoir l'agent oxydant  $\text{FeCl}_3$ . Ainsi, une modification de la contribution respective des segments PVK et PPV dans les propriétés photo-physiques est envisagée en fonction des cinétiques de réaction mises en jeu. La modulation de la synthèse de ce copolymère en changeant la quantité de  $\text{FeCl}_3$  est similaire à la démarche de Nirmalya Ballav *et al.* pour des copolymères à base de PVK et polythiophène [10]. Ils ont montré que la quantité d'agent oxydant influe fortement sur le degré de polymérisation de PVK et a pour conséquence des modifications de structure et des propriétés. Ici, deux autres copolymères ont été synthétisés qui diffèrent par la quantité d'agent oxydant de  $\text{FeCl}_3$  (750 et 1000 mg en plus de la première synthèse à 250 mg). Nous avons effectué une série d'analyse des propriétés photo-physiques dans le but de mettre l'accent sur la contribution respective de chaque type de polymère.

Les trois copolymères ont été synthétisés par le même chemin oxydatif et sous les mêmes conditions que celles décrites précédemment. Dans la suite, les trois copolymères seront notés en fonction de la concentration de  $\text{FeCl}_3$ :

- (a) copolymère synthétisé en utilisant 250 mg de  $\text{FeCl}_3$  (copolymère étudié jusque là),
- (b) copolymère synthétisé en utilisant 750 mg de  $\text{FeCl}_3$ ,
- (c) copolymère synthétisé en utilisant 1000 mg de  $\text{FeCl}_3$ .

Nous avons déterminé le rendement de polymérisation des copolymères (a), (b) et (c), à partir du rapport de masse de produit final sur la masse des polymères utilisés comme réactifs. On trouve un rendement respectivement, de 54,1%, 58,1% et 64%. D'après Nirmalya Ballav *et al.*,

cette augmentation du rendement peut être attribué à un degré de polymérisation plus élevé et un plus fort *cross-linking* entre blocs de PVK [10].

Nous avons effectué les mêmes caractérisations que le copolymère de départ (IR, Raman, MEB, photoluminescence stationnaire et transitoire de photoluminescence) sur ces copolymères.

**Caractérisations par spectroscopie IR.** Les analyses par spectroscopie IR sont présentées sur la figure 2.15. Plusieurs différences notables entre les copolymères (a) d'une part et (b) et (c) d'autre part, sont identifiées. Il apparait clairement que les spectres des copolymères (b) et (c) sont très similaires à celui du PVK. Il semble donc qu'une augmentation de la concentration de  $\text{FeCl}_3$  par un facteur 3 ou 4 ne favorise pas le greffage de davantage de PPV avec le PVK, bien au contraire le *cross-linking* des chaînes du PVK semble beaucoup plus favorisé.

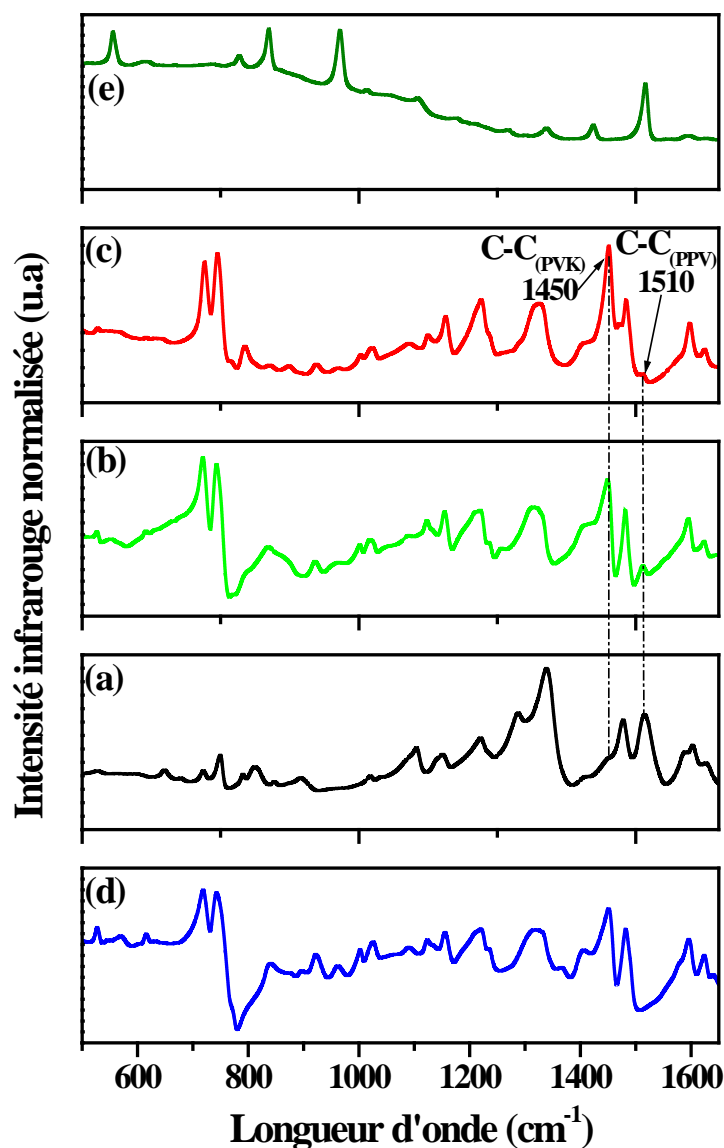


Figure. 2.15: Spectres Infrarouges du copolymère (a), du copolymère (b), du copolymère (c), du PVK (d) et du PPV (e).

Le rapport des intensités de deux pics C-C<sub>(PVK)</sub> à 1450 cm<sup>-1</sup> (vibration du noyau de PVK) et C-C<sub>(PPV)</sub> à 1510 cm<sup>-1</sup> (étirement C-C du PPV) est présenté Tableau 2.5, dans le but d'évaluer la contribution attribuée aux motifs PVK ou PPV. Il apparait que plus on augmente la concentration du FeCl<sub>3</sub>, plus la contribution du PVK augmente et s'accompagne d'un étouffement de celle du PPV.

	C-C <sub>PVK</sub> / C-C <sub>PPV</sub>	Valeur du rapport
PVK-PPV (c)	1/0,266	3,759
PVK-PPV (b)	0.836/0,466	1,794
PVK-PPV (a)	0.344/0,656	0,524

Tableau 2.5: Variation d'intensité des bandes IR relatives au C-C de PVK et au PPV et valeur du rapport pour les copolymères (a), (b) et (c).

**Caractérisations par spectroscopie de diffusion Raman.** Pour les analyses par diffusion Raman présentée figure 2.16, nous avons évalué dans un premier temps les vibrations attribuées au PVK. Plusieurs raies caractéristiques du PVK (721, 1128 et 1159 cm<sup>-1</sup>) sont ici progressivement étouffées du copolymère (a) au copolymère (c). Mais les raies les plus intenses à 1020 et 1320-1330 cm<sup>-1</sup> demeurent intenses. Dans la gamme 1400-1600 cm<sup>-1</sup> où les raies sont caractéristiques des vibrations des liaisons carbone-carbone des cycles aromatiques, les trois bandes caractéristiques du PVK sont présentes mais avec des intensités relatives différentes. Quant aux modes de vibration du PPV, la raie à 1159 cm<sup>-1</sup> de déformation C-H de benzène voit son intensité diminuer du copolymère (a) au (b) et quasiment disparaître pour le copolymère (c). La bande 1330 cm<sup>-1</sup> semble bien présente, bien qu'il soit difficile dans ce dernier cas de la séparer du doublet 1320-1330 cm<sup>-1</sup> de la contribution du PVK. Pour la bande située à 1585 cm<sup>-1</sup> attribuée à la vibration C-C du groupe phényle de PPV, elle est bien présente pour les copolymères (a) et (b) avec un léger décalage dans ce dernier cas, mais on observe un minimum d'intensité pour le copolymère (c). Il est toutefois difficile de conclure sur la disparition de cette bande car elle est entourée de 2 bandes attribuées au PVK mais situées de part et d'autre à seulement 10 cm<sup>-1</sup>, décalage qui peut se produire pour diverses raisons. Ces évolutions spectrales en fonction de la quantité d'agent oxydant sont discutées conjointement avec les tendances déterminées par spectroscopies optiques à la fin du chapitre.

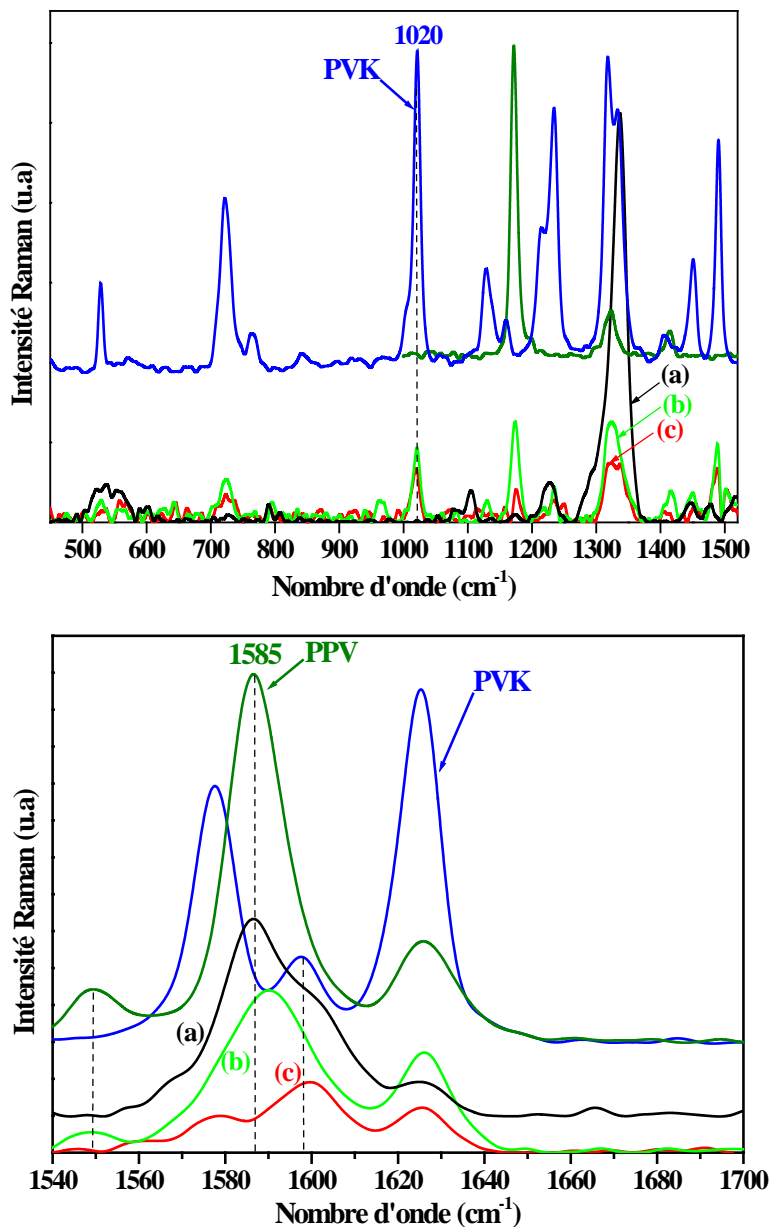


Figure 2.16: Spectres Raman des copolymères référencés (a) en noir, (b) en rouge et (c) en vert clair. Le spectre du PVK (bleu) et du PPV (vert foncé). (Les données sont prises à leurs intensités réelles,  $\lambda_{exc} = 1064\text{nm}$ ).

Etude par microscopie électronique à balayage. Les observations par microscope électronique à balayage (figure 2.17) ont permis de mettre en évidence une structure fibrillaire pour le copolymère (a), globulaire pour (c) et une morphologie intermédiaire moins bien définie pour le copolymère (b).

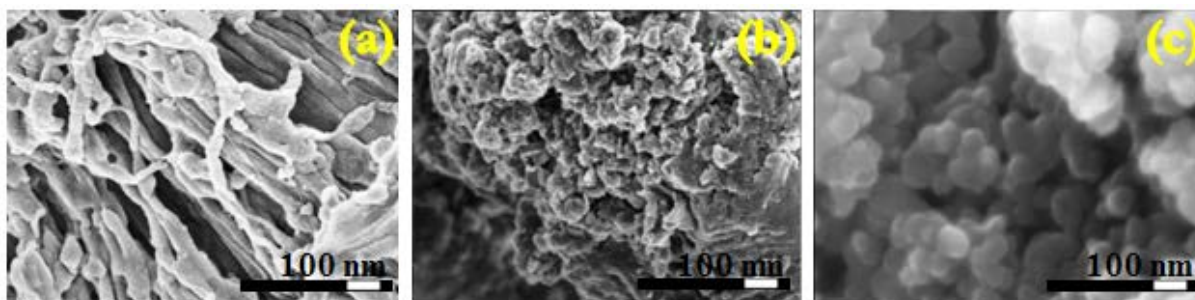


Figure 2.17: Topographies de surface obtenues par microscope électronique à balayage du copolymère (a), copolymère (b) et du copolymère (c) (échelle 100 nm).

**Etude par diffraction de rayons X.** Les diagrammes de diffraction de rayons X sont assez similaires pour les 3 copolymères. On note toutefois une diminution du caractère semi-cristallin lorsque la concentration en  $\text{FeCl}_3$  augmente. En effet, les diagrammes (figure 2.18) présentent un pic principal large à  $2\theta = 13,7^\circ$  qui s'élargit quand on passe du copolymère (a) à (c), ainsi qu'un pic moins intense et très large vers  $27^\circ$  avec un rapport d'intensité entre ces deux pics qui est à peu près respecté. Cette étude montre également qu'il n'est pas possible de relier directement la morphologie du copolymère observée à l'échelle 10-100 nm à la structure supramoléculaire caractérisée en DRX.

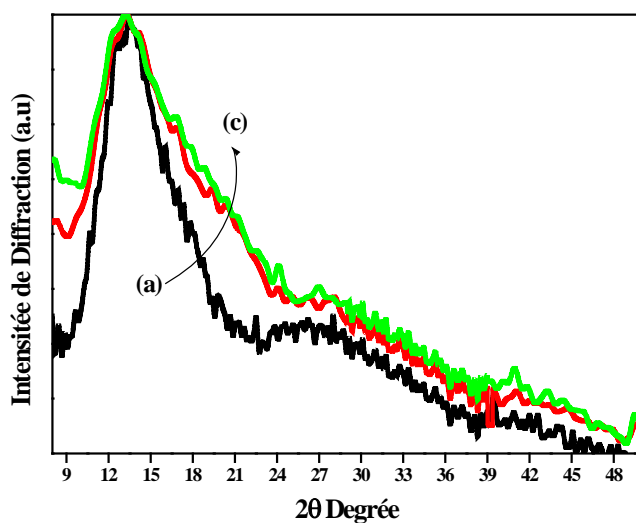


Figure 2.18: Diagrammes de diffraction des rayons X : en rouge copolymère (a), en rouge copolymère (b), et en vert copolymère (c).

**Etude par spectroscopie d'absorption optique.** Les spectres d'absorption optique sont présentés figure 2.19. On note une forte évolution de l'absorption qui se rapproche de celle du PVK lorsque la concentration en agent oxydant augmente. La bande d'absorption caractéristique du PPV qui s'étend de 300 à 520 nm demeure présente mais est moins marquée pour (b) que pour (a) et elle devient très faible pour le copolymère (c). Ceci se traduit par des gaps optiques estimés par la méthode de la tangente à 2,20, 2,57 et 2,95 eV pour les copolymères (a), (b), et (c)

respectivement. Les spectres montrent encore la présence de plusieurs bandes d'absorption étroites dans le domaine UV, situées respectivement à 246, 270, 303, 315, 329 et 351 nm pour le copolymère (a), à 248, 270, 301 et 347 nm pour le copolymère (b), et à 241, 269, 289, 297 et 345 nm pour le copolymère (c). Ainsi, dans les conditions rencontrées en (b) et plus encore (c), l'absorption optique est fortement dominée par celle du PVK alors que l'effet de copolymérisation avec du PPV est de moins en moins visible.

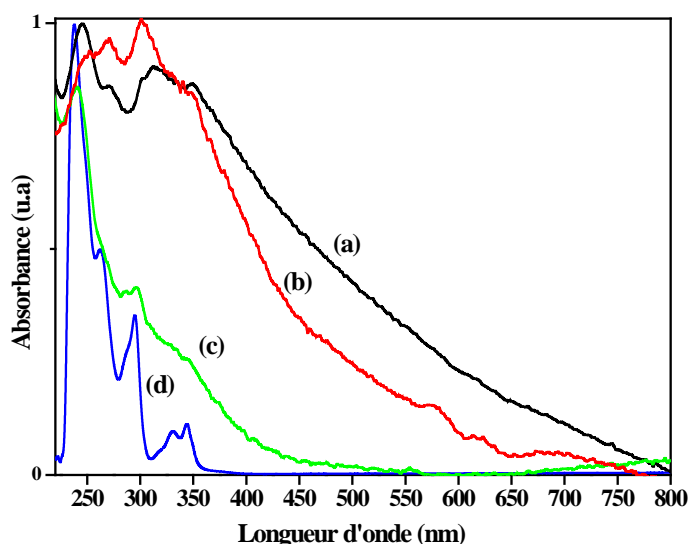


Figure 2.19: Spectres d'A.O des copolymères (a), (b), (c) et du PVK (d).

**Etude par spectroscopie de photoluminescence stationnaire.** Les spectres de photoluminescence stationnaire, figure 2.20, montrent que sous la même excitation lumineuse (360 nm), la réponse des trois copolymères est très similaire, ce qui apparaît de manière flagrante sur la figure en insert. On retrouve un spectre large qui s'étend de 400 à 700 nm, où trois principales bandes apparaissent respectivement à 417, 440 et 470 nm avec un maximum d'émission identique pour les trois copolymères à environ 470 nm. Alors que les études par spectroscopie d'absorption optique et FT-IR laissaient planer un doute sur la présence de PPV et donc la formation d'un copolymère pour une synthèse à concentration élevée en  $\text{FeCl}_3$ , les spectres de photoluminescence montrent sans ambiguïté que l'émission très particulière du copolymère PVK-PPV (250 mg de  $\text{FeCl}_3$ ) est conservée. Il convient de ne pas comparer quantitativement les intensités car la quantité de polymère et la surface exposée ne sont pas strictement identiques. Toutefois, cela suggère une augmentation de l'intensité de PL lorsque la concentration de  $\text{FeCl}_3$  augmente, suite à l'augmentation de la masse moléculaire [38]. Si l'on considère que les segments de PVK sont plus nombreux et plus longs dans le copolymère [39-40] il en résulte une absorption accrue sur les segments PVK suivie d'un transfert d'énergie entre les motifs de PVK et le PPV.

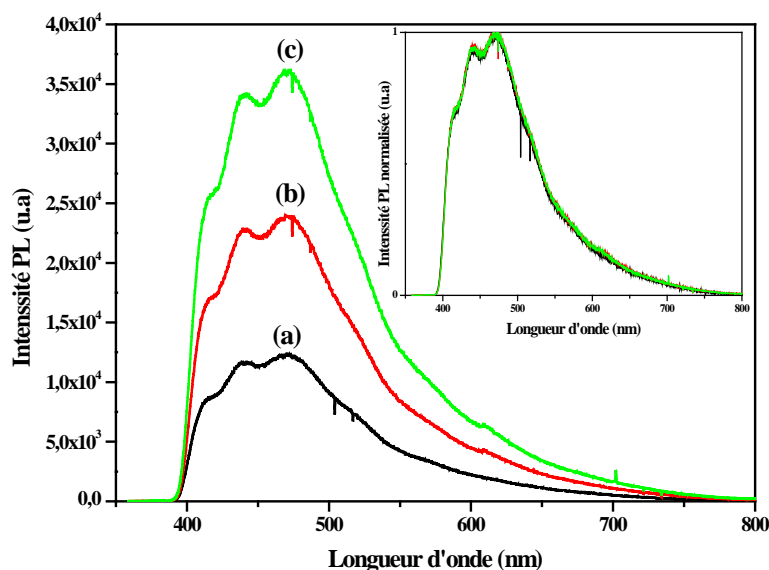


Figure 2.20: Spectres de photoluminescence des copolymères (a), (b) et (c). ( $\lambda_{excitation} = 360 \text{ nm}$ )

**Etude par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps.** De même les mesures de déclin temporels de photoluminescence, présentés sur la figure 2.21 et tableau 2.6, montrent que la durée de vie moyenne des excitons est de plus en plus courte du copolymère (a) au copolymère (c). Un résultat central concerne les valeurs des temps de déclin moyens qui sont environ 100 fois plus faibles ici que dans le PVK de départ, n'ayant pas subi l'oxydation du  $\text{FeCl}_3$ . Les valeurs sont ainsi très proches de celles du PPV dont les segments dominant donc le caractère émissif du copolymère alors que l'absorption dans le proche UV est dominée par les segments de PVK. Ces résultats montrent donc que le copolymère est le siège de transfert très efficaces - au sein d'une même chaîne- de type donneur-accepteur des segments de PVK vers les segments de PPV (ou plutôt d'oligo-PV). Ceci est également supporté par les simulations effectuées et présentées dans le Chapitre 3.



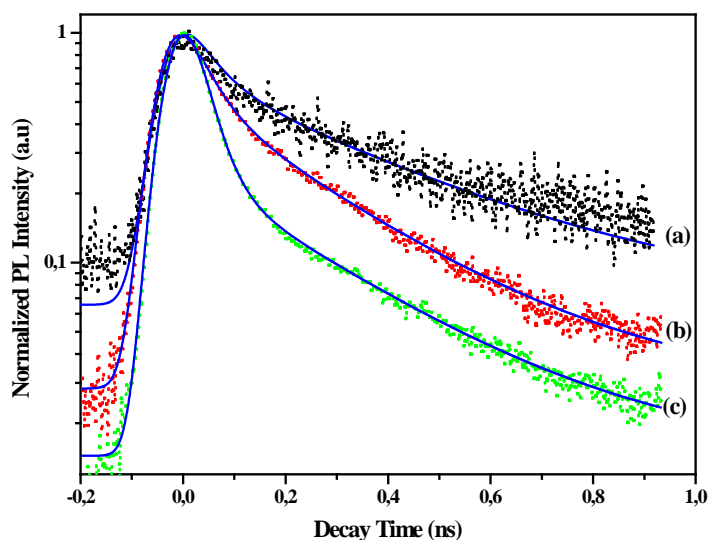


Figure 2.21: Déclins de photoluminescence des copolymères (a), (b) et (c).

	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	P1(%)	P2(%)	$\tau_{\text{moy}}$ (ns)
PVK-PPV (a)	0,095	0,45	24,75	75,24	0.36
PVK-PPV (b)	0,045	0,27	28,19	71,80	0.21
PVK-PPV (c)	0,030	0,28	52,47	47,52	0.14

Tableau 2.6: Changement et simulation des paramètres des ajustements des déclins de photoluminescence des copolymères (a), (b) et (c).

## 6. Discussion

Pour mieux comprendre la relation intime entre la structure et les propriétés optiques du copolymère synthétisé et sur la base de l'ensemble des résultats présentés ci-dessus, nous proposons un mécanisme possible de greffage du PPV sur le squelette du PVK après oxydation avec  $\text{FeCl}_3$ . En se basant sur les résultats expérimentaux, en particulier l'IR, l'appariation de la bande vers  $794 \text{ cm}^{-1}$  ( $790 \text{ cm}^{-1}$  en Raman) montre la formation de dimère de N-vinylcarbazole (figure 2.5).

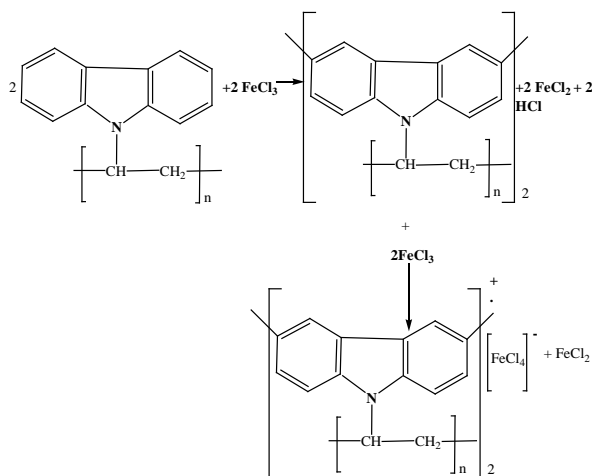
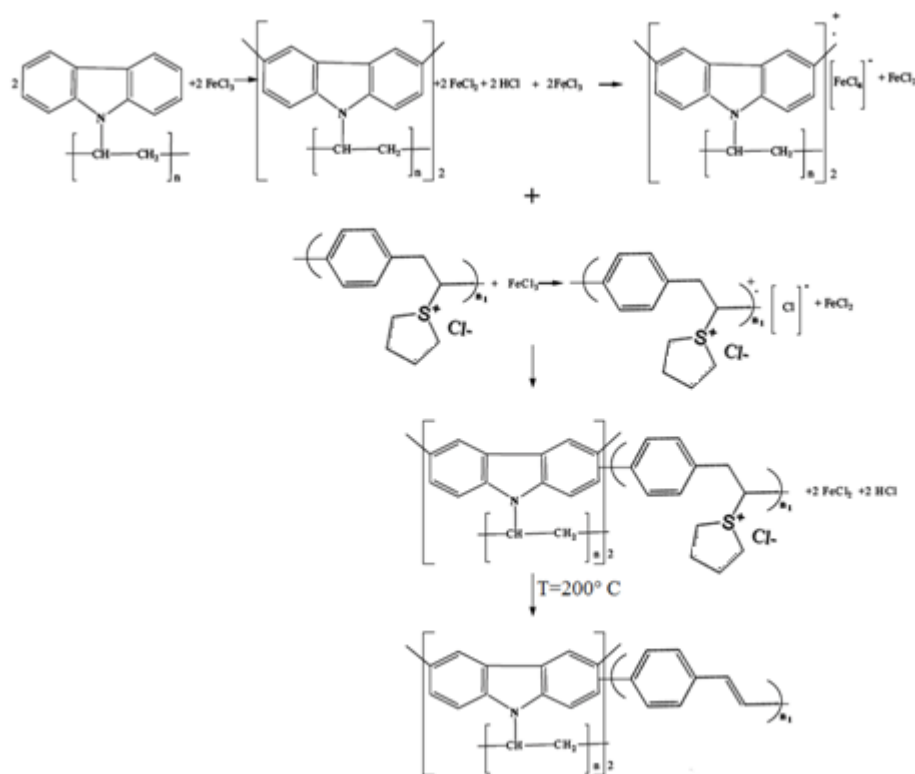


Figure 2.22: Mécanisme de formation de dimère de N-vinylcarbazole par couplage chimique ou "cross-linking" des unités carbazole [10-11].

Les modifications apportées sur les bandes de spectres IR vers 720 et 742  $\text{cm}^{-1}$  peuvent provenir de l'encombrement stérique des blocs de PPV greffés sur les unités carbazoles, et les calculs des densités de spins montrent que le couplage des unités de PVK au PPV intervient sur le noyau aromatique de PVK. Nous représentons décrit le mécanisme de greffage sur la figure 2.23.



**Schéma 2.23: Mécanisme proposé pour la formation du copolymère de PVK-PPV à partir du précurseur du PPV comportant un groupement tétra-hydrothiophène.**

Cette localisation du greffage entre PVK et PPV est déduite des résultats expérimentaux et des calculs théoriques présentés au Chapitre 3. Ce greffage a permis une amélioration de la stabilité thermique jusqu'à 450  $^\circ\text{C}$  ainsi que des propriétés émissives remarquables où l'on retrouve des bandes caractéristiques du PPV et une nouvelle bande qui au maximum d'intensité. La position de cette bande peut provenir de segments très courts de 2 ou 3 unités de PV greffés au VK [29, 41-42] ou encore d'une nouvelle espèce à caractère hybride associé simultanément au VK et PV. La simulation des états excités effectuées dans le Chapitre 3 permet d'explicitier et renforcer les conclusions et hypothèses avancées ici.

## 7. Conclusion

Un nouveau copolymère élaboré à partir du poly(9-vinylcarbazole) et du précurseur soluble du poly(phénylènevinylène) a été élaboré par une voie oxydative en utilisant le  $\text{FeCl}_3$ . La synthèse de

ce copolymère a été confirmée par FTIR, Raman et RMN  $^{13}\text{C}$ , tandis que les études par MEB, MET, spectroscopies d'absorption optique et de photoluminescence ont permis de déterminer ses caractéristiques. Par rapport aux deux polymères d'origine, le copolymère présente une structure semi-cristalline et une morphologie fibrillaire mais n'est pas soluble dans les solvants usuels. Ce copolymère présente une émission intermédiaire entre celle du PVK (bleu) et du PPV (vert) mais son rendement quantique est plus faible que celui de ces deux polymères. Un mécanisme possible de formation avec des segments de quelques unités phénylène-vinylène greffés avec des unités dimère de N-vinylcarbazole a été proposé. Afin de provoquer une copolymérisation différente pouvant modifier le nombre d'unités PV et/ou VK, nous avons également étudié l'effet de la quantité de  $\text{FeCl}_3$ . Ceci influe considérablement sur la morphologie et l'absorption optique, le caractère semi-cristallin est un peu atténué mais le spectre d'émission est très peu affecté. Ces modifications ont pu être attribuées pour partie au nombre d'unités VK.

On peut affirmer que ce copolymère présente des propriétés lui permettant d'être exploité comme couche active dans des dispositifs électroniques organiques d'affichage ou de stockage d'énergie. Toutefois, un handicap majeur pour mettre en oeuvre ce copolymère par voie liquide est son insolubilité, résultant certainement des segments phénylène-vinylène alors que le PVK est soluble. Une stratégie consistant à ajouter des groupements fonctionnels tels que MEH pourrait permettre d'y remédier.

Ce chapitre paraît utile dont le but de la compréhension du lien entre les propriétés et la structure et la détermination de la contribution de chaque bloc dans notre copolymère. A fin d'appréhender plus finement la structure du copolymère ainsi formé et déterminer sa structure électronique, nous avons effectué une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

## Références bibliographiques

- [1] **L'âge du plastique, Découverte et utilisations.** Christian Marais. Edition L'harmattan, ISBN : (2005) 2-7475-8037-7.
- [2] **Synthesis and Properties of Poly(arylene vinylene)s.** Andrew B. Holmes, Andrew C. Grimsdale, *Conjugated Polymers Handbook*, Chapter 4. (2007) 978-1-4200-4359-4.
- [3] **R. A. Wessling, R. G. Zimmerman.** U.S. Patent, 3(532) (1970) 643.
- [4] **The polymerisation of xylylidene bisalkylsulfonium.** R. A. Wessling. *Journal polymer Science polym. symp.*, 72 (1985) 55.
- [5] **Precursor polymers to poly(p-phenylene vinylene) and its heteroatomic derivatives. polymerisation mechanism.** B. R. Cho. *Progress in polymer science*, 27 (2002) 307–355.
- [6] **Highly conducting poly(para-phenylene vinylene) prepared from a sulfonium salt.** I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi, M. Hirooka, *Polymer communication* 25 (1984) 327.
- [7] **Pattern Doping into Non-Substituted Poly(p-phenylene vinylene) by a Simple Vacuum Process for a Multicolored Luminescence Medium.** H. Mochizuki, T. Mizokuro, N. Tanigaki, X. Mo, T. Hiraga, *Polymer Journal* 38 (2006) 73–78
- [8] **The thermal conversion of the tetrahydrothiophene precursor polymer to poly(p-phenylene vinylene).** M. Herold, J. Gmeiner, M. Schwoerer. *Polymers for advanced technologies*, 10 (1999) 251–258.
- [9] **Preparation and Optoelectronic Properties of a Novel Poly(N-vinylcarbazole) with Covalently Bonded Titanium Dioxide.** Y. Han, G. Wu, H. Chen, M. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 882–888.
- [10] **A conducting composite of polyN-vinylcarbazole and polythiophene.** N. Ballav, M. Biswas, *Synthetic Metals* 132 (2003) 213–218.
- [11] **Synthesis and characterization of novel graft copolymers of Poly(N-vinylcarbazole) and Poly(3-methylthiophene) for optoelectronic applications.** M. Chemek, J. Wéry, M. Bouachrine, M. Paris, S. Lefrant, K. Alimi, *Synthetic Metals* 160 (2010) 2306–2314.
- [12] **Synthesis, fabrication and characterization of poly[3-3'(vinylcarbazole)] (PVK) Langmuir–Schaefer films.** P. Bertonecello, A. Notargiacomo, C. Nicolini, *Polymer* 45 (2004) 1659–1664.
- [13] **Preparation and optoelectronic properties of a novel poly(N-vinylcarbazole) with covalently bonded titanium dioxide.** Y. Han, G. Wu, H. Chen, M. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 882–888.
- [14] **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Volume 1.** Hari Singh Nalwa. *Stability of conducting polymers* (2001).
- [15] **Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle spinning NMR.** G. Metz, X. Wu, S.O. Smith, *Journal of Magnetic Resonance A* 110 (1994) 219–227.
- [16] **Dielectric and <sup>13</sup>C n.m.r. studies of various stereostructural forms of poly (N-vinyl carbazole).** S.J. Mumby, M.S. Beevers, *Polymer* 26 (1985) 2014–2020.
- [17] **Heteronuclear decoupling in rotating solids.** A.E. Bennett, C.M. Rienstra, M. Auger, K.V. Lakshmi, R.G. Griffin, *Journal of Chemical Physics* 103 (1995) 6951–6959.
- [18] **Determination of Molecular Order in Cold-Stretched Poly(p-phenylene vinylene) Thin Films by <sup>13</sup>C DECODER NMR.** M.L. Kropewnicki, D.J. Schaefer, M. Hehn, W. Dermaut, H.J. Geise, B.F. Chmelka, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 22 (2002) 275–297.
- [19] **Inclusion of the cation iodonium (I<sup>3+</sup>) into the structure of poly(N-vinylcarbazole).** M.C. González, J.J. del Val, F. Zamora, *Polymer* 42 (2001) 9735–9743.
- [20] **A study of the relationship between the electroluminescence characteristics and compositions of PPV-PVA-based polymers.** Chang W-P, Whang W-T. *Polymer* 37 (1996) 3493-3499.
- [21] **Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries.** M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro Sol, I. Baltog, N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2556–2563.
- [22] **Spectroscopic evidence for the bulk polymerization of N-vinyl carbazole in the presence of single-walled carbon nanotubes.** M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, P. Gomez-Romero, *Polymer* 48 (2007) 5279-5288.
- [23] **Grafting of oligo-N-vinyl carbazole on single walled carbon nanotubes.** B. Zaidi, N. Bouzayen, J. Wéry, K. Alimi, *Journal of Molecular Structure* 971 (2010) 71–80.
- [24] **Triarylamine N-functionalized 3,6-Linked Carbazole Main Chain Polymers and Copolymers: Preparation and Physical Properties.** A. Kulasi, H. Yi, A. Iraqi. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 45 (2007) 5957–5967.
- [25] **Spectroscopic studies of polaronic and bipolaronic species in n doped poly (p-phenylene vinylene).** I. Origin, J. P. Buisson, S. Lefrant; *Physical Review B*. 57 (1998) 7050.
- [26] **Theoretical and experimental investigation of absorption and raman spectra of poly(paraphenylene vinylene).** E. Mulazzi, A. Ripamont, J. Wery, B. Dulieu, S. Lefrant. *Phys. Rev. B*. 60 (1999) 16519–16525.
- [27] **Interchain electronic excitations in poly(phenylenevinylene) (PPV) aggregates.** S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bisho, *Journal of physical chemistry B* 104 (2000) 7029–7037.

- [28] Annealing treatment and carbon nanotubes concentration effects on the optical and vibrational properties of single walled carbon nanotubes functionalized with short oligo-N-vinyl carbazole. B. Zaidi, N. Bouzayen, J. Wéry, K. Alimi, *Materials Chemistry and Physics* 126 (2011) 417–423.
- [29] In *Handbook of Conductive Polymers*, J.L. Brédas, T.A. Skotheim, ed. (Marcel Dekker, New York, 1986) Vol. 2, p.859; J.L. Brédas, R.R. Chance, R.H. Baughman, and R. Silbey, *Journal of Chemistry Physics* 76 (1982) 3673.
- [30] **Elaboration of Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes for Tunable Photoluminescence Properties.** F. Massuyeau, J.L. Duvail, H Athalin, J.M. Lorcy, S Lefrant, J Wery, E. Faulques, *Nanotechnology* 20 (2009) 155701.
- [31] **Structure-properties correlation of copolymers derived from poly(phenylene vinylene) (PPV).** M. Mbarek, B. Zaidi, J. Wery, K. Alimi, *Synthetic Metals* 162 (2012) 1762-1768.
- [32] **Theoretical study of the alkoxy groups effect on PPV-ether excited states, a relationship with femtosecond decay.** M. Mbarek, B. Zaidi, K. Alimi, *Spectrochimica Acta Part A* 88 (2012) 23–30.
- [33] **Photoluminescence properties of new PPV derivatives.** F. Massuyeau, E. Faulques, S. Lefrant, M. Majdoub, M. Ghedira, K. Alimi, J. Wéry. *Journal of Luminescence* 131 (2011) 1541-1544.
- [34] **Ligand exchange leads to efficient triplet energy transfer to CdSe/ZnS Q-dots in a poly(N-vinylcarbazole) matrix nanocomposite.** A. Khetubol, S-V Snick, A. Hassinen, E. Fron, Y. Firdaus, L. Pandey, C. David, K. Duerinckx, W. Dehaen, Z. Hens, M-V. Der Auweraer. *Journal of Applied Physics* 113 (2013) 083507.
- [35] **High-performance polymer light-emitting diodes doped with a red phosphorescent iridium complex.** F.-C. Chen, Y.Y. Mark, E. Thompson, J. Kido, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 2308-2310.
- [36] **Fluorescence dynamics of poly(N-vinylcarbazole) in solution: Direct detection of monomer fluorescence and the role of tacticity.** A. Itaya, H. Sakai, H. Masuhara, *Chemical Physics Letters* 146 (1988) 570-575.
- [37] **Excimer dynamics in poly(N-vinylcarbazole) films.** H. Masuhara, N. Tamai, N. Ikeda, N. Mataga, A. Itaya, K. Okamoto, S. Kusabayashi, *Chemical Physics Letters* 91 (1982) 113-119.
- [38] **Influence of a photoconductive polymer matrix on the photoluminescence of cationic polymethine dyes.** N. A. Davidenko, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko, N. G. Kuvshinskii, V. G. Syromyatnikov, S. L. Studzinskii, L. N. Fedorova. *Journal of Applied Spectroscopy*, 68 (2001) 586-592.
- [39] **Miscibility effect on the energy transfer induced luminescence enhancement of polyimide/PVK blends.** C.-J. Chang, Y.-Y. Cheng, M.H. Wang, C.S. Tuan, *Thin Solid Films* 477 (2005) 14-18.
- [40] **Luminescence enhancement by blending PVK with blue PPV copolymer.** D. Wang, Z. Hong, D. Ma, X. Zhao, L. Wang, S. Lu, N. Minami, N. Takada, Y. Ichino, K. Yase, X. Jing, F. Wang, *Synthetic Metals* 102 (1999) 1132-1133.
- [41] *Handbook of conducting polymers*; Skotheim, T. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1986; Vol. 1 and 2.
- [42] **Elaboration of Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes for Tunable Photoluminescence Properties.** F. Massuyeau, J.L. Duvail, H Athalin, J.M. Lorcy, S Lefrant, J Wery, E. Faulques, *Nanotechnology* 20 (2009) 155701.



*CHAPITRE 3*

*ETUDE THEORIQUE D'UN OLIGOMERE À*  
*BLOCS VINYL-CARBAZOLE ET*  
*PHENYLENE-VINYLENE*





## Chapitre 3

## Etude théorique d'un oligomère à blocs PVK et PPV

## 1. Introduction

Nous avons employé dans le deuxième chapitre différentes techniques expérimentales afin de décrire les propriétés du copolymère PVK-PPV. En se basant sur les observations expérimentales, nous avons proposé un mécanisme de greffage et une structure modèle suggérée pour le copolymère. Nous essayons dans ce chapitre de compléter cette étude expérimentale par une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ceci dans le but d'établir avec précision la corrélation structure-propriétés de ce matériau. En effet, il est possible à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de reproduire les propriétés optoélectroniques des polymères. Elle permet également, de concevoir de nouvelles molécules et d'appréhender leurs structures électroniques et leurs propriétés. Elle ne se substitue pas à l'expérience mais elle est particulièrement utile pour trouver une relation intime entre la structure et les propriétés en complémentarité de l'expérience. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet aussi de déterminer un grand nombre d'éléments: géométrie moléculaire, paramètres structuraux, orbitales moléculaires, structure électronique, potentiel d'ionisation et affinité électronique.... C'est dans ce contexte et suivant une démarche précise de calculs qu'a été effectuée l'étude théorique décrite dans ce chapitre afin de décrire la modélisation du copolymère synthétisé. La stratégie adoptée permet de déterminer le processus de greffage en se basant sur le calcul de densité de spin, ensuite de prévoir la structure du copolymère. Les comportements vibrationnels (IR, Raman) et optiques théoriques (absorption optique, photoluminescence) sont confrontés avec les données expérimentales pour estimer la validité de la structure modèle. L'étude présentée ici a permis de préciser le mécanisme de polymérisation du copolymère PVK-PPV et sa structure électronique, le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique et les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) aussi bien à l'état fondamental qu'à l'état excité.

## 2. Méthode et procédures de calculs

La modélisation d'une molécule implique généralement une représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule. Puis on utilise un cadre théorique (mécanique quantique, dynamique moléculaire) pour optimiser la structure, la structure électronique puis évaluer les propriétés physiques de la molécule. Le modèle qui a été exploité dans ce travail est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués à

l'aide du programme GAUSSIAN 09 implanté dans le centre de calculs des Pays de la Loire à Nantes. Le protocole adopté est le suivant :

Une première simulation a été réalisée dans le but de trouver la configuration de la molécule la plus stable. Ainsi plusieurs structures ont été optimisées en adoptant la base 6-31G(d). Cette base a elle-même été testée et semble être la plus fiable pour notre système [1-5]. En parallèle, nous avons effectué les mêmes calculs en utilisant la fonctionnelle hybride des trois paramètres du Becke B3 avec la corrélation non locale de Lee-Yang-Parr, LYP, appelée méthode B3LYP. Cette méthode est employée avec la même base 6-31G(d). Les énergies de l'état fondamental ainsi qu'à l'état excité et les forces d'oscillateur ont été alors étudiées en utilisant les méthodes CIS, TD-DFT et ZINDO/6-31G(d) appliquées aux géométries optimisées pour le copolymère PVK-PPV. Les résultats permettent, grâce à ce formalisme, d'examiner les niveaux HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), le gap HOMO-LUMO et le maximum d'absorption et d'émission ( $\lambda_{\max}$ ).

La stratégie adoptée dans les calculs théoriques est basée sur les calculs de densité de spin en partant du monomère de base, puis le dimère et ainsi de suite. Le choix des liaisons entre unités monomères se fait sur les sites ayant la densité de spin la plus élevée comme c'est le cas dans la littérature [6-8]. Pour exploiter les calculs mais aussi pour valider le choix de la molécule modèle du copolymère, les spectres IR, d'absorption optique et de photoluminescence ont été simulés et comparés aux spectres expérimentaux. En se basant sur les résultats expérimentaux (analyse IR), nous avons constaté qu'il y a très certainement formation du dimère de N-vinylcarbazole avant le greffage avec le PPV.

### 3. Structure modèle du copolymère PVK-PPV

#### 3.1. Choix de la structure modèle

Nous proposons un processus de formation du copolymère afin de disposer d'une structure hypothétique plausible comme base à notre modélisation. Dans notre protocole de synthèse, le polymère PVK est utilisé et mis en présence de  $\text{FeCl}_3$ . Cela conduit notamment à l'oxydation du PVK avec le chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3$ ) en solution. On assiste à la formation des unités dimère de N-vinylcarbazole par "cross-linking" ou couplage chimique des unités carbazole du PVK (voir Chapitre 2 3.2). Cela favorise le processus de greffage sur les sites réactifs des cycles benzéniques du carbazole (figure 3.1). Les unités ou blocs de PPV sont greffés sur les unités de carbazole ainsi formées (figure 3.2).

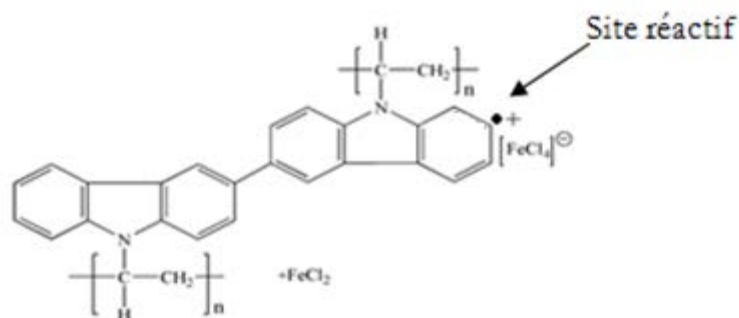


Figure 3.1: Formation des dimères de N-vinylcarbazole par couplage chimique ou "cross-linking" des unités carbazole du PVK.

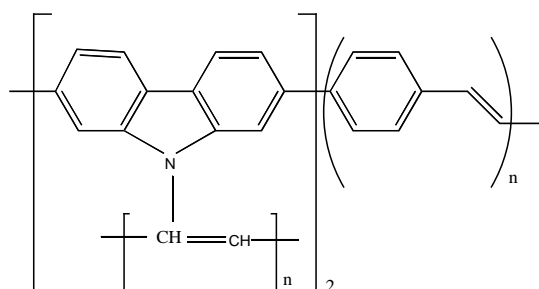


Figure 3.2: Structure chimique proposée pour le PVK-PPV.

Afin de prédire le site de greffage, nous avons calculé la densité de spin pour les différents noyaux formant la structure du copolymère. La densité de spin de chaque site est déduite après optimisation du monomère à l'état oxydé par DFT/B3LYP/6-31G(d). Les densités de spin de chaque site du monomère de PPV et carbazole sont données sur la figure 3.3

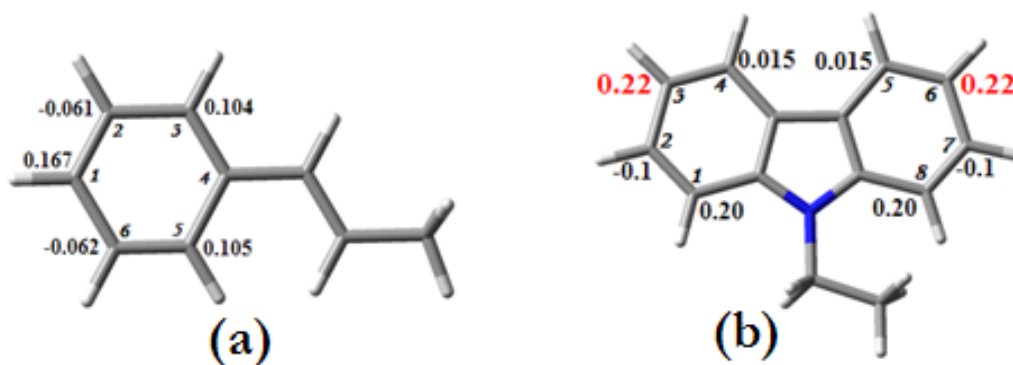
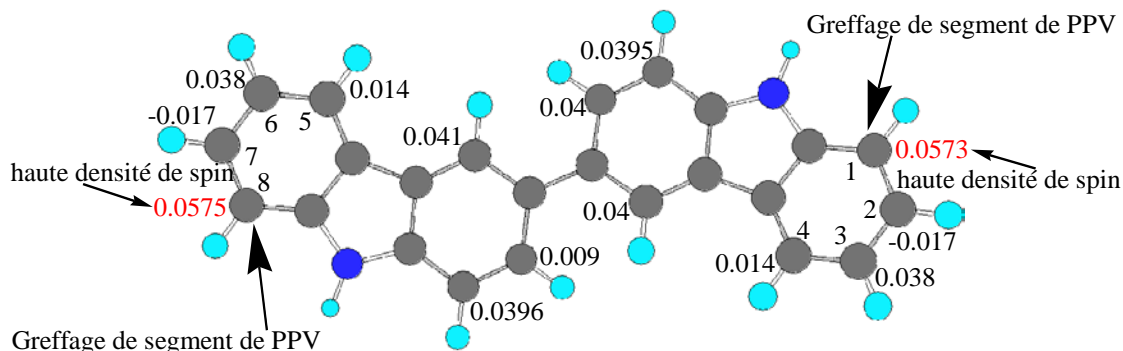


Figure 3.3: Calcul de la densité de spin pour motif de phénylène-vinylène (a), et motif de vinylcarbazole (b).

Pour le monomère carbazole, la densité de spin la plus élevée est observée sur les carbones 3 et 6, mais on note un faible écart avec les sites 1 et 8. Toutefois, l'encombrement stérique lié au groupement  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$  rend peu probable un greffage sur ces sites 1 et 8. Par conséquent, cette étude indique que la formation du dimère de dimère de N-vinylcarbazole s'effectue certainement en position 3 ou 6. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux obtenus sur l'oxydation du

PVK par  $\text{FeCl}_3$  [9-10]. Par conséquent, la formation du dimère de dimère de N-vinylcarbazole s'effectue selon le couplage en position 3 ou 6 comme le montre la figure 3.4.



**Figure 3.4:** Densité de spin pour le dimère de N-vinylcarbazole (atome de carbone : gris, atome d'azote : bleu foncé et atome d'hydrogène : bleu clair).

Pour le dimère, la densité de spin la plus élevée est repérée sur les atomes de carbone 1 et 8 des cycles benzéniques externes du PVK, et par conséquent, on peut déduire que le greffage le plus probable du segment de PPV avec le dimère du N-vinylcarbazole s'effectue en position 1 et 8. Alors, on déduit la structure modèle du copolymère PVK-PPV, comme illustrée sur la figure 3.6.

### 3.2. Validation de la structure modèle choisie

En se basant sur le spectre expérimental IR de copolymère (figure 2.4 chapitre 2), le rapport d'intensité du mode de vibration aromatique du PPV ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ) et de celui du PVK ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ) est de l'ordre 2,56. Bien que l'intensité relative de bandes Raman dépende de plusieurs paramètres autres que la proportion de chaque constituant, nous avons fait l'hypothèse que la proportion de monomère phénylène-vinylène (PV) est voisine de deux à trois pour un monomère vinyl-carbazole (VK). Afin de vérifier la validité de la structure modèle trouvée, plusieurs autres structures modèles ont été proposées et testées tout en conservant les deux motifs de carbazole (comme justifié précédemment), et en faisant varier le nombre des motifs de PPV de deux à quatre unités. Nous anticipons toute l'étude détaillée par la suite pour illustrer, à travers un exemple (molécule comportant deux unités PV de part et d'autre et du dimère de N-vinylcarbazole), le l'écart obtenu entre expérience et calculs.

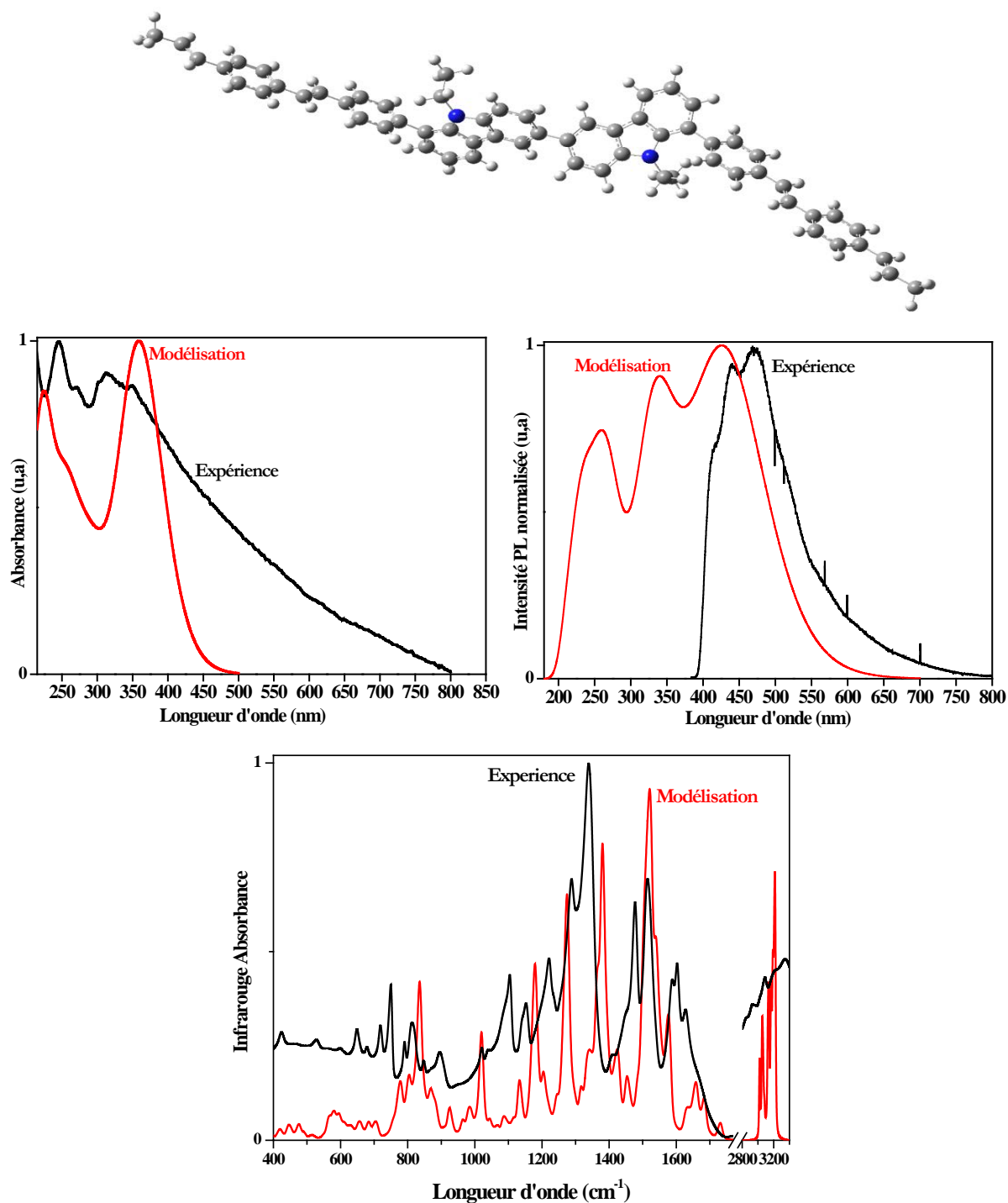


Figure 3.5: Comparaison des spectres d'A.O, PL et IR expérimentaux et simulés à partir de la structure modèle 2PV-2VK-2PV représentée ci-dessus comportant une unité dimère de N-vinylcarbazole et deux unités de PV de part et d'autre.

Cette série de calculs, qui est détaillée par la suite, montre que la structure donnant le meilleur accord entre expérience et théorie (ce n'est pas le cas sur la figure 3.5) est composée par le dimère de carbazole entouré de part et d'autre par un oligomère de trois PV de trois unités chacun, noté 3PV-2VK-3PV (figure 3.6) dont les caractéristiques sont détaillées par la suite.

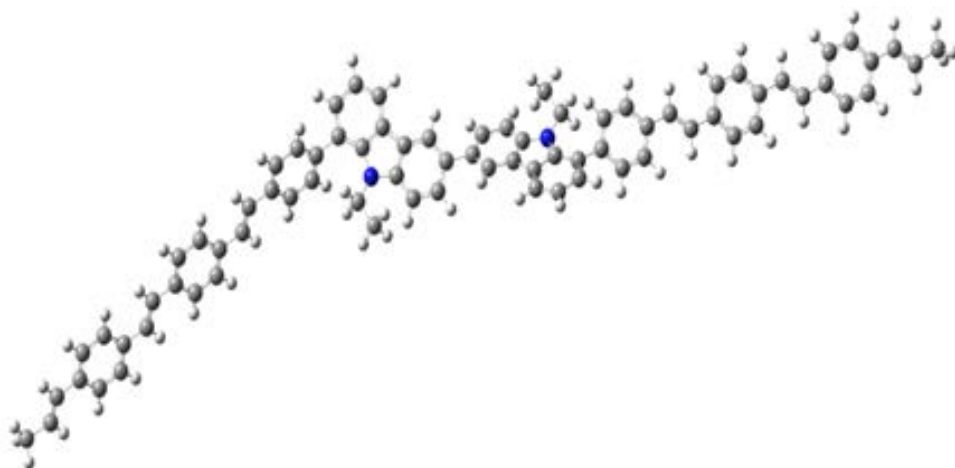


Figure 3.6: Structure modèle proposée pour le copolymère PVK-PPV.

Afin d'alléger le manuscrit, la totalité des simulations effectuées pour les diverses structures comportant de deux à quatre unités PV ne sont pas présentées, bien que ce travail ait été très conséquent à réaliser. Par la suite, nous ne détaillons l'ensemble de la démarche de modélisation que pour la structure donnant le meilleur accord avec l'expérience. Cette étude permet d'établir la relation structure-propriétés du copolymère, en comparant résultats expérimentaux et théoriques. Ainsi, ci-dessous, la structure modèle du système 3PV-2VK-3PV est optimisée. Les modes de vibration sont déterminés et comparés avec le spectre IR expérimental du copolymère afin de valider notre structure modèle. Les orbitales moléculaires sont déterminées à l'état fondamental et à l'état excité. Puis on détermine théoriquement ses propriétés optiques que l'on compare avec les résultats expérimentaux obtenus sur le copolymère PVK-PPV.

Pour confirmer la validité de la structure modèle choisie, le spectre infrarouge de cette structure modèle a été simulé en utilisant la méthode DFT/B3LYP-6-31G (d). On superpose le spectre IR expérimental du PVK-PPV à celui simulé théoriquement dans la figure 3.7.

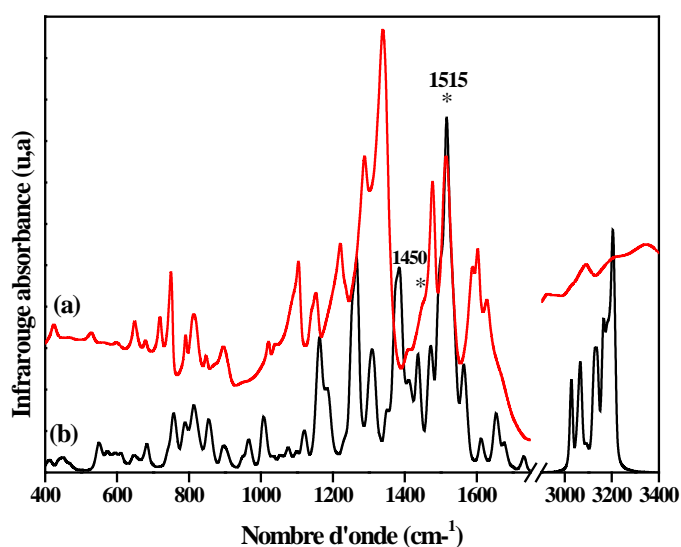


Figure 3.7: Spectres infrarouge du PVK-PPV expérimental (a) et de la structure modèle 3PV-2VK-3PV (b) simulée par DFT/B3LYP/6-31G(d).

On voit que le spectre infrarouge théorique de la structure modèle optimisée reproduit correctement le spectre expérimental jusqu'à  $1800\text{ cm}^{-1}$  avec un décalage assez faible entre les modes de vibrations, décalage qui varie de  $5$  à  $20\text{ cm}^{-1}$  selon les bandes. Ce décalage peut s'expliquer essentiellement du fait que l'optimisation de la structure se fait à l'état gazeux, où les interactions intermoléculaires sont absentes alors qu'à l'état condensé, cas de l'expérience, ces interactions sont présentes et fortes. Cet accord raisonnable entre les deux spectres conforte le choix de la structure modèle (ce n'est pas le cas dans la structure modèle 2PV-2VK-2PV (figure 3.5).

## 4. Modélisation des propriétés géométriques de copolymère PVK-PPV

### 4.1. Etude conformationnelle

La structure modèle obtenue a été optimisée à l'état neutre puis à l'état dopée en utilisant la méthode de calcul B3LYP avec la base 6-31G (d). Au préalable, dans le but de vérifier la stabilité des deux molécules de base dimère de N-vinylcarbazole  $(Cz)_2$  et Cz-PV (figure 3.8-b), des calculs ont été effectués là-encore en utilisant la méthode DFT/B3LYP-6-31G (d). Le calcul consiste en l'itération du calcul de l'énergie de ces deux molécules pour différents angles de torsion entre monomères. L'évaluation de l'énergie relative en fonction de l'angle de torsion est représentée sur la figure 3.8-a (l'angle de torsion est défini comme l'angle  $\theta$  entre les deux plans formés par les unités hétérocycliques de chaque monomère, figure 3.8-b).

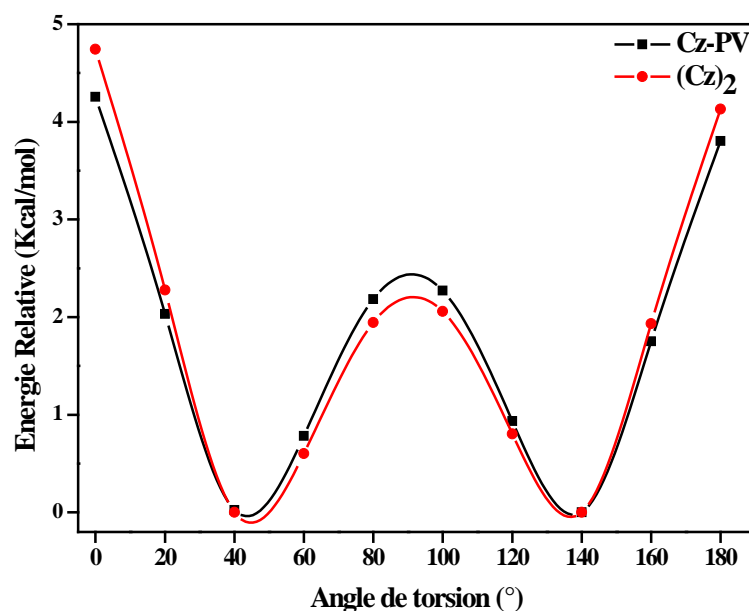


Figure 3.8-a: Courbe d'énergie conformationnelle.

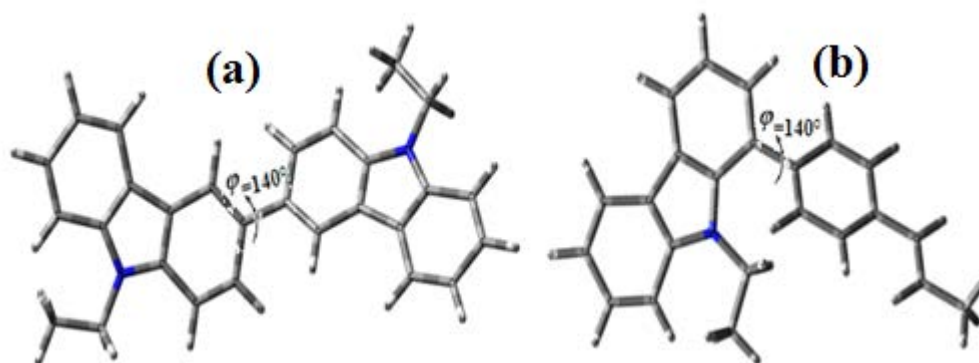


Figure 3.8-b: Structure la plus stable pour  $(Cz)_2$  (a), et Cz-PPV (b).

Durant le processus d'itération, on fait varier l'angle de torsion entre  $0$  et  $180^\circ$  aussi bien pour  $(Cz)_2$  que pour Cz-PPV avec un pas de  $20^\circ$ . Nous remarquons que quelque soit l'oligomère  $(Cz)_2$  ou Cz-PPV, l'angle  $\theta=140^\circ$  correspond à l'état le plus stable, ce qui montre que ce dernier est non planaire dans son état fondamental. En fait, l'angle de torsion constitue un compromis entre l'effet de la conjugaison, qui favorise une structure planaire, et la répulsion stérique entre les atomes d'hydrogène, qui favorise une structure non planaire, comme cela est discuté dans de précédents travaux effectués [11]. Ceci peut favoriser un effet « push-pull » -un système donneur-accepteur qui permet la délocalisation des électrons entre les deux groupes le constituant- effet important entre les noyaux du carbazole et ceux aromatiques du PPV qui mènent à un effet stérique plus important. Les conformations les plus stables des deux molécules sont représentées dans la Figure 3.8-b. Dans la molécule Cz-PPV, il y a un système délocalisé permettant l'échange électronique entre un groupement donneur d'électrons (genre  $NH_2$ ) et un groupement accepteur (genre  $-NO_2$ ) par effet mésomère.

#### 4.2. Etude géométrique de la structure modèle 3PV-2VK-3PV

Dans le but d'exploiter les paramètres géométriques et structuraux des molécules étudiées (distances inter-noyaux ( $D_i$ ) et angles diédraux ( $\Phi_i$ )), les conformations les plus stables sont optimisées dans leur état fondamental en utilisant la base 6-31 G (d). Les structures moléculaires avec les atomes numérotés, sont représentées sur la figure 3.9 et les données sont rassemblées dans le tableau 3.1.



<b>Copolymère PVK-PPV</b>				
Angles Dièdre $\Phi_i$ (°)	Etat fondamental	Etat excité	Distance inter-noyaux (Di) Å	
$\Phi_1$	143,255	141,007	Etat fondamental	Etat excité
$\Phi_2$	123,396	125,689	$C_9-C_{16}= 1,485$	$C_9-C_{16}= 1,506$
$\Phi_3$	-176,046	-179,973	$C_{26}-C_{31}=1,490$	$C_{26}-C_{31}=1,501$
$\Phi_4$	-177,669	-179,994	$C_4-C_{56}=1,490$	$C_4-C_{56}=1,509$
$\Phi_5$	-179,536	-179,997		
$\Phi_6$	179,976	180,000		
$\Phi_7$	-179,882	-180,000		
$\Phi_8$	123,364	123,407		
$\Phi_9$	-176,094	-179,516		
$\Phi_{10}$	-177,721	-179,898		
$\Phi_{11}$	-179,522	-179,992		
$\Phi_{12}$	-179,996	-179,990		
$\Phi_{13}$	-179,862	-179,994		

*Tableau 3.1: Angles dièdres et distances inter-noyaux dans la structure optimisée du copolymère représentée sur la Figure 3.24.*

Les calculs, à l'état fondamental, de la structure comportant 3PV-2VK-3PV montrent que l'angle de torsion pour les motifs de PPV est piloté par l'effet de la conjugaison qui favorise une structure planaire, ce qui favorise des segments de PPV planaires avec des angles de torsion aux alentours de 180°. L'angle entre les noyaux de carbazole est évalué à 143,25°. Cette valeur est très proche de celle trouvée précédemment pour l'oligomère dimère de N-vinylcarbazole Cz2. En revanche, les angles de torsion entre Cz et PPV, à savoir environ 123° pour  $\Phi_2$  et  $\Phi_8$  diffèrent significativement de la valeur de 140° trouvée pour l'oligomère Cz-PV. Nous pensons que ceci est dû au transfert de charge entre le carbazole et les segments de PPV d'une part (ce qui sera montré plus loin) et d'autre part la répulsion stérique entre les atomes d'hydrogène de carbazole et de PPV qui favorise une structure moins planaire.

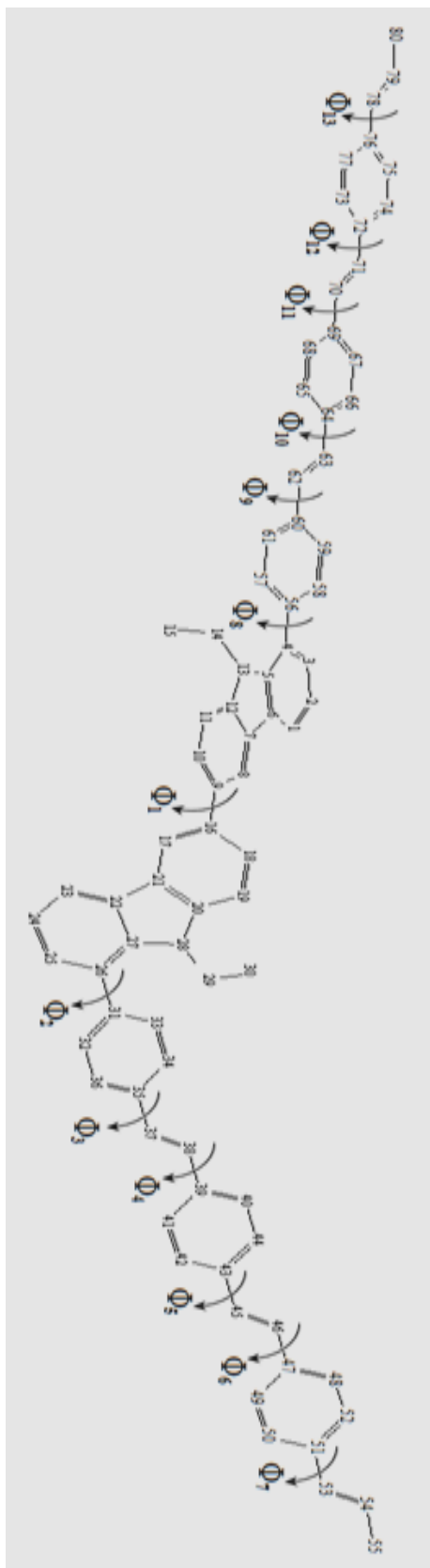


Figure 3.9: Structure modèle 3PV-2VK-3PV optimisée par la méthode DFT/6-31G (d).

La distance inter-noyaux  $C_9$ - $C_{16}$  entre les unités carbazoles Cz-Cz est de 1,485 Å, alors que celle pour la structure Cz-PPV est de 1,490 Å à l'état fondamental.

Dans l'état excité (voir Chapitre 1.2.6), ces distances inter-anneau subissent une augmentation dans le cas de Cz-Cz à 1,501 Å, et dans le cas de Cz-PPV à 1,509 Å. Cette faible augmentation est liée à la relaxation moléculaire. Après excitation, il a été montré que la molécule relaxe après interaction intramoléculaire [12]. En se référant à l'état fondamental, les calculs de l'état excité de notre copolymère marquent bien une légère augmentation de tous les angles dièdres à l'exception de l'angle  $\Phi_1$  entre les deux unités carbazole.

Nous représentons sur la figure 3.10 la variation de toutes les longueurs des liaisons  $d_i = d_{(C_i-C_j)}$  entre l'état fondamental et l'état excité. On constate que ces variations sont sensiblement identiques pour chaque bloc de PPV. Il est important de noter qu'après l'excitation, les segments de PPV deviennent davantage plans du fait de cette augmentation des distances, favorisant une configuration quinoïde. Cela se traduit par un changement de certaines longueurs de liaison dans les deux segments de PPV ainsi que pour le dimère de N-vinylcarbazole. La diminution au niveau des noyaux de benzène du dimère de carbazole et une augmentation des longueurs de liaisons au niveau des N-hétérocycles sont dues au transfert de charge entre l'atome d'azote et les carbones voisins. De même, une augmentation des liaisons inter-noyaux est observée pour Cz-Cz et Cz-PPV.

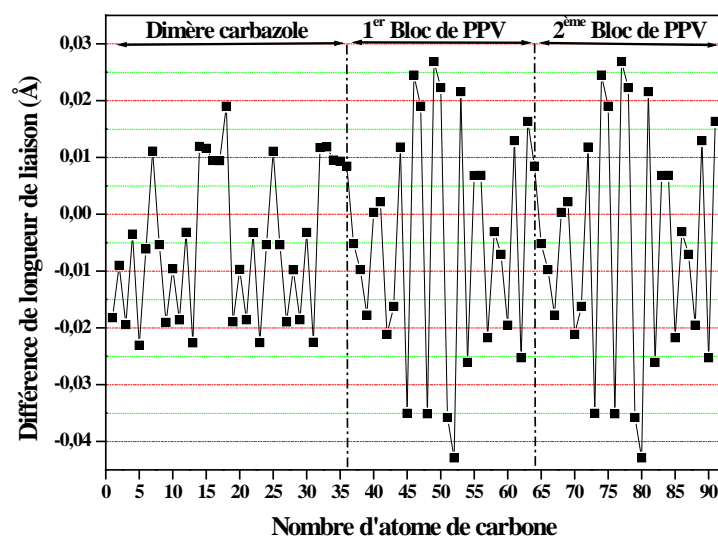


Figure 3.10: Différence des longueurs de liaison du PVK-PPV de l'état excité par rapport à l'état fondamental. Les numéros des atomes correspondent à ceux reportés sur la figure 3.30.

Dans le cas des blocs 3PV, l'augmentation des longueurs des liaisons intervient au niveau des liaisons C=C au sein des groupements phényles et vinyles. Elle est accompagnée par une légère diminution des liaisons C-C [12]. Cette modification est la conséquence d'une modification de la distribution de charge après excitation.

Enfin, la distribution de charge au niveau du dimère du carbazole est examinée avant et après l'ajout des motifs 3PV ainsi qu'après excitation. Pour cela, nous avons simplement additionné les

charges résultant du calcul. A l'état fondamental, l'addition de segments 3PV conduit à l'augmentation de la densité de charges totale de  $10^{-4}$  à  $4,5 \cdot 10^{-3}$  e localisées sur le dimère de N-vinylcarbazole (voir également les orbitales moléculaires dans paragraphe 3.5). Cependant, à l'état excité, cette valeur est de  $-1.32 \cdot 10^{-3}$  e. Le signe négatif de la totalité des charges indique l'augmentation de la densité d'électrons [13]. Par conséquent, nous concluons qu'il y a un transfert de charge du PPV aux unités dimère de N-vinylcarbazole, après excitation [14]. Nous pouvons dire, qu'après excitation, la densité électronique des orbitales HOMO sera quasi-exclusivement localisée sur les unités PPV. Ceci est clairement visible dans les représentations des orbitales moléculaires présentées ci-dessous.

### 5. Détermination des Orbitales moléculaires

Nous représentons sur la figure 3.11 les contours des orbitales moléculaires HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1 aussi bien à l'état fondamental qu'à l'état excité.

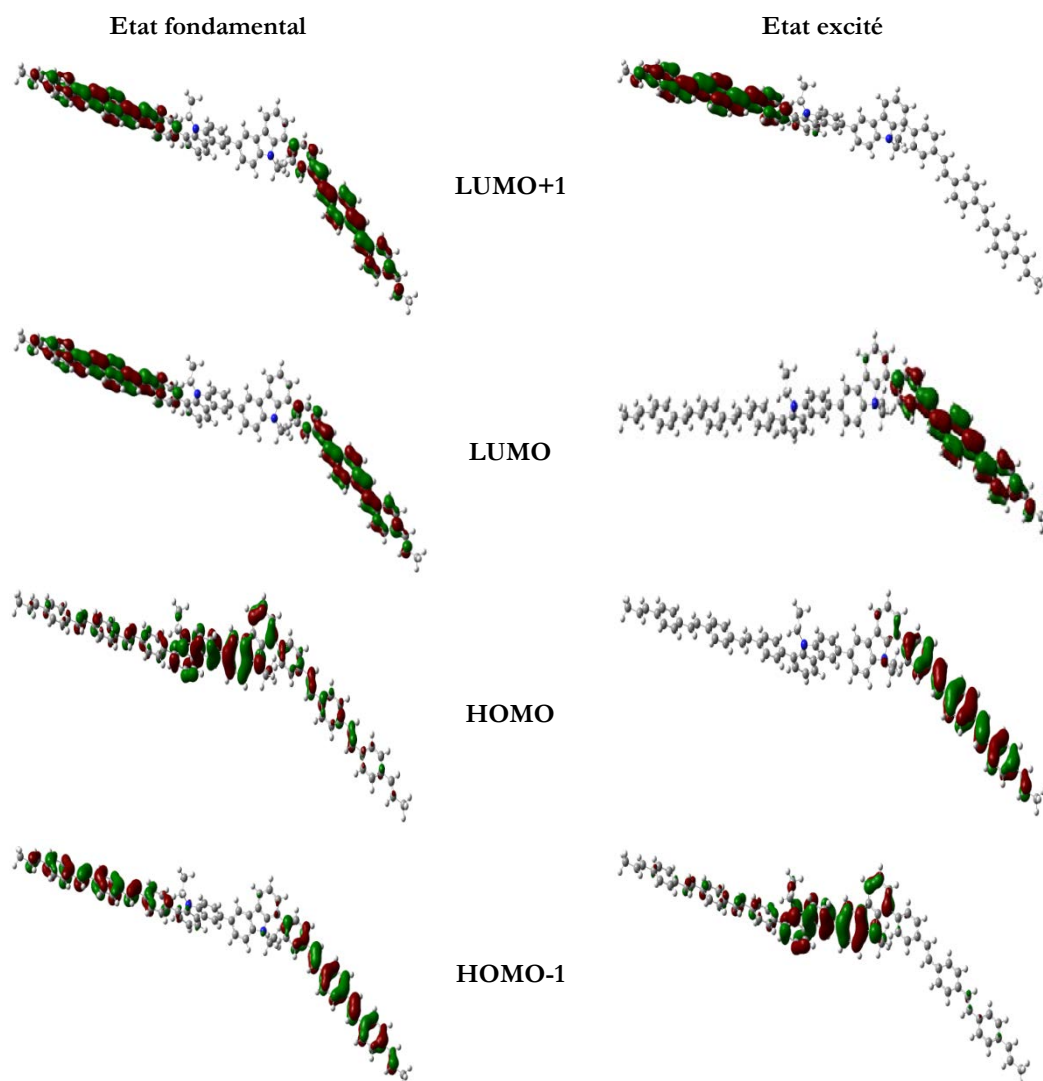


Figure 3.11: Orbitales moléculaires du copolymère PVK-PPV à l'état fondamental et à l'état excité.

Dans l'état fondamental, pour le niveau HOMO, la densité électronique est principalement localisée sur l'unité dimère de N-vinylcarbazole, alors que pour le niveau HOMO-1, les électrons sont localisés sur les unités 3PV. Les orbitales dans les niveaux LUMO et LUMO+1 sont localisées sur les motifs 3PV de la structure, signifiant la localisation de la densité électronique sur les motifs 3PV conjugué du copolymère, qui forment la partie riche en électron  $\pi$ . Puisque l'absorption dans le visible est régie par le passage de l'électron  $\pi$  du niveau HOMO, ou HOMO-1, au niveau LUMO, on peut déduire que les électrons sur les unités carbazole sont, eux, responsables de l'absorption dans l'ultra-violet et les unités 3PV sont principalement responsables du phénomène d'absorption dans le visible et proche UV. Ce comportement du copolymère vis-à-vis de l'absorption optique est donc espéré assez similaire au comportement de chaque homopolymère, prenant en compte le faible nombre d'unités de PV, ce qui favorise une absorption à la limite visible-UV. Les principales contributions à l'absorption optique sont précisées ci-dessous dans le paragraphe 6.

En outre, l'analyse des orbitales moléculaires à l'état excité montre que les orbitales pour les niveaux LUMO et LUMO+1 sont localisées sur les motifs PPV de la structure, indiquant une localisation de la densité électronique sur les motifs PPV, qui sont responsables de l'émission dû au système  $\pi$  conjugué sur ses derniers, comme analysé en détails ci-dessous.

## 6. Modélisation des propriétés optiques de la structure modèle 3PV-2VK-3PV

Les processus d'absorption et d'émission de la structure modèle ainsi que les transitions électroniques correspondantes ont été modélisés. Après une optimisation complète de la structure modèle à l'état neutre, on calcule les transitions optiques par la méthode ZINDO/6-31G (d) [19]. Les transitions optiques sont représentées dans le tableau 3.2 pour l'état neutre.

ZINDO/6-31G (d)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Abs.energie (eV)	Force Oscillateur
Absorption	T1 244 Exp (246)	5,08 Exp (5,04)	0,234
	T2 278 Exp (270)	4,46 Exp (4,59)	0,115
	T3 380 Exp (351)	3,26 Exp (3,53)	2,702

Tableau 3.2: Energies d'absorption calculées et expérimentales. Attribution des transitions électroniques de la molécule modèle 3PV-2VK-3PV.

Sur la figure 3.12, le spectre d'A.O calculé est superposé au spectre expérimental.

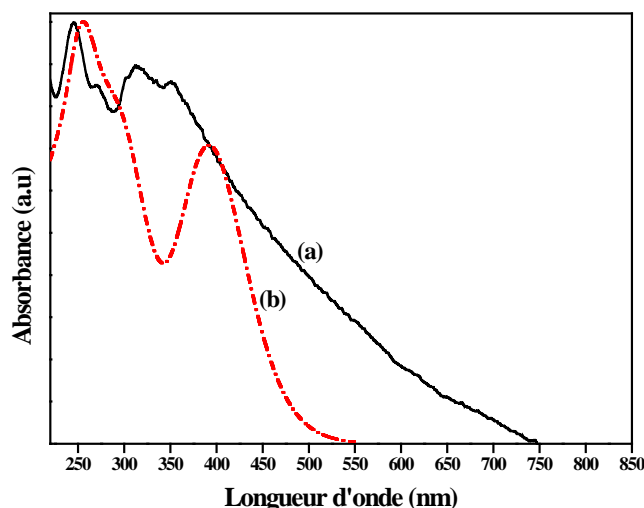


Figure 3.12: Spectres d'absorption optique expérimental du copolymère PVK-PPV (a) et calculé de la molécule modèle 3PV-2VK-3PV (b).

On obtient par le calcul un spectre présentant plusieurs similitudes avec le spectre expérimental. A commencer par le gap optique qui se situe vers 500 nm d'après le spectre simulé alors que le gap expérimental déduit par la technique de l'asymptote a été trouvé entre 500 et 550 nm (voir Chapitre 2). Les bandes bien structurées dans l'UV sont également correctement reproduites, si l'on tient compte de l'écart entre le gap théorique calculé pour une chaîne isolée à l'état gazeux et celui déterminé expérimentalement à l'état solide (cas de l'expérience), écart pouvant atteindre 0,3 à 0,4 eV [15]. Il y a en revanche une différence notable vers 350 nm qui correspond à un minimum d'A.O. par le calcul et à un maximum local expérimentalement. Une autre différence importante se situe au-delà de 450 nm typiquement, avec une absorption expérimentale qui décroît progressivement. Nous avons discuté au Chapitre 2 l'allure inhabituelle de cette absorption à travers tout le visible. Ce comportement est attribué en particulier à une large distribution de segments conjugués de longueurs différentes, du fait de l'emploi de  $\text{FeCl}_3$  comme agent oxydant et du précurseur du PPV. Cependant, il faut préciser que les effets intermoléculaires doivent être pris en considération dans les polymères conjugués, ce qui n'est pas le cas dans nos calculs. A cette restriction près, on peut considérer que les résultats théoriques sont plutôt en bon accord avec les spectres expérimentaux. Cette étude conforte notre choix de système modèle pour le copolymère, l'accord étant significativement meilleur que pour les autres structures modèles simulées, notamment 2PV-2VK-2PV présenté figure 3.5. Le spectre d'A.O simulé comporte trois bandes. Ces bandes se situent respectivement à 244 nm, à 278 nm et à 380 nm. L'absorption du copolymère est maximale vers 244 nm (voir valeurs du tableau). Cette bande

est attribuée la transition  $n \rightarrow \pi^*$ . Les autres bandes situées à 278 et 380 nm correspondent aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  ou  $n \rightarrow \pi^*$  [16].

Pour simuler le spectre de photoluminescence, l'état excité est obtenu par une ré-optimisation de la structure modèle par la méthode RCIS/6-31G(d). L'émission induite par la relaxation radiative de l'état excité à l'état fondamental est simulée par TD-DFT/B3LYP/6-31G (d) [1, 11, 16]. La figure 3.13 présente les spectres de photoluminescence expérimentale du PVK-PPV à l'état condensé et celui du 3PV-2VK-3PV simulé par TD-DFT.

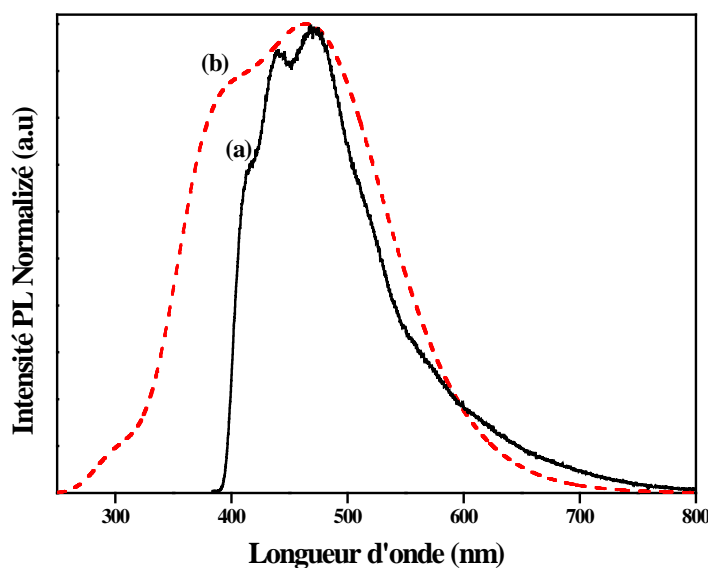


Figure 3.13: Spectres de photoluminescence du copolymère PVK-PPV : (a) spectre expérimental et (b) spectre calculé pour 3PV-2VK-3PV.

Le spectre simulé reproduit bien le spectre expérimental, validant là encore le choix de la structure modèle proposée précédemment, c'est-à-dire la plus représentative, étant entendu que le copolymère synthétisé comporte une certaine dispersion de structures. À partir de la valeur de la force d'oscillateur d'émission à différents états excités illustrés dans le tableau 3.3, on peut estimer la durée de vie radiative de chaque transition à l'aide des probabilités de transition d'Einstein [17-18].

$$\tau = \frac{c^3}{2f(E_{\text{fluo}})^2}$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière,  $E_{\text{fluo}}$  est l'énergie d'émission maximale, et  $f$  est la force d'oscillateur.

Les calculs donnent une émission maximale à 465 nm due à une transition  $S_1-S_0$  (93%) avec une force d'oscillateur de 2,58, ce qui montre une forte émission de l'état excité régie par la photo-génération de l'exciton comme illustrée dans le tableau 3.3.

TD/DFT/6-31 G (d)		$\lambda_{\max}$ (nm)	Force Oscillateur	Attribution H,L (H=HOMO, L=LUMO)	$\tau_R$ (ns)
Emission	Etat Excité 1	470 (Exp:468)	2,58	H←L (+93%)	1,32
	Etat Excité 2	400	0,69	H-1←L+1 (+82%) H←L+1 (+9%) H-2←L+1 (+6%)	3,45
	Etat Excité 3	380	1,74	H-2←L+1 (+92%) H-1←L (+6%)	1,24
	Etat Excité 4	297	0,10	H-7←L+1 (+42%) H-2←L+3 (40%)	13,16

Tableau 3.3: Attribution des principales transitions électroniques de 3PV-2VK-3PV.

Nous avons représenté dans le tableau 3.4 les contours des orbitales moléculaires de chaque transitions.

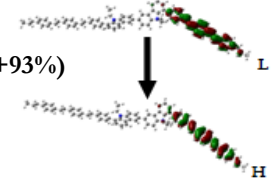
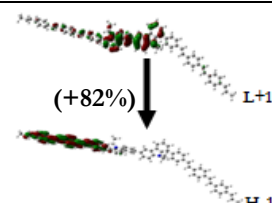
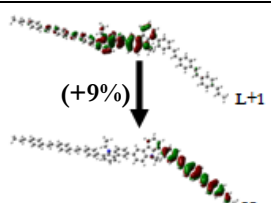
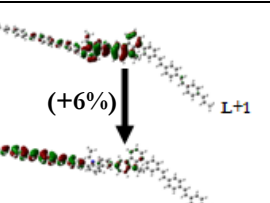
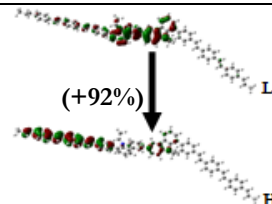
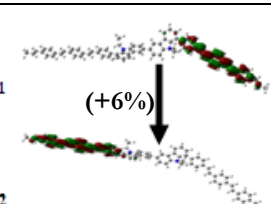
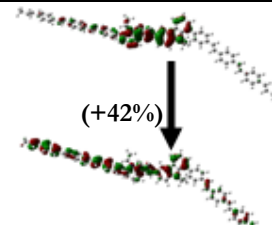
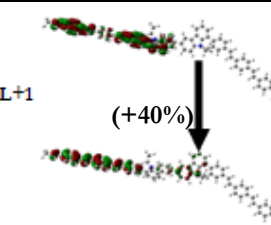
Transitions	Attribution
T1	(+93%) 
T2	(+82%)  (+9%)  (+6%) 
T3	(+92%)  (+6%) 
T4	(+42%)  (+40%) 

Tableau 3.4: Distribution des orbitales moléculaires de 3PV-2VK-3PV pour les différentes transitions.

L'analyse des orbitales moléculaires relatives à la transition principale  $S_1-S_0$  montre que les orbitales HOMO et LUMO de l'état excité sont localisées sur les motifs PPV de la structure.. Dans les autres états excités, vers 400, 380 et 297 nm, les motifs de PVK à l'état excité sont responsables de l'émission avec une faible localisation sur les blocs de PPV.



Les paramètres électroniques à l'état fondamental et excité de la structure modèle sont présentés sur la figure 3.14. Les paramètres électroniques  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$  sont bien définis, ce qui permet d'extraire le Potentiel d'Ionisation (PI) et l'Affinité Electronique (AE) en se basant sur le théorème de Koopman (avec niveau du vide comme référence):  $\text{PI} = -E_{\text{HOMO}}$ ,  $\text{AE} = -E_{\text{LUMO}}$ , et, par suite, de décrire la structure électronique du copolymère.

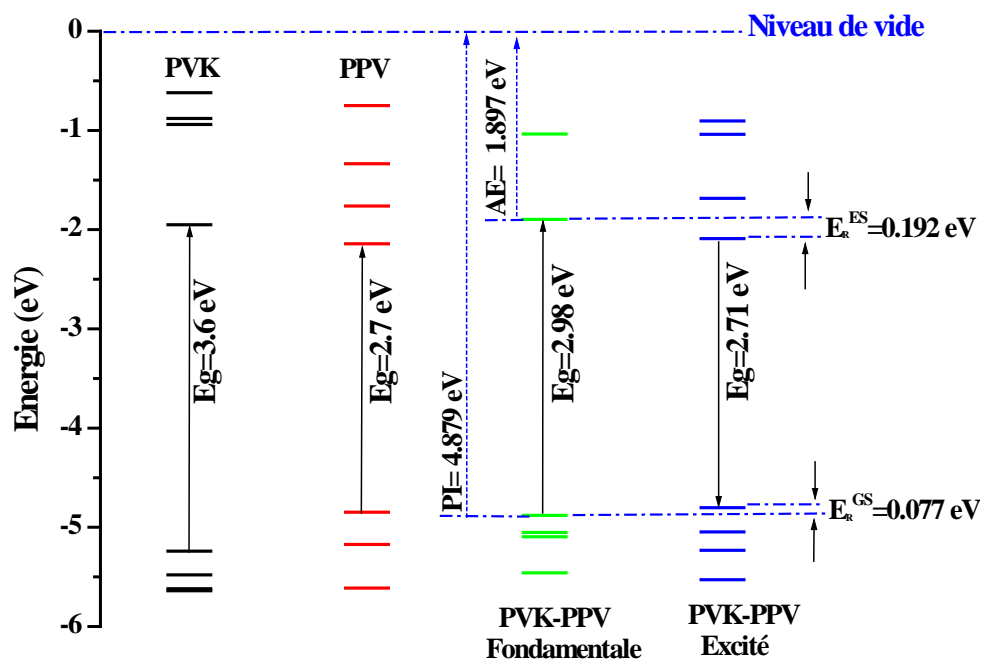


Figure 3.14: Structure électronique calculée du copolymère 3PV-2VK-3PV à l'état fondamental et à l'état excité. Celles du PVK et PPV à l'état fondamental sont reportées pour comparaison.

Il est utile d'examiner les niveaux HOMO et LUMO à l'état fondamental et à l'état excité dans le but de fournir une indication qualitative des propriétés d'excitation, d'émission et du transport d'électrons. Les niveaux d'énergie de HOMO et LUMO ont pour valeurs respectives -4,88 eV et à -1,90 eV à l'état fondamental. À l'état excité, ces valeurs sont estimées respectivement à -4,80 eV et -2,08 eV. En ce qui concerne l'évolution du niveau énergétique LUMO, après excitation du copolymère, il est stabilisé à une énergie inférieure d'environ 0,192 eV, alors que le niveau HOMO a subi une légère déstabilisation d'environ 0,077 eV. Les potentiels d'ionisation et les Affinités d'Electroniques sont calculés par DFT/B3LYP/6-31G (d). L'écart énergétique entre l'état fondamental et excité n'est pas seulement une énergie de relaxation, c'est aussi la diminution d'énergie due à l'attraction coulombienne entre l'électron et le trou formant l'exciton. Cette énergie sera exprimée  $E_R = E_R^{\text{GS}} + E_R^{\text{ES}}$  [19] qui a pour valeur 0,279 eV.

Il convient de préciser que les énergies évaluées par ces méthodes sont rarement en très bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement et des écarts significatifs sont même reportés dans certains cas [19]. Néanmoins, nous avons voulu évaluer l'intérêt de ce copolymère comme matériau actif pour une diode électroluminescente.

Dans le cas le plus simple d'une diode monocouche, le matériau est pris en sandwich entre deux électrodes ayant des différents travaux de sortie dont l'une doit être transparente à la lumière. L'anode en ITO est le plus fréquemment utilisée. Les barrières d'énergie entre le matériau émetteur et les électrodes peuvent être estimées *via* les travaux de sortie des électrodes et les niveaux énergétiques des deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Pour le copolymère PVK-PPV, nous avons présenté dans la figure 3.15 le diagramme d'énergie d'une seule couche PLED.

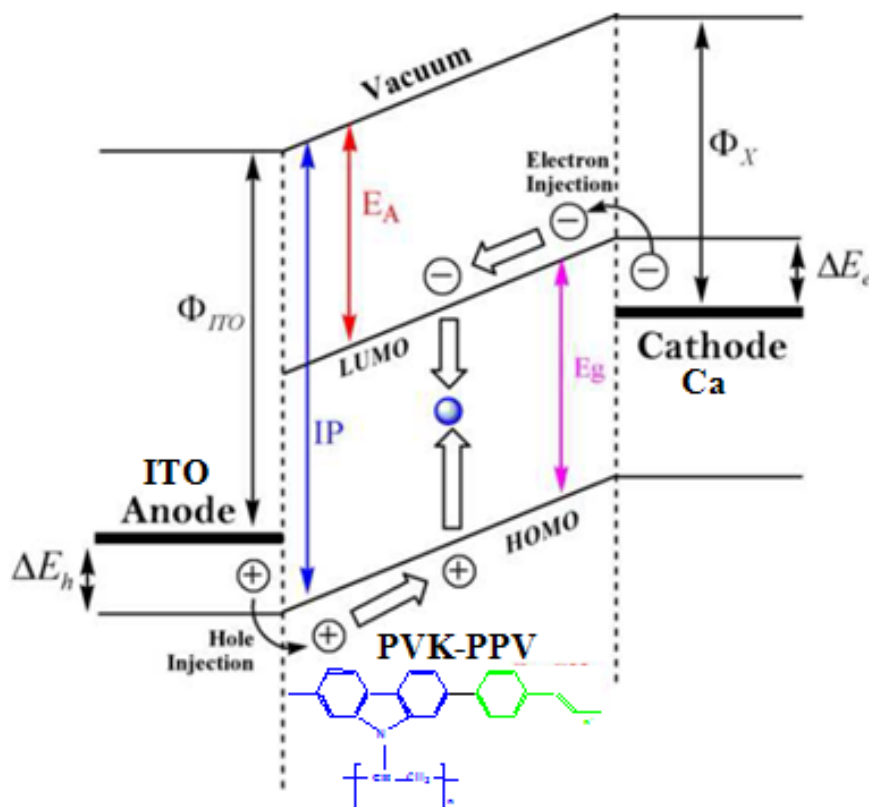


Figure 3.15: Diagramme d'énergie du copolymère 3PV-2VK-3PV dans une structure OLED monocouche. [19]

Afin d'estimer les barrières d'énergies d'injection des électrons et des trous entre le copolymère et les électrodes, le travail de sortie des électrodes des métaux avec les niveaux HOMO et LUMO de copolymère dans l'état fondamental sont rapportés dans le tableau 3.5.

	$\Phi_x$ (eV)	$\Delta E_h$ (eV)	$\Delta E_e$ (eV)	$\Delta E_e - \Delta E_h$ (eV)
Au	5,30	0,327	3,403	3,076
Al	4,20	0,327	2,303	1,976
Mg	3,60	0,327	1,703	1,376
Ca	2,87	0,327	0,903	0,576

**Tableau 3.5: Paramètres d'injection des électrons et trous dans le 3PV-2VK-3PV pour application du copolymère dans une OLED à anode ITO [19].**

Pour déterminer ces valeurs, nous avons utilisé le travail de sortie des différents métaux comme cathode et celui de l'ITO comme anode (4,8 eV). La barrière d'injection des trous est donc égale à  $\Delta E_h = E_{\text{HOMO}} - 4.8 \text{ eV} = 0,327 \text{ eV}$ , et la barrière d'injection des électrons est exprimée  $\Delta E_e = \Phi_x - E_{\text{HOMO}}$ , où  $\Phi_x$  est le travail de sortie de la cathode. La différence entre la barrière d'injection des électrons et celle des trous ( $\Delta E_e - \Delta E_h$ ) est utile pour identifier le métal ayant un faible travail de sortie. Ainsi la barrière d'injection de trous entre ITO et le copolymère est de 0,327 eV, et les barrières d'injection d'électrons de 3,076 eV pour PVK-PPV/Au, 1,976 eV pour PVK-PPV/Al, 1,376 eV pour PVK-PPV/Mg et 0,576 eV pour PVK-PPV/Ca.

Selon ce tableau, le calcium se comporte comme le métal adéquat pour minimiser la barrière d'injection des électrons et des trous pour le copolymère PVK-PPV. Ce métal est couramment utilisé, par exemple par le groupe d'A. Heeger dans une structure de diode électroluminescente exploitant un mélange de PPV et PVK [20].

## 7. Conclusion

Sur la base des caractérisations vibrationnelles et structurales et en s'inspirant de travaux de la littérature pour des copolymères synthétisés à l'aide de ce même agent oxydant, nous avons modélisé plusieurs structures par calculs DFT. Outre l'état fondamental, leur état excité a été déterminé et les spectres d'absorption optique et de photoluminescence ont été simulés afin de comparer avec l'expérience. La structure modèle 3PV-2VK-3PV a été retenue car elle présente les meilleures similitudes. Il convient de préciser que le copolymère synthétisé comporte sans aucun doute des segments avec un nombre d'unités VK et PV non exclusivement égal à notre structure modèle. Ces différences peuvent expliquer les écarts entre expérience et modélisation, en particulier concernant l'allure de l'absorption. En combinant études expérimentales et théoriques, une corrélation structure-propriétés a été établie. On a ainsi déduit le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique et les orbitales moléculaires, ce qui nous a permis de proposer une structure électronique du copolymère.

Au-delà de la compréhension structure-propriété au cœur de ce travail, l'intégration de ce copolymère pour une application PLED a été discutée à partir de la structure électronique d'un dispositif cathode/copolymère/anode ITO. Cependant, la faible solubilité du copolymère ainsi synthétisé limite sa mise en forme. Il est de même pour sa structuration à l'échelle nanométrique

par exemple avec des nanotubes de carbone pour former un nanocomposite. Cet objectif fait l'objet du quatrième chapitre.

## Références

- [1] **A theoretical investigation on the properties of the new poly(*N*-vinylcarbazole -3-methylthiophene (PVK-3MeT) synthesized graft copolymer.** M. Chemek, S. Ayachi, A. Hlel, J. Wéry, S. Lefrant, K. Alimi. *Journal of Applied Polymer Science* 122 (2011) 2391–2402.
- [2] **Theoretical analysis on the electronic structures and properties of PPV fused with electron-withdrawing unit: Monomer, oligomer and polymer.** Y. Fu, W. Shen, M. Li, *Polymer* 49 (2008) 2614–2620.
- [3] **Vibrational spectra and DFT calculations of PPV-oligomers.** T. Hrenar, R. Mitric, Z. Meic, H. Meier, U. Stalmach. *Journal of Molecular Structure* 661-662 (2003) 33–40.
- [4] **Time-dependent density-functional calculations of  $S_0$ - $S_1$  transition energies of poly(*p*-phenylene vinylene).** Y-K. Han, S. U. Lee, *Journal of Chemical Physics* 121 (2004) 609-611.
- [5] **Torsional potentials and full-dimensional simulation of electronic absorption spectra of para-phenylenevinylene oligomers using semi-empirical Hamiltonians.** V. Lukes, R. Solc, M. Barbatti, H. Lischka, H-F. Kauffmann, *Journal of Theoretical Computational Chemistry* 9 (2010) 249–263.
- [6] **Prediction of Electropolymerization Mechanisms of Two Substituted Phenylene: Poly-3-methoxy-toluenes (P3mt1 and P3mt2).** S. Ayachi, S. Bouzakraoui, M. Hamidi, M. Bouachrine, P. Molinie, K. Alimi. *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 57–64
- [7] **Density functional theory calculations of the local spin densities of 3-substituted thiophenes and the oligomerization mechanism of 3-methylsulfanyl thiophene.** S. Ando, M. Ueda, *Synthetic Metals* 129 (2002) 207–213.
- [8] **Electronic property and reactivity of novel fused thiophene.** S. Inagi, T. Fuchigami, *Synthetic Metals* 158 (2008) 782–784.
- [9] **Synthesis and characterization of novel graft copolymers of Poly(*N*-vinylcarbazole) and Poly(3-methylthiophene) for optoelectronic applications.** M. Chemek, J. Wéry, M. Bouachrine, M. Paris, S. Lefrant, K. Alimi, *Synthetic Metals* 160 (2010) 2306–2314.
- [10] **Synthesis, characterization and theoretical study of new organic copolymer based on PVK and PEDOT.** Z. El Malki, K. Hasnaoui, L. Bejjit, M. Haddad, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 467–473.
- [11] **Density functional theory studies of new bipolar carbazole–benzothiazole: Electronic and vibrational properties.** N. Bouzayen, B. Zaidi, A. Mabrouk, M. Chemek, K. Alimi, *Computational and Theoretical Chemistry* 984 (2012) 1–8.
- [12] **Theoretical analysis on the electronic structures and properties of PPV fused with electron-withdrawing unit: Monomer, oligomer and polymer.** Y. Fu, W. Shen, M. Li, *Polymer* 49 (2008) 2614–2620.
- [13] **On invariance of the Mulliken substituent-induced charge changes in quantum-chemical calculations of different levels.** N.A. Ogorodnikova, *Journal of Molecular Structure Theochem* 894 (2009) 41-49.
- [14] **The effect of broken conjugation on the excited state: Ether linkage in the cyano-substituted poly(*p*-phenylene vinylene) conjugated polymer poly(2,5,2',5'-tetrahexyloxy-8,7'-dicyano-di-*p*-phenylene vinylene).** S.V. Chasteen, S.A. Carter, G. Rumbles, *Journal of Chemical Physics* 124 (2006) 214704 (6).
- [15] **Optical Bandgaps of *p*-Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory.** J. Gierschner, J. Cornil, H. Egelhaaf, *Advanced Materials* 19 (2007) 173–191.
- [16] **On the properties of new benzothiazole derivatives for organic light emitting diodes (OLEDs): A comprehensive theoretical study.** A. Mabrouk, A. Azazi, K. Alimi, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 1225-1235.
- [17] **Theoretical investigation of the structure and the electron-vibrational dynamics of 9,9'-spirobifluorene.** V. Lukes, R. Solc, F. Milota, J. Sperling, H.F. Kauffmann, *Chemical Physics* 349 (2008) 226-233.
- [18] **Structural and electronic properties of poly(fluorene–vinylene) copolymer and its derivatives: Time-dependent density functional theory investigation.** W. Meeto, S. Suramitr, S. Vannarat, S. Hannongbua, *Chemical Physics* 349 (2008) 1-8.
- [19] **Structure–property relationships of soluble poly(2,5-dibutoxyethoxy-1,4-phenylene-alt-2,5-thienylene) (PBUPT) for organic-optoelectronic devices.** S. Ayachi, S. Ghomrasni, M. Bouachrine, M. Hamidi, K. Alimi, *Journal of Molecular Structure* 1036 (2012) 7–18.
- [20] **Blue electroluminescent diodes utilizing blends of poly(*p*-phenylphenylene vinylene) in poly(9-vinylcarbazole).** C. Zhang, H. von Seggern, K. Pakbaz, B. Kraabel, H.-W. Schmidt, A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 62 (1994) 35-40.



*CHAPITRE 4*

*NANOCOMPOSITES ET NANOFILS A BASE DE*

*PVK ET PPV*





## CHAPITRE 4

## Nanocomposites et Nanofils à base de PVK et PPV

## 1. Introduction

L'élaboration des nanocomposites à matrice polymère, en particulier ceux renforcés par des nanotubes de carbone, est une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir les applications des polymères pour de nombreux types d'applications industrielles [1-3]. Parmi les applications potentielles des nanocomposites polymère-nanotubes de carbone, on trouve les diodes électroluminescentes dans le domaine des écrans plats et de l'éclairage à faible consommation [4-5], les supercapacités [6-7], les batteries rechargeables [8] et les cellules photovoltaïques [2, 9]. L'utilisation des nanotubes de carbone (SWCNTs) comme renfort (ou charge) permet de bénéficier de leurs propriétés remarquables pour améliorer les propriétés mécaniques [7, 9-13], électriques [14-15] ou optiques [8, 16-17], principalement. Ainsi les propriétés du matériau composite sont renforcées avec apport d'une nouvelle fonctionnalité de conduction, voire de photoconduction. Une autre stratégie de nanostructuration de polymères consiste à les élaborer sous forme de nanofils ou nanotubes. De nombreux travaux réalisés depuis plus de vingt ans ont montré que cette nanostructuration permet d'améliorer, ou bien faire émerger de nouveaux comportements électriques et optiques [18-23].

L'équipe PMN à l'IMN développe une expertise dans ces deux stratégies de nanostructuration des polymères conjugués depuis plus d'une dizaine d'années. J'ai donc souhaité explorer les effets de nanostructuration sur le système PVK-PPV au centre de cette thèse.

Dans ce chapitre nous avons exploité le copolymère PVK-PPV, étudié dans le chapitre 2, sous deux formes : nanocomposites avec nanotubes de carbone ou nanofils.

La première partie est consacrée à l'élaboration d'un nanocomposite à base du copolymère PVK-PPV et de nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs). L'objectif visé est d'obtenir des propriétés originales combinant les propriétés optiques des polymères conjugués et les propriétés électriques des nanotubes. Le copolymère étudié au chapitre 2 n'étant pas soluble, nous avons proposé une synthèse du nanocomposite en une étape. Un tel procédé a été largement utilisé pour greffer du polyvinylcarbazole sur des nanotubes de carbone [8, 14]. Pour comprendre les interactions entre le copolymère et les SWCNTs et en déterminer les effets, nous avons combiné analyse expérimentale (IR, Raman, MEB et TEM) et calculs théoriques à base de DFT.

La seconde partie est consacrée à la synthèse de nanofils à base de PVK et de PPV par une stratégie *template* consistant à mettre en forme le matériau au sein de nanopores de membranes poreuses. Là encore, le copolymère PVK-PPV n'étant pas soluble, il n'a pas été possible de l'utiliser directement en solution. Nous avons donc orienté notre étude vers une structure originale de nanofil coaxial constitué d'un cœur PVK et d'une gaine PPV, ou vice-versa d'un cœur PPV et d'une gaine PVK. Du fait d'une interface très importante entre les deux polymères, des phénomènes de transfert de charge ou d'énergie entre les deux polymères sont espérés. Les études morphologiques et structurales des nanostructures ont été réalisées. Les comportements photoémissifs de ces nanostructures ont été mesurés, mettant en évidence un comportement donneur-accepteur.

## 2. Nanocomposites copolymère PVK-PPV/SWCNTs

### 2.1. Elaboration de nanocomposites copolymère PVK-PPV/SWCNTs

Le copolymère se présente sous forme de poudre qui n'est pas soluble dans les solvants usuels que nous avons testés, et par conséquent il est impossible de procéder selon un protocole habituel qui consiste à mélanger le polymère et les SWCNTs dans un solvant commun. Il nous a donc fallu mettre en œuvre une stratégie différente. Nous avons choisi d'effectuer la réaction de copolymérisation en présence des SWCNTs. Nous avons procédé à la copolymérisation du PVK-PPV dans le solvant chlorobenzène où les SWCNTs sont correctement dispersés.

Les nanotubes de carbone utilisés dans nos synthèses sont des nanotubes mono-feuillets (SWCNTs) commercialisés par Sigma-Aldrich [25-26]. Ces SWCNTs, ayant des diamètres qui varient de 1,2 à 1,5 nm et des longueurs dans la gamme 2 à 5  $\mu\text{m}$ , ont été produits par la technique d'arc électrique et purifiés afin d'éliminer la grande majorité des particules résidues de la synthèse [27-28].

L'opération de dispersion des nano-charges dans une matrice polymère est essentielle. Elle a pour but de bénéficier au mieux des propriétés des nanotubes mono-feuillets et obtenir un composite le plus homogène possible. Pour cela, il est nécessaire d'isoler autant que possible les SWCNTs qui sont présents dans la poudre de départ sous forme de fagots pouvant comporter chacun quelques dizaines de SWCNTs, et ce afin de favoriser l'opération de fonctionnalisation et obtenir un produit final homogène. On peut noter que pour la stratégie adoptée ici, un greffage covalent du (co)polymère peut intervenir en présence de l'agent oxydant, en plus d'une fonctionnalisation non covalente (Van der Waals de type  $\pi$ -stacking) rencontrée habituellement si le composite est réalisé par simple mélange.

En pratique, une masse déterminée de SWCNTs est introduite dans un flacon contenant de chlorobenzène, qui est soumis à une agitation mécanique à l'aide d'une sonde à ultra-sons de 140

W de puissance pendant 120 mn dans un bain de glace. La dispersion ainsi obtenue est ensuite soumise à un traitement par bain aux ultrasons afin d'obtenir un mélange homogène (~ 60 minutes). Afin d'étudier l'effet de la concentration en SWCNTs, nous avons procédé à la dispersion de quatre proportions des SWCNTs en masse. Cette solution constitue un premier mélange. La seconde solution est dans le même solvant (chlorobenzène) pour le PVK (30 mg) et le PPV (12,5 mL) en solution méthanoïque de concentration 2,4 mg/mL selon le même protocole que celui décrit au chapitre 2. Il est à signaler que le méthanol et le chlorobenzène sont parfaitement miscibles. Les deux mélanges sont ensuite associés et on y ajoute 250 mg d'agent oxydant  $\text{FeCl}_3$  pendant 3h et sous ultrasons. Le mélange est placé dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer les solvants (chlorobenzène et méthanol). La poudre obtenue est rincée successivement trois fois par 200 mL d'acétone afin d'éliminer le  $\text{FeCl}_3$ , cette étape est suivit par un filtrage après chaque rinçage. En tenant compte du rendement de copolymérisation (54,1%) -déjà rapporté dans le chapitre 2- les pourcentages massiques utilisés par la suite sont exprimés en fraction massique de [masse de SWCNTs]/[masse de PVK-PPV (obtenus = 32,5 mg)]. Le mélange est peu soluble en chlorobenzène.

## 2.2. Caractérisations des nanocomposites PVK-PPV/SWCNTs

### a. Etude par spectroscopie Raman

La figure 4.1 montre les spectres Raman des composites pour différentes concentrations (8%, 16%, 32% et 64%), mesurés à la température ambiante et enregistrés pour une longueur d'onde excitatrice de 1064 nm. Ces spectres ont été normalisés à l'intensité de la bande à 1590  $\text{cm}^{-1}$ , bande présente aussi bien dans le copolymère que dans les SWCNTs.

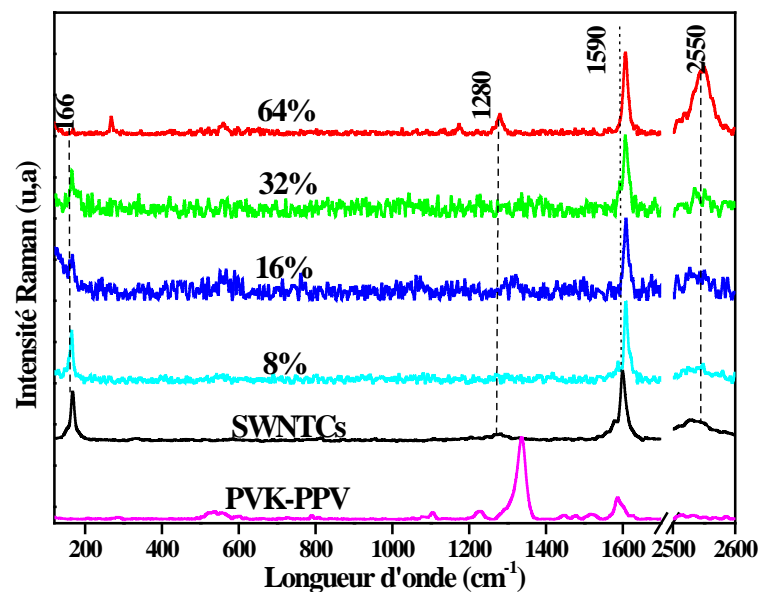


Figure 4.1: Spectres Raman ( $\lambda_{\text{excitation}} = 1064 \text{ nm}$ ) des composites PVK-PPV/SWCNTs à différentes concentrations massiques à l'état solide. Les spectres de référence des SWCNTs en poudre et du copolymère à l'état solide sont également reportés.

Les spectres Raman montrent que les bandes les plus intenses observées sont attribuées aux modes de vibrations des SWCNTs (161, 1572, 1593, 2523  $\text{cm}^{-1}$ ). On remarque que la bande la plus intense du copolymère située à 1338  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas présente ici. On peut signaler qu'une étude précédente sur le nanocomposite à matrice PPV et charges de SWCNTs a indiqué le même comportement [29]. Ceci s'explique par une contribution beaucoup plus intense des SWCNTs à cette longueur d'onde d'excitation dans le proche infra-rouge. La bande observée vers 1590  $\text{cm}^{-1}$  dite « bande G » est attribuée au mode de vibration tangentielle et à l'élongation de la liaison carbone-carbone dans un nanotube de carbone mono-feuillet. Les bandes observées vers 150 - 200  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux SWCNTs. Elles sont attribuées au mode de respiration radial (Radial Breathing Mode : RBM) qui n'est observé que dans le cas des nanotubes isolés et non en fagots (figure 4.2). La position de ce mode ( $\nu$ ) est reliée au diamètre ( $d$ ) du tube à travers la relation empirique [30]:  $\nu(\text{cm}^{-1}) = 238/d$  (nm).

On conclut donc que pour les SWCNTs sous forme de poudre, la résonance indique un rayon moyen de 1.478 nm. Mais il faut tenir compte de l'effet « fagots » (ou bundles en anglais) car les SWCNTs s'organisent sous forme de fagots dans les poudres. Les interactions de type Van der Waals entre nanotubes se traduit par un abaissement de la fréquence de 10 à 20  $\text{cm}^{-1}$  par rapport au cas de nanotubes isolés [30]. Partant des SWCNTs au composites, de nouvelles bandes apparaissent et les positions de ces nouvelles bandes ne sont pas forcément identiques d'une concentration à l'autre. Considérant que l'ensemble des SWCNTs de divers diamètres est présent dans la poudre quelque soit la concentration, l'apparition de ces bandes et les petits décalages observés indiquent que les chaînes de polymère viennent s'intercaler entre les nanotubes et séparer les nanotubes dans les fagots. Ceci a été montré maintes fois pour les polymères pi-conjugués et attribué aux interactions de type pi-stacking entre chaîne de polymère et SWCNTs. Au final, les modes RBM compris entre 150 et 180  $\text{cm}^{-1}$  proviennent de SWCNTs de diamètre compris entre 1,2 et 1,5 nm, en excellent accord avec les diamètres annoncés par le fournisseur. En augmentant les fractions massiques, nous remarquons l'apparition des bandes vers 180  $\text{cm}^{-1}$  révélatrices de la présence de fagots de nanotubes.

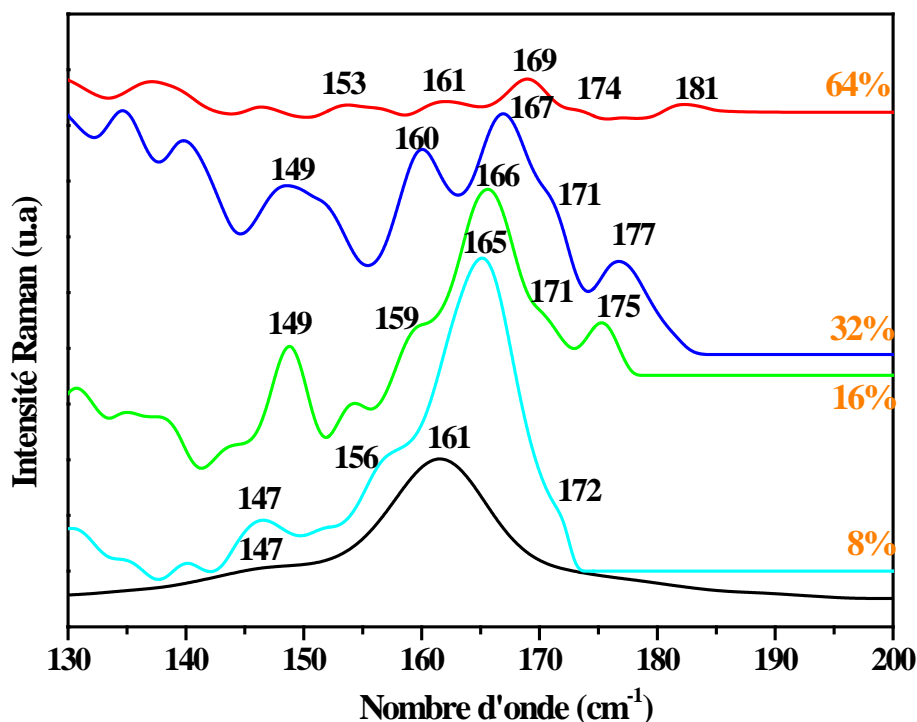


Figure 4.2: Spectres Raman ( $\lambda_{excitation} = 1064 \text{ nm}$ ) dans la zone des modes de vibration radiale (RBM) des composites PVK-PPV/SWCNTs à différentes fractions massiques.

En revanche un décalage vers les hautes fréquences de la bande G, en se référant au spectre des SWCNTs seuls, est observé. La bande G est sensible au dopage ou transfert de charge [31-32]. Un tel transfert de charge peut se produire entre les nanotubes de carbone et le copolymère, mais aussi avec le  $\text{FeCl}_3$ . Le décalage de cette bande peut donc être une preuve du greffage du copolymère mais on ne peut exclure que des molécules de  $\text{FeCl}_3$  soient directement greffées sur les nanotubes de carbones.

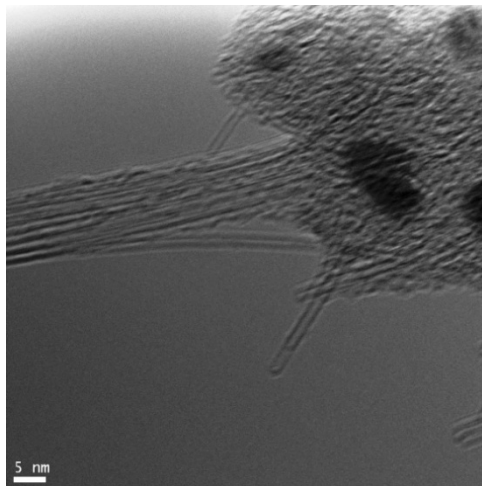
D'autre part, la « bande D » située vers  $1280 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux défauts et aux désordres dans la structure graphitique n'est significativement visible que pour la concentration en SWCNTs à 64%. Alors que cette bande D n'apparaît pas dans les SWCNTs avant la synthèse. Cela suggère que la synthèse peut affecter la structure graphitique. Ceci était prévisible du fait de la présence de l'agent oxydant fort ( $\text{FeCl}_3$ ) utilisé pour provoquer la réaction de copolymérisation. Toutefois, son absence jusqu'à 32% suggère que cette dégradation des SWCNTs demeure très faible. Cette analyse est renforcée par le comportement de la bande située à  $2550 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée à la bande G' de même nature que la bande D et donc a pour origine un désordre de la structure graphitique engendré principalement par la présence du carbone amorphe ou de défauts de structure des nanotubes de carbone. Son intensité demeure faible sauf pour la concentration à 64%. L'ensemble de cette étude suggère donc que l'agent oxydant n'interagit que faiblement avec

les nanotubes de carbone. Ceci peut s'expliquer par une réaction préférentielle du  $\text{FeCl}_3$  avec les polymères PPV et PVK plutôt qu'avec les nanotubes de carbone.

En résumé, cette étude par spectroscopie Raman a apporté une signature indirecte, *via* la dispersion des SWCNTs, de la formation du nanocomposite copolymère-SWCNTs sans qu'il soit possible de préciser la nature du copolymère formé.

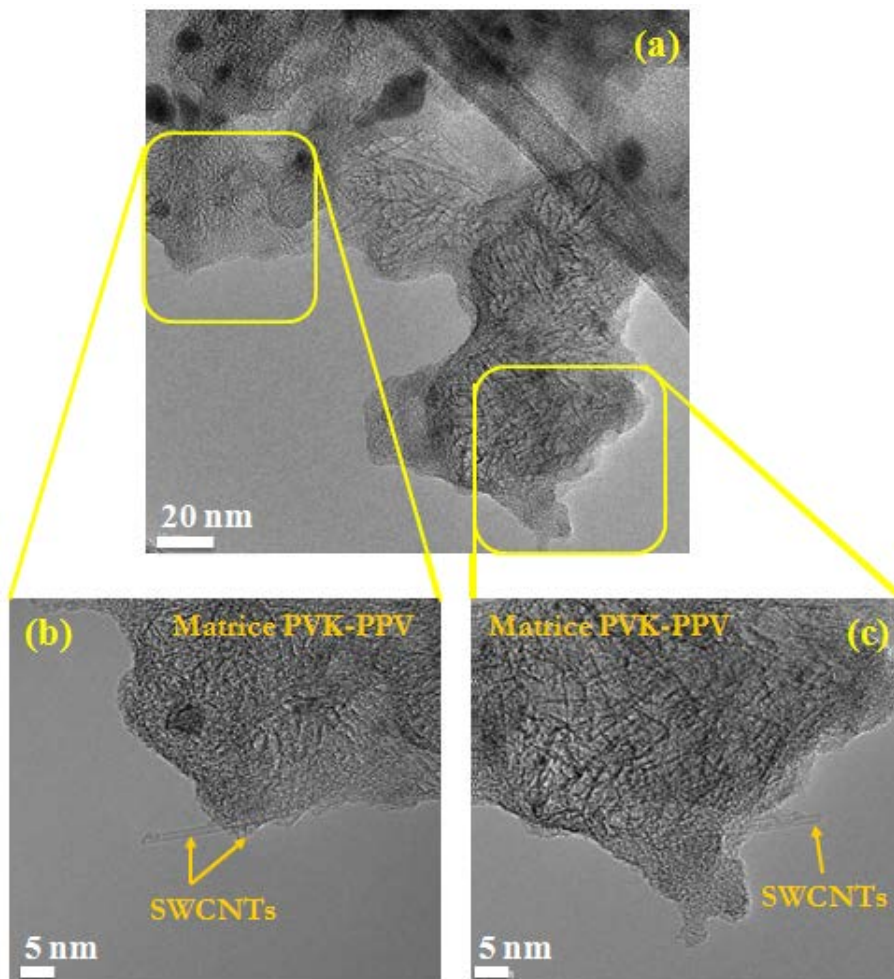
#### **b. Etude par microscopie électronique à transmission**

L'ensemble des études présentées ici a été réalisé sur un microscope électronique à transmission à haute résolution de modèle Hitachi H9000NAR. La première étude a porté sur la poudre de SWCNTs dispersée dans le chlorobenzène, une goutte étant déposée sur une grille de microscopie. Les études ont été effectuées sous une tension de 100 kV à température ambiante. L'image présentée en figure 4.3 confirme que les nanotubes sont de type «monofeuillets». Nous avons pu confirmer que le diamètre moyen de ces SWCNTs est dans la gamme 1,2 à 1,5 nm et disposés sous forme de fagots ou isolés.



*Figure 4.3: Image MET des nanotubes de carbone monofeuillets.*

Pour l'étude des films nanocomposites, une goutte extraite de chaque solution est déposée directement sur une grille en cuivre. La figure 4.4 présente des images caractéristiques observées pour un film composite avec une fraction massique de SWCNTs de 32%.

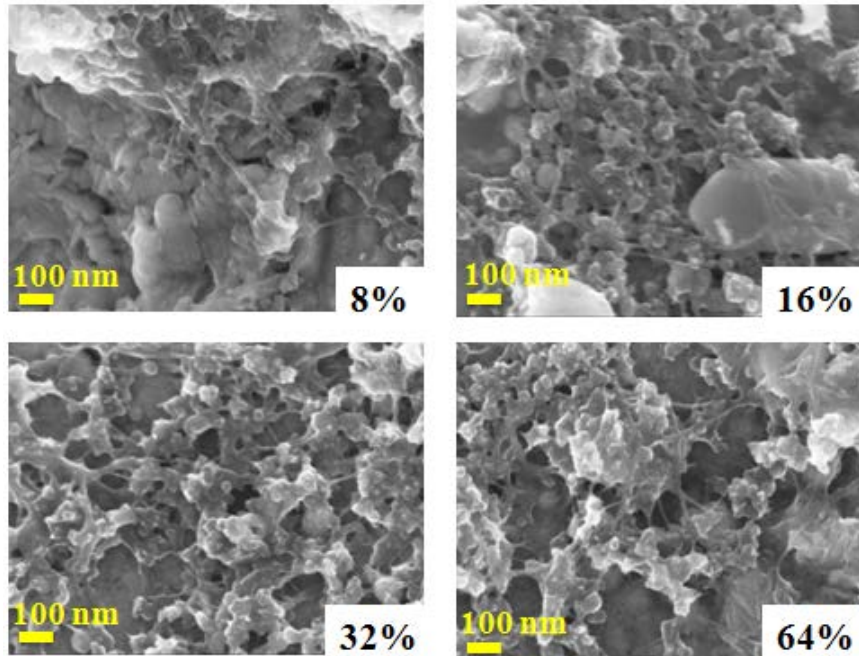


**Figure 4.4:** Clichés MET du nanocomposite à 32% en SWCNTs (a) vue d'ensemble puis observations à plus fort grossissement des zones encadrées.

A faible grossissement, on observe clairement la présence du polymère et la présence de nombreux contrastes comparables à ceux observés pour le copolymère seul au chapitre 2. Ces contrastes à l'échelle du nanomètre ne permettent pas de conclure quant à la présence de SWCNTs du fait du faible contraste entre SWCNTs et polymère, car le copolymère peut également s'ordonner et provoquer ce contraste, comme observé au chapitre 2 (figure 2.8). Les deux images (b) et (c) obtenues à plus fort grossissement montrent sans ambiguïté la présence des SWCNTs isolés dans le polymère. Sur ces images, on peut noter la présence de quelques particules métalliques (contraste très sombre) enrobées de carbone amorphe. Ces particules proviennent des catalyseurs utilisés lors de la synthèse des nanotubes.

### c. Etude par microscopie électronique à balayage

Nous avons complété l'étude MET par des observations morphologiques effectuées par microscopie électronique à balayage, en utilisant un microscope JEOL JSM 7800F. La figure 4.5 montre les images MEB observées avec une échelle de 100 nm, pour des concentrations de 8%, 16%, 32% et 64% massiques.



*Figure 4.5: Images MEB des composites PVK-PPV/SWCNTs pour des concentrations massiques de 8%, 16%, 32% et 64%.*

La morphologie du nanocomposite est un mélange interpénétré d'amas plus ou moins globulaires de polymère de dimensions de quelques dizaines de nanomètres et de fibrilles de diamètre de quelques nanomètres et de longueur de plusieurs centaines de nanomètres. La proportion de ces fibrilles, de 20 nm de diamètre, étant plus importante dans le composite à 64%, on peut certainement attribuer ces fibrilles à des fagots de nanotubes de carbone, dont on sait qu'ils sont mal dispersés à forte concentration, fagots éventuellement enrobés de polymère. On ne peut écarter que le copolymère se forme également avec cette morphologie fibrillaire mais cette fois-ci, le diamètre est beaucoup plus petit car les diamètres de fibrilles mesurés au chapitre 2 étaient plutôt de 60-110 nm. Ces conclusions sont identiques à celles déduites d'une étude approfondie effectuée précédemment au laboratoire sur le nanocomposite PPV-SWCNTs [33-35].

En résumé de l'étude spectroscopique et morphologique du système PVK-PPV/SWCNTs, la formation du copolymère a été validée sans qu'il soit possible de caractériser la nature du polymère, qu'il s'agisse de PPV et de PVK ou qu'il y ait formation du copolymère. De même, la nature de l'interaction entre chaînes de polymère et SWCNTs n'a pu être précisée.



### 2.3. Modélisation du nanocomposite copolymère-SWCNTs

Le système synthétisé dans cette partie est complexe car il met en jeu deux polymères et des SWCNTs en présence d'agent oxydant. Dès lors, il peut se produire plusieurs réactions sans que l'on sache *a priori* si l'une ou l'autre est favorisée : greffage du précurseur de PPV sur SWCNTs, greffage du PVK sur SWCNTs, formation du copolymère avec ou sans greffage sur SWCNT. Les études précédentes montrent la présence du copolymère en présence des nanotubes de carbone sans que l'on ait de certitude sur le greffage copolymère-SWCNTs. Ne pouvant tout modéliser par manque de temps, nous avons privilégié l'étude du système le plus innovant SWCNT-copolymère modèle afin de pouvoir discuter de la nature du greffage, d'en déterminer la structure électronique et préciser si un transfert de charges peut intervenir.

La méthode DFT utilisée exploite la base 3-21G\* de Gaussian, avec la base 6-31G\* à cause du nombre très important d'atomes. Quoiqu'il en soit, l'espace mémoire et le temps de calcul requis sont très élevés, limitant le nombre de configurations qu'il a été possible de modéliser.

#### a. Structure modèle et modélisation

Pour le copolymère, nous avons exploité la structure modèle 3PV-2VK-3PV simulée au chapitre 3. Pour le nanotube monofeuillet, nous avons choisi un nanotube métallique de type « armchair » (6,6) de diamètre 5,43 Å avec une longueur de 38 Å. Il convient de préciser que le SWCNT modèle a une très faible longueur par rapport aux SWCNTs utilisés pour la synthèse en raison de limitations liées à la taille du système à modéliser, et donc du temps de calcul. La structure modèle du système hybride 3PV-2VK-3PV /SWCNT est représentée sur la figure 4.6. Dans cette structure, le copolymère est positionné près de la paroi du nanotube de carbone monofeuillet.

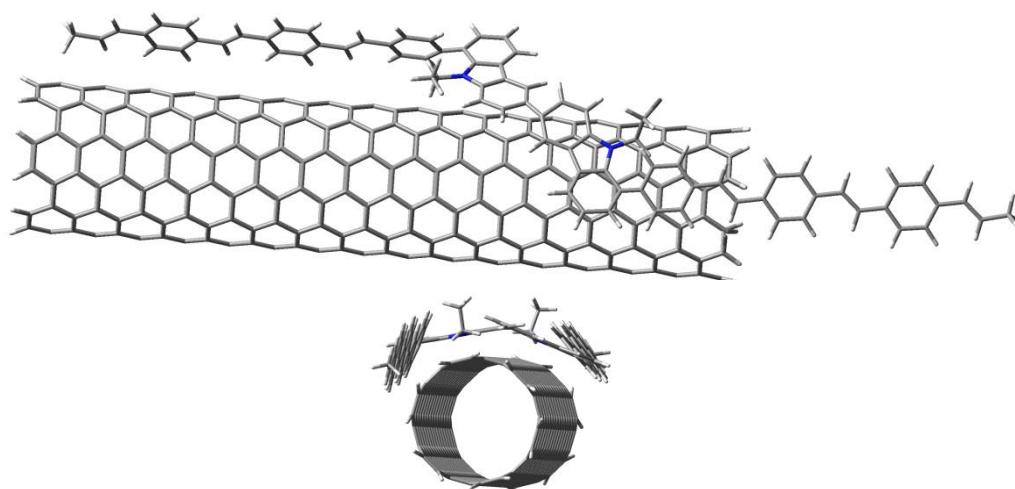
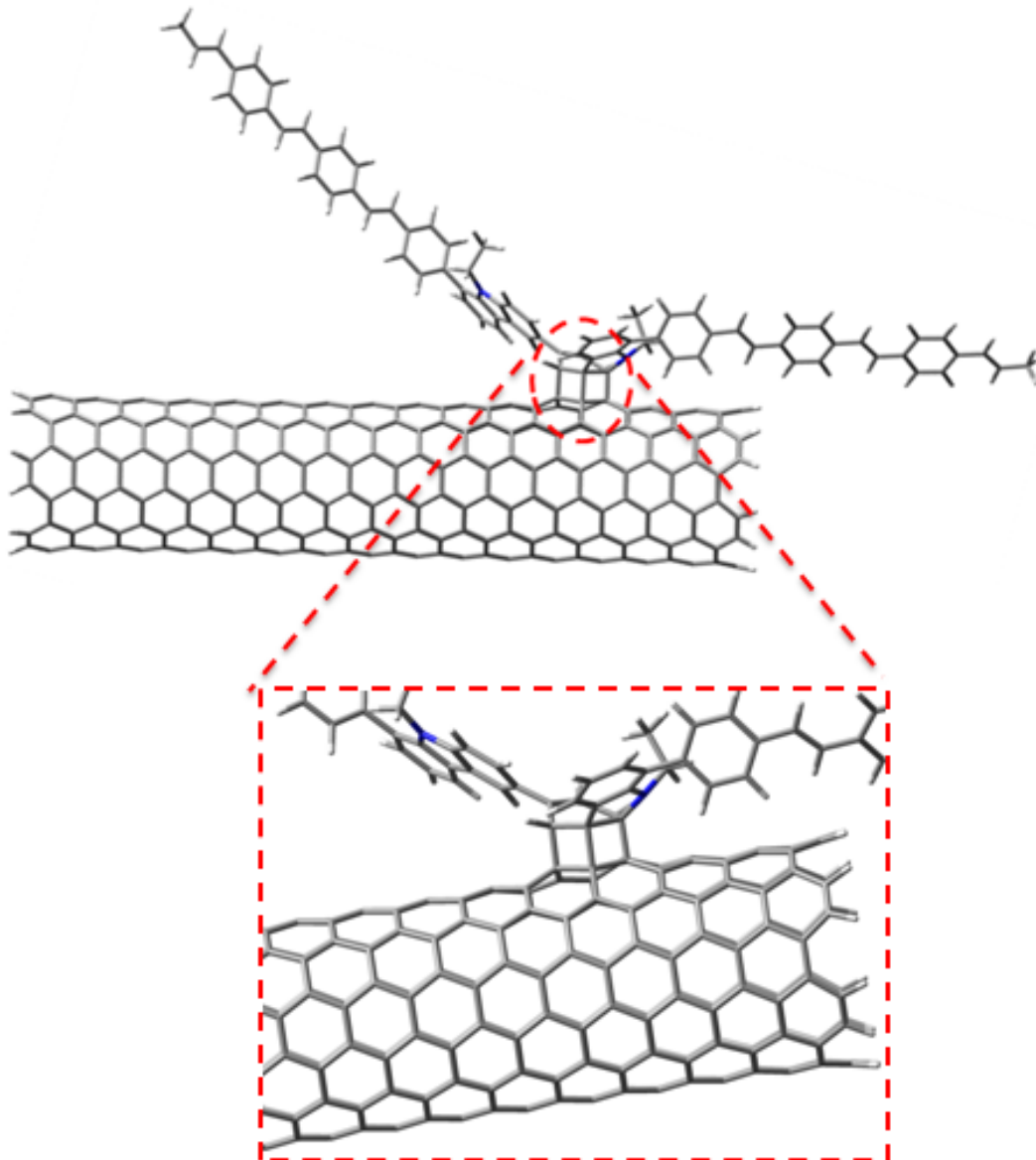


Figure 4.6: Structure modèle pour une unité PVK-PPV greffée sur un SWCNT (6,6) monofeuillet (avant optimisation).

Pour un premier calcul, la distance qui sépare le copolymère et la paroi de nanotube de carbone est fixée à 0,16 nm avant optimisation, distance qui sépare le squelette du copolymère de la paroi de nanotube de carbone. Cette distance est choisie légèrement supérieure à la distance C-C (hybridation  $sp^3$ ) qui est d'environ 0,154 nm et à la distance C=C (hybridation  $sp^2$ ) qui vaut 0,142 nm dans le graphène. Afin de rendre ce calcul simple et faisable, nous avons adopté en premier lieu la méthode semi-empirique, la structure optimisée par cette méthode étant ensuite optimisée par la méthode DFT avec la base 3-21G\*. Après une série de calcul en partant de la méthode PM3/DFT avec la base 3-21G\*, il apparaît qu'une liaison covalente entre le nanotube de carbone et le copolymère s'établit au niveau des motifs de PVK. La structure modèle optimisée du composite PVK-PPV/SWCNTs est représentée sur la figure 4.7. Il est à signaler que l'énergie totale du composite (-480432,580 eV) est plus importante que celle du copolymère seul (-395992,101 eV) et du nanotube isolé (-84444,424 eV). L'énergie de liaison du copolymère au nanotube de carbone définie par  $[(E_{\text{composite}} - (E_{\text{copolymère}} + E_{\text{NTC}})]$  [36] est de l'ordre de -3,945 eV.



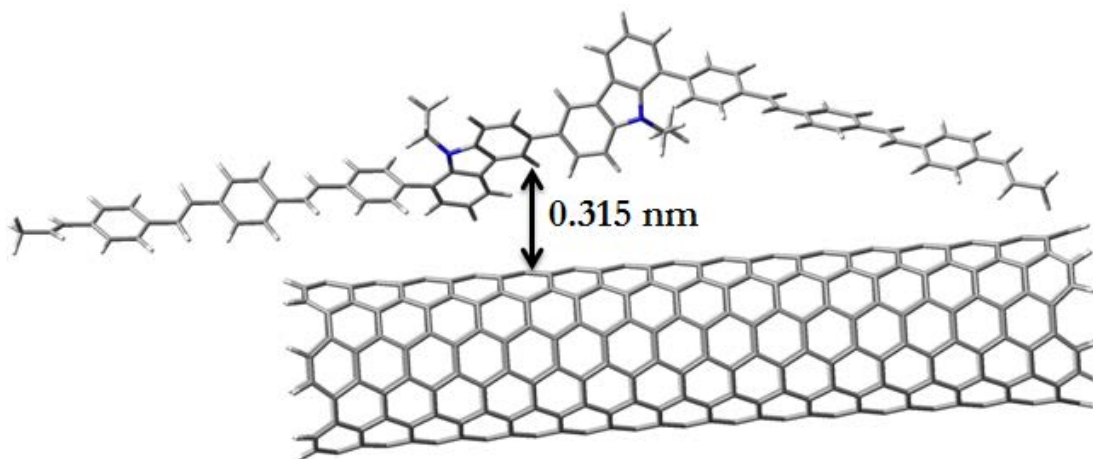
*Figure 4.7: Structure modèle optimisée pour une unité PVK-PPV greffée sur un SWCNT (6,6).*

Cette fonctionnalisation covalente entre 3PV-2VK-3PV engendre un changement des angles de torsion. En se référant à la structure optimisée pour le copolymère isolé, l'angle entre les deux unités carbazole change de  $140^\circ$  à  $130^\circ$  alors que l'angle entre carbazole et PPV est fortement affecté de  $140^\circ$  à  $101^\circ$ . Cette structure traduit une attraction du motif de PVK avec la paroi du nanotube de carbone. Ceci est lié aux motifs de PVK, qui sont des accepteurs d'électrons ( $+0,331 e$ ), et les SWCNTs « armchair », qui sont métalliques et donc riches en électrons. Une interaction coulombienne et un éventuel échange électronique entre le nanotube de carbone et les motifs de PVK peut alors avoir lieu. Les motifs de PPV ont un caractère très légèrement donneur ( $-0,010 e$ ) d'électrons. Dans une précédente étude effectuée au laboratoire, le système 3PV-SWCNT(6,6) a été modélisé [9, 37]. Il a été montré une interaction plus favorable entre 3PV et SWCNTs de

type  $\pi$ -stacking qu'entre oligomères de phénylène-vinylène, avec une orientation préférentielle des oligomères parallèle à l'axe du nanotube. Notre système est donc profondément différent avec un greffage covalent et un transfert de charge significatif, ce qui peut expliquer, éventuellement, la modification profonde de la structure, et, en particulier, des angles entre les blocs 2VK et 3PV.

Dans notre cas, les liaisons entre les atomes de carbone du nanotube et les atomes de noyaux aromatiques du di-vinylcarbazole valent 0,159 nm. Il est à noter que cette fonctionnalisation covalente est accompagnée par un processus de transfert de charge entre les deux entités qui est de l'ordre de -0,321e et s'établit du nanotube de carbone vers le copolymère, ce qui montre que les nanotubes de carbone se comportent comme donneurs d'électrons pour le système.

Dans un second calcul, nous avons repris les deux mêmes entités mais en prenant la distance initiale entre le PVK et SWCNT de l'ordre de 0,3 nm de manière à étudier une interaction de type Van der Waals entre le copolymère et le nanotube de carbone ( $\pi$ -stacking : environ 0,315 nm, figure 4.8).



*Figure 4.8: Structure modèle du composite PVK-PPV/SWCNT (6,6) monofeuillet avec une distance de 0.3 nm entre PVK-PPV et le nanotube de carbone.*

L'optimisation de cette structure ne montre aucune modification significative par rapport à la structure de départ. Pour poursuivre l'exploration de ce système, il aurait fallu effectuer une étude systématique des configurations possibles entre cette molécule modèle et le nanotube. Ceci n'a pas été possible par manque de temps.

#### **b. Structure électronique**

Nous représentons, sur la figure 4.9, les modifications de la structure électronique induite par le greffage covalent entre copolymère modèle et SWCNT (6,6).

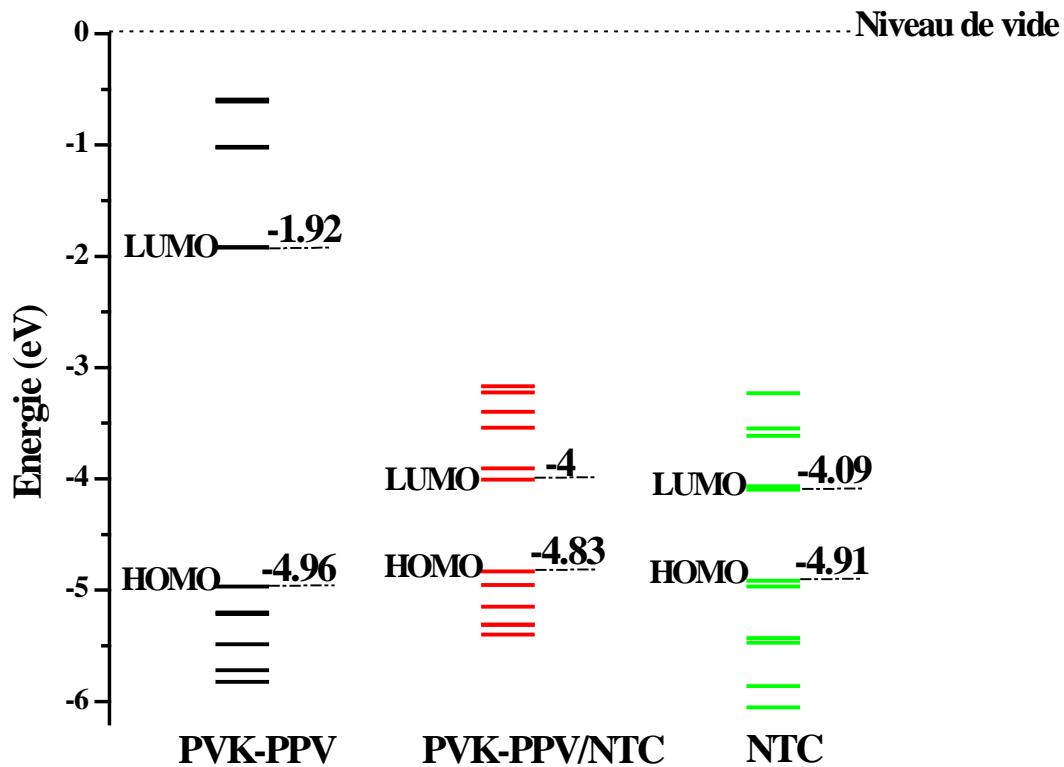


Figure 4.9: Structures électroniques du copolymère modèle 3PV-2VK-3PV, du nanotube mono-feuillet (6,6) et du complexe 3PV-2VK-3PV/SWCNT.

Les gaps optiques théoriques, calculés pour les structures optimisées par la méthode DFT avec la base 3-21G\*, sont de l'ordre de 3,04 eV, 0,81 eV, 0,83 eV pour le 3PV-2VK-3PV, le SWCNT et le composite PVK-PPV/SWCNTs respectivement. La structure électronique du système hybride est clairement dominée par celle du nanotube de carbone. Ceci est attendu du fait de la fraction majoritaire des atomes de carbone du SWCNT par rapport aux atomes de la molécule. D'autre part, les calculs sont effectués à l'état gazeux qui est différente de l'état compact en couche mince. Ainsi, une réduction du gap est attendue.

La fonctionnalisation des matrices polymères avec les nanotubes de carbone dans un réseau interpénétré aboutit, généralement, à un transfert de charge [17]. Plusieurs études ont été menées de manière à obtenir une plus forte réponse photovoltaïque [38-40]. En d'autres termes, ces jonctions polymère/SWCNTs se comportent comme des sites préférentiels pour la dissociation des excitons et crée également une mobilité accrue des charges *via* les nanotubes [41]. Les nanotubes de carbone ont alors une influence directe sur la dynamique des états excités. Particulièrement, les durées de vie et les processus de recombinaisons radiatives et non radiatives [33, 35]. C'est ce que nous avons étudié et qui est présenté ci-dessous.

## 2.4. Propriétés émissives des nanocomposites PVK-PPV/SWCNTs

### 2.4.1. Photoluminescence stationnaire (PL)

Afin de déterminer l'effet de la concentration massique  $x$  des SWCNTs sur la luminescence du nanocomposite à matrice PVK-PPV, les spectres de photoluminescence des composites ont été enregistrés sous une excitation de 360 nm (figure 4.10).

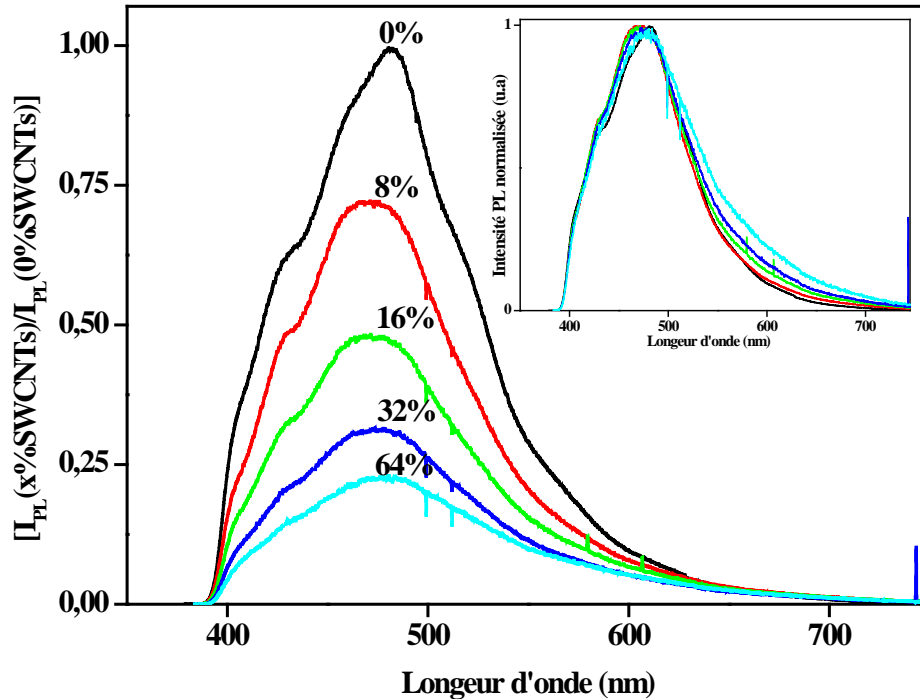


Figure 4.10: Spectres de photoluminescence des composites PVK-PPV/SWCNTs à différentes fraction massiques ( $\lambda_{exc} = 360$  nm). En insert : spectres normalisés au maximum d'émission.

Une première observation montre une allure des spectres d'émission identique qu'il y ait ou non des nanotubes de carbone. Cette allure est très différente de celle des polymères de départ PVK et PPV, ce qui est une signature directe qu'il y a bien eu formation du copolymère en présence des SWCNTs, ce qui n'a pu être mis en évidence par l'étude par diffusion Raman.

Quelque soit la concentration en nanotubes, le spectre d'émission est dominé par une bande assez large constituée de deux bandes à 430 et 470 nm identiques à celles du copolymère seul (0%). Mais le principal effet est la forte baisse de l'intensité lorsque la concentration en SWCNTs augmente. Cette réduction de l'intensité de photoluminescence vérifie une fonction exponentielle, comme cela est illustré pour le rapport d'intensité ( $I_{PVK-PPV/SWCNTs} / I_{PVK-PPV}$ ), sur la figure 4.11 [30, 42-44]. Ainsi, cette perte de luminescence par rapport au copolymère seul est de 72 %, 48 %, 32 % et 22 % pour les fractions massiques de 8, 16, 32 et 64%, respectivement. Ce comportement est analysé après l'étude du comportement de PL transitoire.

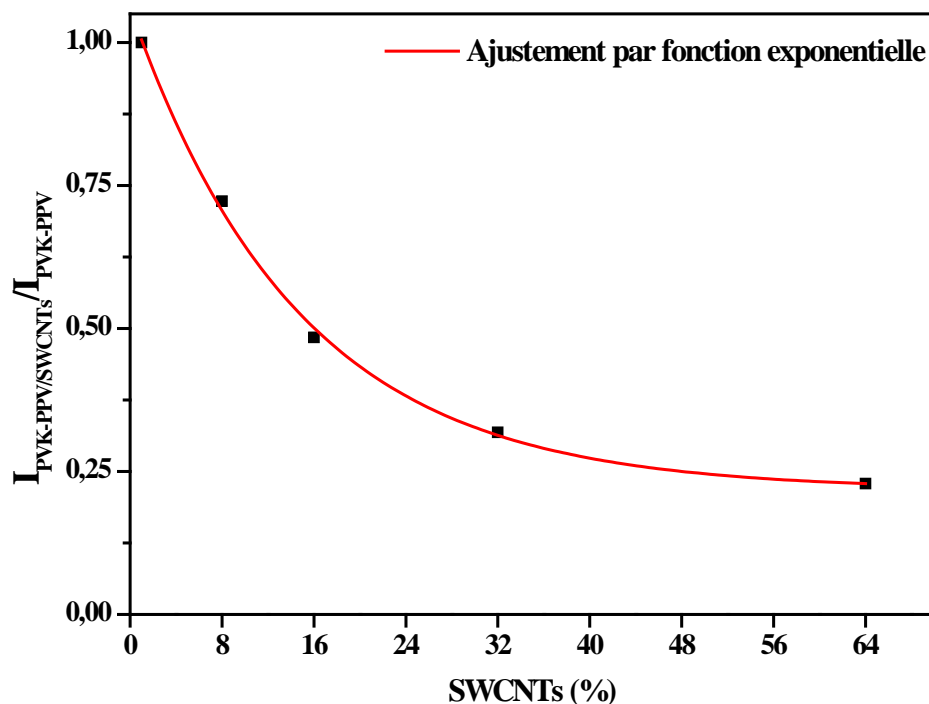


Figure 4.11: Evolution du rapport d'intensité  $I_{\text{PVK-PPV/SWCNTs}}/I_{\text{PVK-PPV}}$  à  $\lambda=360\text{ nm}$  des composites PVK-PPV/SWCNTs en fonction de la fraction massique des SWCNTs.

#### 2.4.2. Photoluminescence transitoire (PLRT)

Lorsque les nanotubes de carbone individuels sont décorés par les chaînes de polymère, on s'attend à avoir une réduction du temps de déclin par rapport au cas du polymère seul [45]. En effet, un exciton photogénéré sur une chaîne de polymère peut diffuser et se dissocier avec le nanotube de carbone.

La figure 4.12 présente l'évolution temporelle des spectres de PL sous la forme d'images 3D pour les films composites PVK-PPV/SWCNTs, le copolymère seul servant de référence. On notera que le spectre de PL et le déclin de PL du copolymère seul diffèrent légèrement de ceux présentés au chapitre 2. Ces différences sont attribuées au protocole légèrement modifié dans l'ajout du  $\text{FeCl}_3$  pour le rendre compatible avec la mise en œuvre avec les nanotubes de carbone. Cette différence peut entraîner une modification des caractéristiques du copolymère, comme cela a été discuté dans le chapitre 2.

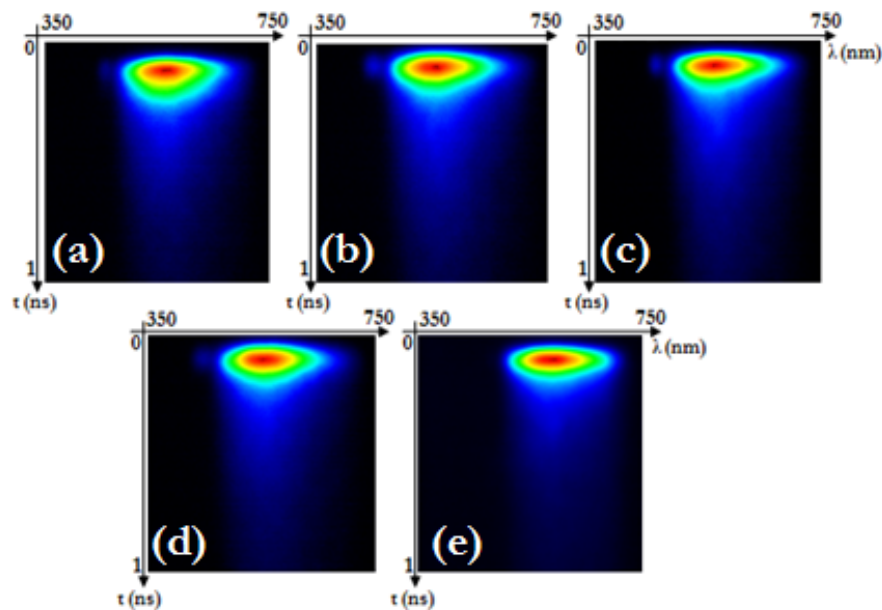


Figure 4.12: Images 3D obtenues de la PLRT pour des composites (a), (b), (c), (d) et (e) correspond au fraction massique de SWCNTs 0%, 8%, 16%, 32% et 64% respectivement.

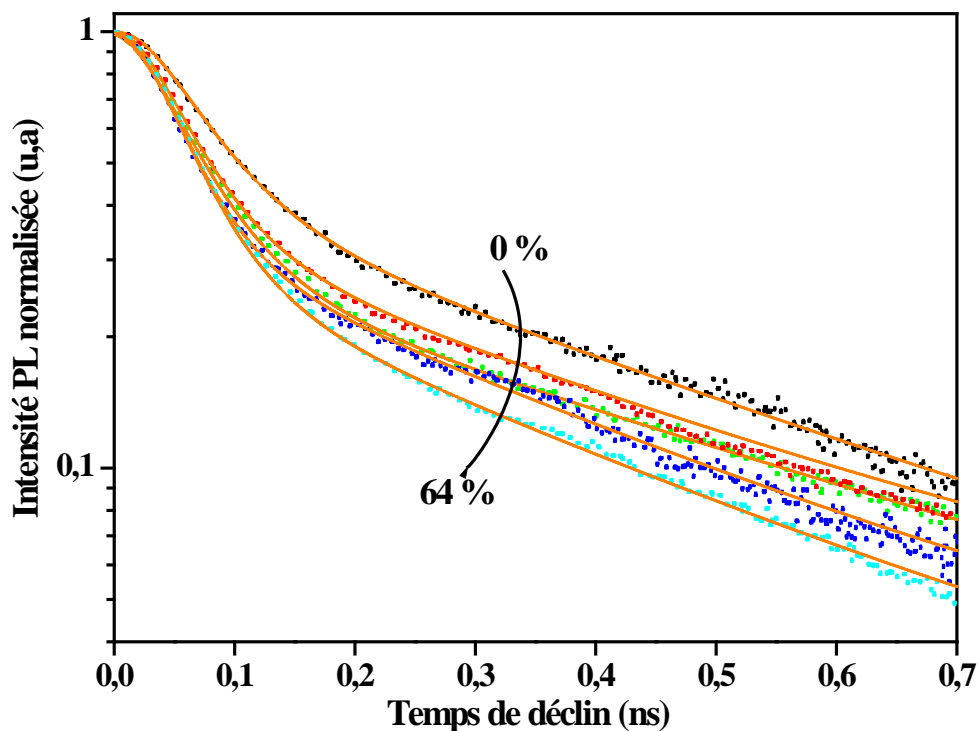


Figure 4.13: Déclin de photoluminescence de PVK-PPV (a) et des films composites PVK-PPV/SWCNTs.

Ces déclin ont été obtenus dans une fenêtre temporelle 0-1 ns avec une excitation de longueur d'onde 400 nm. Ces déclin ont été analysés de la même manière que celle utilisée pour le copolymère seul au chapitre 2. Les résultats de l'analyse sur toute la gamme spectrale des images 3D sont rassemblés dans le tableau 4.1 et l'évolution des temps de déclin en fonction de la fraction massique de SWCNTs est présentée figure 4.13.



Le copolymère PVK-PPV présente une durée de vie moyenne de 0.35 ns très similaire à la valeur rapportée précédemment dans le chapitre 2 ( $\tau_{\text{moy}}=0.36$  ns). L'insertion des SWCNTs provoque une diminution marquée de cette durée de vie moyenne. On remarque également que le poids de la première exponentielle (correspondant à la contribution la plus rapide  $\tau_1$ ) est un peu plus élevé pour les nanocomposites que pour le copolymère.

	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{\text{moy}}$ (ns)	$P_1$ (%)	$P_2$ (%)
<b>Copolymère</b>	0.052	0.440	0.350	22	88
<b>SWCNTs 8%</b>	0.044	0.430	0.280	40	60
<b>SWCNTs 16%</b>	0.042	0.380	0.260	35	65
<b>SWCNTs 32%</b>	0.036	0.340	0.220	39	61
<b>SWCNTs 64%</b>	0.039	0.340	0.210	44	56

Tableau 4.1: Evolution des paramètres des ajustements des déclin en fonction de la concentration en SWCNTs.

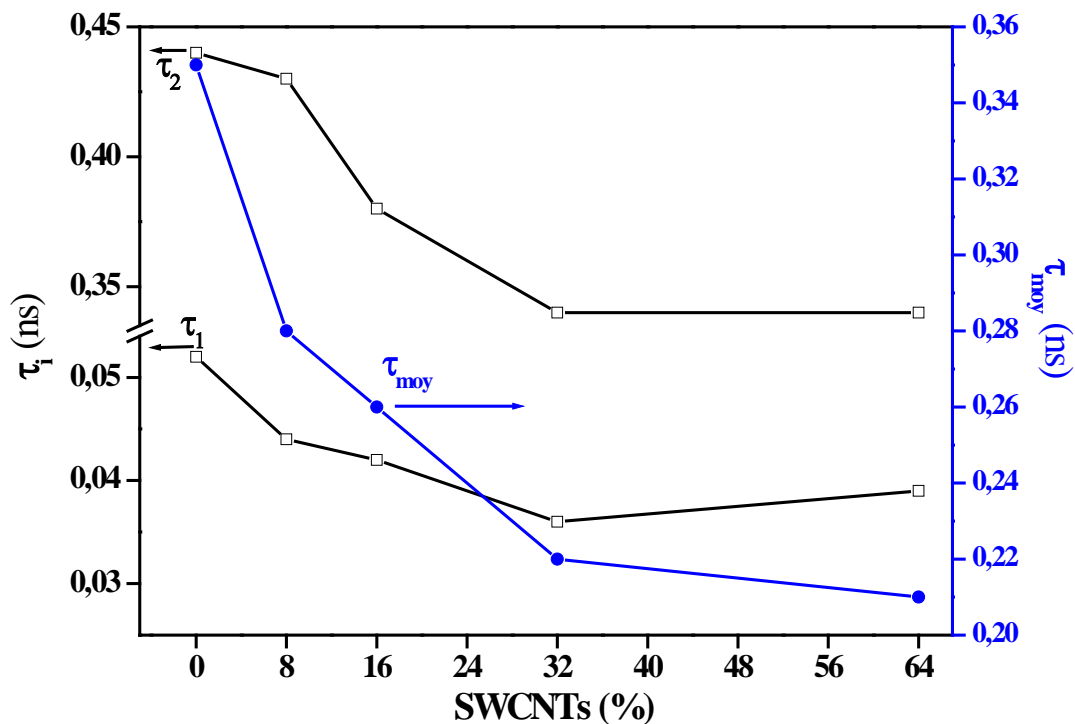


Figure 4.14: Evolution des temps  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_{\text{moy}}$  en fonction de la fraction massique des SWCNTs.

En se référant aux spectres de déclin de photoluminescence des composites, on peut conclure qu'il y a bien dissociation des excitons due à la présence des nanotubes, ce qui provoque un déclin de plus en plus rapide et donc une probabilité de processus non-radiatif de plus en plus grande. Le canal non-radiatif est donc de plus en plus efficace avec l'augmentation de la fraction massique des SWCNTs qui provoque l'extinction de la luminescence.

Dans le cas de composites, deux mécanismes peuvent être à l'origine de cette extinction :

- La dissociation non-radiative des excitons sur les SWCNTs [46-47].

- La dissociation des excitons sur les défauts structuraux sur les chaînes du copolymère. Ces défauts structuraux seraient donc plus nombreux lorsque la concentration en SWCNTs augmente. Le protocole de synthèse adopté ici permet le greffage du copolymère sur les nanotubes, par rapport au cas d'un simple mélange entre polymère et nanotubes. Or, l'étude du greffage par modélisation a mis en évidence une modification de la structure de l'oligomère dans cette configuration. Ainsi, bien que la vision moléculaire de la modélisation ne reflète pas précisément le comportement excitonique dans le copolymère, ce greffage constitue autant de ruptures de la longueur de conjugaison et il constitue aussi une contrainte structurale forte pour l'arrangement supramoléculaire. La migration des excitons des segments conjugués courts vers les segments long est généralement plus favorable énergétiquement, l'émission se faisant à plus grande longueur d'onde. Ici, durant cette migration, une fraction importante des excitons vont interagir et se dissocier sur le réseau des SWCNTs.

Ago et coll. ont également montré qu'un transfert d'énergie intervient entre le PPV et des nanotubes de carbones multifeuilletés [48]. Ce transfert permet la dissociation des excitons et l'amélioration du photocourant dans des cellules photovoltaïques [48]. Toutefois, la présence des nanotubes de carbone induit un désordre dans le polymère [49], ce qui altère la structure électronique de celui-ci [50]. Dans notre cas, cela induit une diminution des longueurs de chaîne par le fait que les nanotubes viennent interrompre la conjugaison des chaînes. De plus, Dalton et coll. ont montré que les nanotubes jouaient le rôle d'inhibiteur d'agrégation des chaînes de polymère [51]. Les agrégats de chaînes de polymère favorisent les grandes longueurs de conjugaison, les inhiber revient donc à diminuer ces longueurs dans le polymère. En contrepartie, la bonne dispersion des SWCNTs favorisée par divers polymères pi-conjugués permet d'avoir un réseau beaucoup plus interpénétré, imposant aussi plus d'interconnexions entre tubes et réduisant la distance moyenne entre site de photo-génération et un nanotube (ou fagot de nanotube). Dans ce cas, on augmente les probabilités de transfert de l'exciton photo-généré vers les SWCNTs plutôt qu'un parcours inter-fragments et on réduit, par conséquent, son temps de déclin [52].

### 3. Nanofils à base de PPV et PVK

Il n'a pas été possible de solubiliser le copolymère PVK-PPV synthétisé et étudié dans le second chapitre. Il s'agit pourtant d'une condition nécessaire pour utiliser une stratégie *template* assistée par solvant. La synthèse de nanofils du copolymère n'a donc pas pu être réalisée. Toutefois, l'opportunité de contrôler à l'échelle nanométrique la disposition des deux polymères PPV et PVK par cette stratégie a été exploitée pour comparer leurs comportements émissifs selon qu'ils sont mélangés ou séparés spatialement par des distances comparables aux longueurs physiques caractéristiques concernées (distance de transfert d'énergie de Förster, longueur de diffusion de l'exciton). Pour cela, nous avons synthétisé des nanofils à partir d'un mélange des deux polymères en solution, des nanofils coaxiaux à cœur PVK et gaine PPV et vice-versa cœur PPV et gaine PVK. Une étape préliminaire a consisté à synthétiser les nanotubes de PPV et les nanofils (nanofils ou nanotubes) de PVK afin d'en maîtriser les spécificités avant de les associer dans un procédé en deux étapes.

#### 3.1. Nanofils de PPV

##### 3.1.1. Synthèse des nanofils de PPV

Cette synthèse a été développée à l'IMN dès 2007 pour la thèse de Florian Massuyeau [29]. Nous sommes donc repartis sur ces acquis et avons utilisé un protocole identique. Les nanofils de PPV étudiés durant cette thèse ont été exclusivement synthétisés par une méthode d'imprégnation identifiée dans la littérature par "solvent-assisted wetting template" (voir chapitre 1). La solution du précurseur du PPV (identique à celle utilisée au chapitre 2) est déposée sur une membrane nanoporeuse d'alumine dont les pores ont un diamètre d'environ 200 nm. La solution pénètre dans les pores par capillarité. Les chaînes du précurseur de PPV se déposent à la surface de la membrane et à l'intérieur des pores tandis que le solvant s'évapore. Finalement, après évaporation du solvant, on récupère le système membrane/précurseur (PPV). Afin d'améliorer l'imprégnation de tous les pores, une technique a été développée consistant à exercer une dépression/surpression à l'opposé de la membrane. Cette méthode est suffisamment douce pour la membrane fragile pour ne pas provoquer sa cassure. Un schéma descriptif de la cellule servant à élaborer les nanostructures est présenté sur la figure 4.15.

L'étape d'imprégnation est décrite plus en détails sur la figure 4.15.

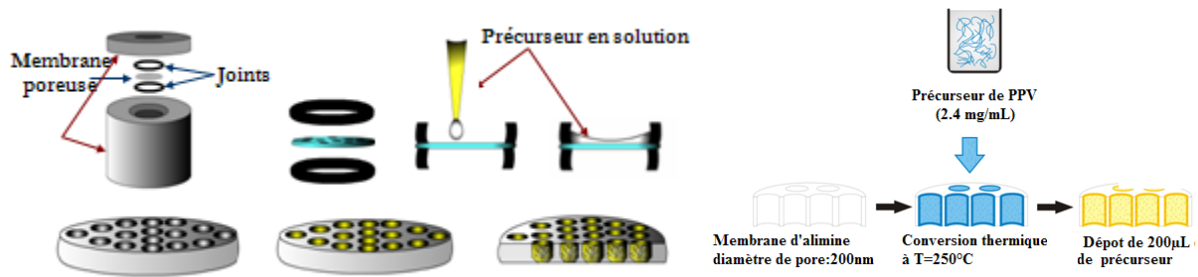


Figure 4.15: Mouillage et évaporation du solvant et protocole de synthèse des nanofils de PPV [29, 53].

Du fait du caractère mouillant du solvant avec la surface des membranes d'alumine, le solvant contenant le précurseur polymère pénètre à l'intérieur des pores. Les chaînes de polymère précurseur se déposent sur les parois des pores tandis que le solvant s'évapore progressivement. L'opération d'évaporation et de séchage s'effectue dans l'obscurité pour éviter la photodégradation. La conversion thermique du précurseur du PPV constitue la seconde étape de la synthèse. Les membranes imprégnées sont placées dans un tube de silice pompé sous vide secondaire ( $4.10^{-6}$  mbar), lui-même placé à l'intérieur d'un four à l'abri de la lumière. La température du four est de  $250^{\circ}\text{C}$  pendant 4 heures sous vide dynamique.

**Élimination de la membrane.** Pour caractériser morphologiquement les nanofils synthétisés, il est nécessaire d'éliminer la membrane. Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre pour optimiser l'élimination de la membrane d'alumine après conversion thermique du précurseur. Pour obtenir une grande quantité de nanofils ou nanotubes, on peut utiliser la stratégie simple schématisée sur la Figure 4.16. Elle consiste à déposer un morceau de membrane sur un substrat de silicium (étape 1). On dépose, ensuite, le substrat avec la membrane dans un bain de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentré à 75% dans l'eau) environ 2h, ce qui a pour effet d'attaquer partiellement la membrane pour libérer les fils. Une étape de neutralisation dans l'eau pure est nécessaire. Le résidu de membrane est conservé dans le méthanol après une agitation mécanique à l'aide d'un bain ultra-sons. Ainsi les nanofils sont libérés de la membrane et dispersés dans le méthanol.

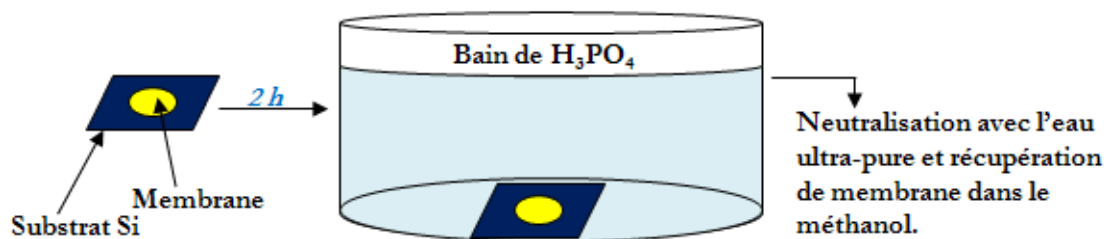


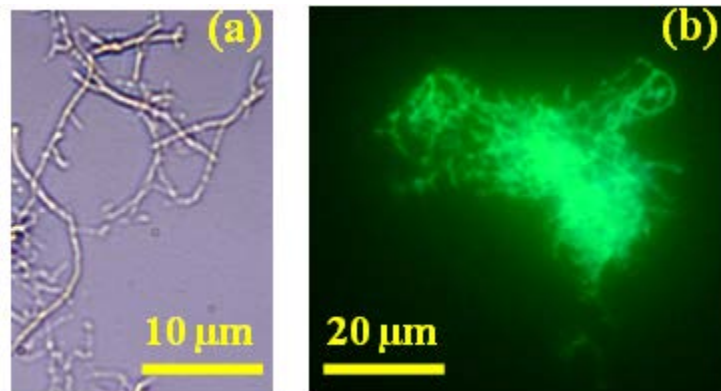
Figure 4.16: Attaque chimique et récupération des nanofils.

Ce protocole de synthèse a également servi à l'élaboration des nanofils de PVK, du mélange de deux polymères PVK et PPV et de nanofils coaxiaux (gaine PPV-cœur PVK, gaine PVK-cœur PPV).

### 3.1.2. Caractérisation des nanofils de PPV

#### a. Observation aux MEB et MET

La figure 4.17 présente deux images par microscopie optique sous excitation visible ou UV des nanofils de PPV disposés sur une lame de verre après élimination de la membrane d'alumine et observés à l'aide d'un microscope confocal inversé.



*Figure 4.17: Images prises au microscope optique (objectif x 60) des nanofils de PPV après dispersion sur une lame de verre. (a) : Image sous lumière visible (b) Image de fluorescence sous excitation UV.*

On observe clairement sur cette image des structures fibrillaires enchevêtrées de longueurs plusieurs micromètres. Les nanofils sont luminescents sous irradiation UV et leur luminescence est détectée pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. La couleur verte est caractéristique du PPV. Ces nanofils présentent des longueurs principalement comprises entre 5 et 15 µm, inférieures à l'épaisseur de la membrane d'alumine qui est de 60 µm, comme attendu du fait de la dissolution partielle de la membrane d'alumine.

Après évaporation et conversion du PPV à 250°C, quelques µl de solution contenant les nanofils libérés de la membrane d'alumine sont déposés sur un substrat de silicium préalablement nettoyé et fixé sur un plot de cuivre.

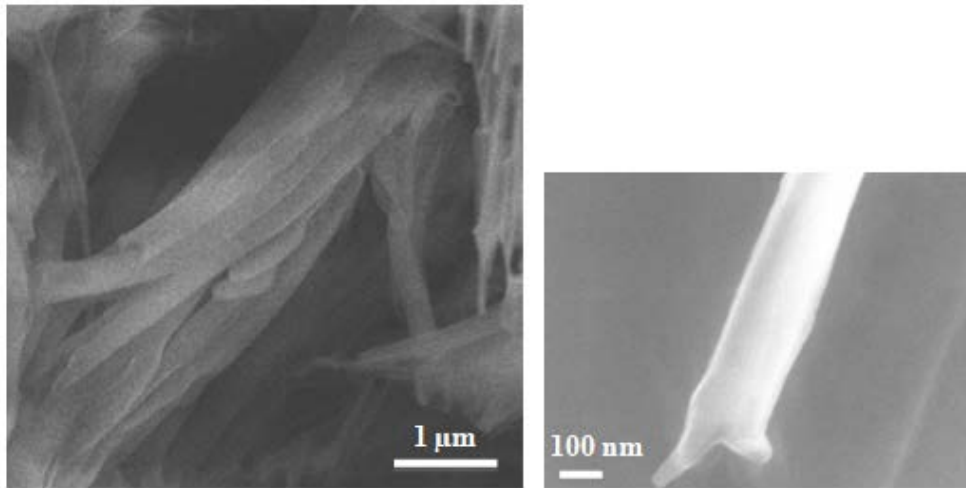


Figure 4.18: Images MEB de nanofils de PPV à deux grossissements différents.

La figure 4.18 présente deux images des nanofils obtenues. Il n'est pas possible de conclure directement d'après ces images s'il s'agit de nanofils ou nanotubes. Une manifestation indirecte de la morphologie tubulaire est obtenue à partir de la mesure des diamètres. Les membranes utilisées ont un diamètre de pores de 200 nm d'après le fournisseur. En réalité, de nombreuses études réalisées dans l'équipe depuis 5 ans montrent que le diamètre des pores est, en réalité, compris entre 200 et 270 nm [29, 53]. Nous avons effectué une étude statistique des diamètres des nanofils observées. L'histogramme de la figure 4.19 montre une distribution assez large de diamètre allant de 240 à 310 nm avec un pic autour de 270 nm. Ces diamètres sont significativement supérieurs aux diamètres réels des pores. Cet effet est attribué à un certain aplatissement des nanotubes du fait de la petite épaisseur des parois de PPV, et de la faible rigidité qui en résulte. Il s'agit d'une signature indirecte de la formation de nanotubes, vérifiée par étude MET lors de précédents travaux [29, 53].

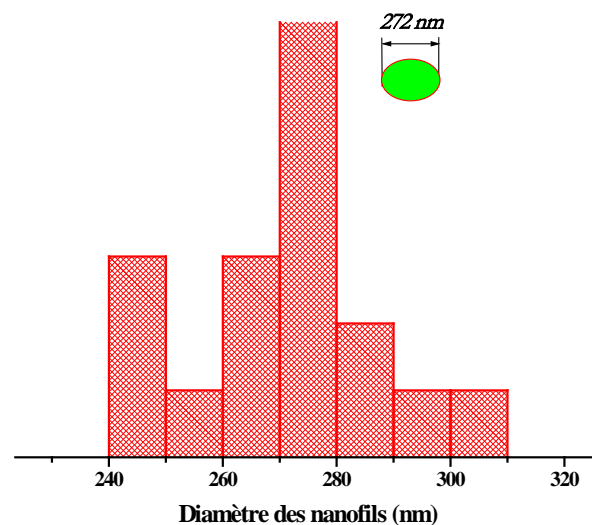


Figure 4.19: Histogramme des diamètres apparents des nanofils élaborées dans une membrane d'alumine de pores 200 nm.

Nous avons souhaité mettre en évidence directement la morphologie tubulaire par étude au MET mais les résultats préliminaires n'ont pas permis de le confirmer.

### b. Analyse par diffusion Raman

Cette étude a été menée de manière à confirmer que les structures fibrillaires observées sous microscope optique sont bien constituées de PPV. Des nanostructures d'alumine peuvent en effet se former lors de l'étape de dissolution lorsque celle-ci est incomplète. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 785 nm afin d'être hors résonance et limiter la contribution de fluorescence qui dominerait le signal Raman. La figure 4.20 présente le spectre Raman mesuré sur des fagots de nanofils de PPV après conversion thermique. Les cinq bandes principales caractéristiques du PPV sont présentes, ce qui confirme la formation de nanotubes de PPV.

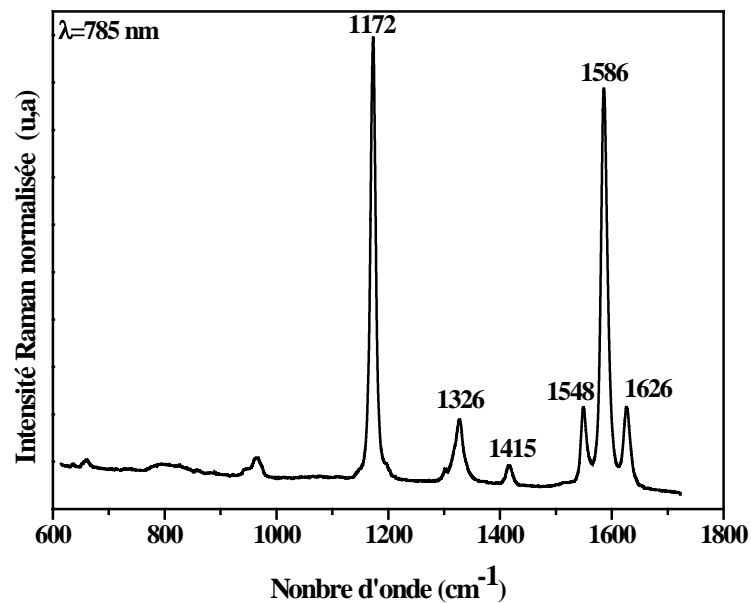


Figure 4.20: Spectre de diffusion Raman de nanofils de PPV élaborés dans une membrane 200 nm de pores. ( $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ ).

### 3.2. Nanofils de PVK

Les nanofils du PVK ont été élaborés à l'aide d'une membrane d'alumine de diamètre nominale 200 nm, avec une concentration de 2,4 mg/ml. La figure 4.21 présente deux images obtenues par microscopie optique sous une excitation visible ou UV ( $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ ) des nanofils de PVK dispersés sur une lame de verre.

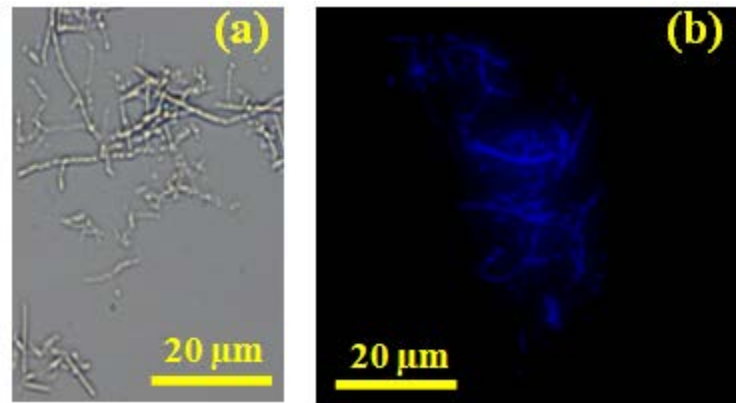


Figure 4.21: Images prises au microscope optique (objectif  $\times 60$ ) des nanofils de PVK après dispersion sur une lame de verre (a) image sous lumière visible (b) Image de fluorescence sous excitation UV ( $\lambda_{exc}=340$  nm).

On observe clairement des structures fibrillaires. Les nanofils sont luminescents sous une irradiation de 340 nm et leur luminescence est détectée à partir de 400 nm. Elles apparaissent bleu foncé, caractéristique du PVK. Ces nanofils présentent là encore des longueurs moyennes de 4 à 20  $\mu\text{m}$ , inférieures à l'épaisseur de la membrane d'alumine.

Nous avons également caractérisé nos échantillons par microscopie à force atomique. La figure 4.22 montre une image AFM des nanofils de PVK en mode hauteur (à gauche) et en profil hauteur (à droite) sur une zone de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ .

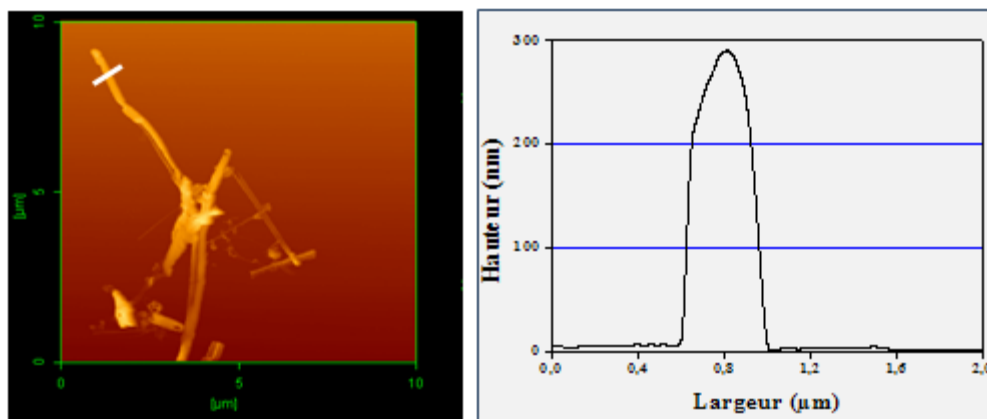


Figure 4.22: Image AFM en mode hauteur des nanofils de PVK et profil de hauteur selon le trait blanc sur l'image.

L'analyse de cette image montre une longueur de nanofil de PVK est d'environ 6  $\mu\text{m}$  avec une hauteur d'environ 290 nm. Ce diamètre supérieur au diamètre attendu, peut s'expliquer par la présence de 2 ou 3 nanofils accolés comme le suggère l'allure du profil ainsi que la largeur à mi-hauteur d'environ 400 nm. Une largeur supérieure au diamètre réel (et donc à la hauteur) est toutefois attendu du fait de l'effet de convolution de la pointe.

Les observations au MET, présentées sur la figure 4.23, montrent des paquets de nanofils de PVK issus de la membrane d'alumine de 200 nm.



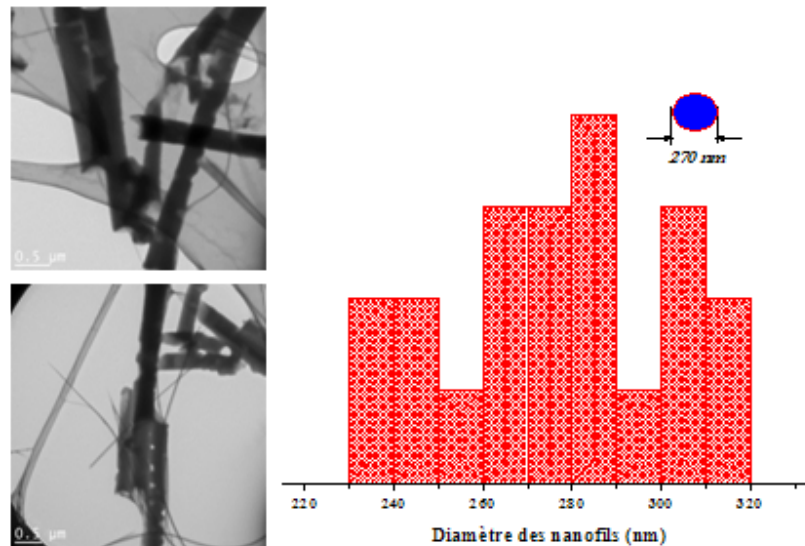


Figure 4.23: Images MET des nanofils de PVK élaborés dans une membrane d'alumine ; à droite l'histogramme des diamètres apparents déduit de l'étude par MET.

Là encore, le diamètre des nanofils est plus important que le diamètre nominal des pores de la membrane d'alumine utilisée dans la synthèse. Les diamètres varient entre 240 et 320 nm avec un diamètre moyen de 270 nm. Ces diamètres sont en accord avec ceux déterminés par microscopie à force atomique. Cette grande dispersion de diamètre peut s'expliquer par la présence de nanofils pour les diamètres inférieurs à 270 nm environ, et de nanotubes plus ou moins aplatis lorsque le diamètre est supérieur typiquement à 270 nm.

La composition des nanofils ainsi formés a été confirmée par une étude par spectroscopie Raman. La figure 4.24 présente le spectre Raman obtenu pour des paquets de nanofils de PVK sous excitation de 785 nm. Les principales bandes caractéristiques du PVK sont présentes (chapitre 2). Cependant la bande observée à  $800\text{ cm}^{-1}$  est liée au substrat de silice.

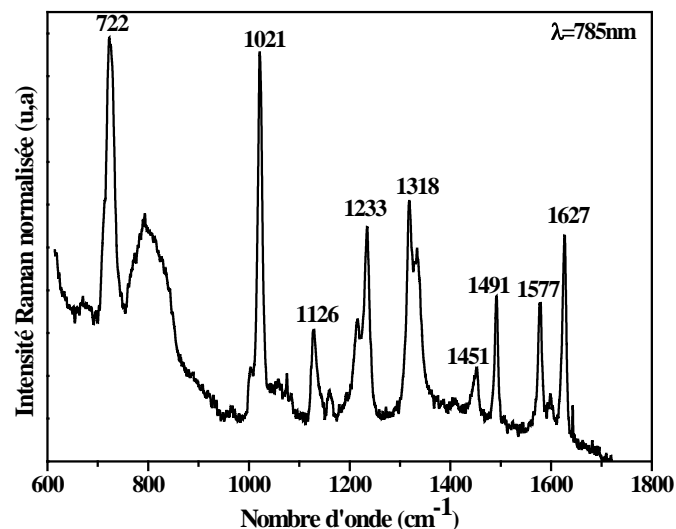


Figure 4.24: Spectre de diffusion Raman de nanofils PVK élaborés dans une membrane 200 nm de pores. ( $\lambda_{exc} = 785\text{ nm}$ ).

### 3.3. Etude des nanofils synthétisés par mélange du PVK et du PPV

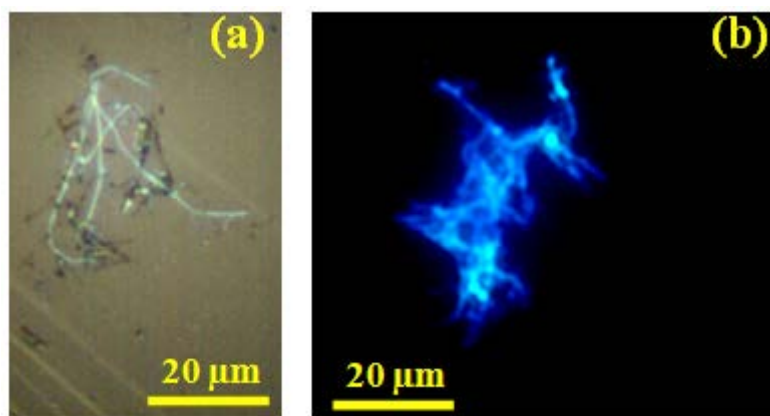
#### a. Synthèse

La stratégie adoptée consiste à mélanger le PVK et le polymère précurseur du PPV puis à convertir thermiquement le précurseur en PPV. Ceci a pu être mis en œuvre grâce à la bonne stabilité thermique du PVK. Un enchevêtrement des chaînes des deux polymères est espéré, et on ne peut écarter l'hypothèse d'un greffage au niveau de l'atome de soufre du précurseur sous l'action de la température.

En pratique, une solution de PVK dans le chloroforme est ajoutée à une solution de précurseur de PPV dans le méthanol en proportion égale (50%-50%) et pour des solutions de même concentration égale à 2,4 mg/ml. Le tout est soumis à agitation à l'abri de la lumière pendant 48 h pour homogénéisation. La solution obtenue est déposée sur une membrane d'alumine selon le protocole décrit précédemment. Après séchage pendant 24 heures, le système est ensuite soumis à une température de 250°C sous vide secondaire dynamique de manière à convertir le précurseur en PPV.

#### b. Etude par microscopie de fluorescence

La figure 4.25 présente une image de fluorescence des nanofils [PVK-PPV] disposées sur une lame de verre.



*Figure 4.25: Images prises au microscope optique (objectif x 60) des nanofils de mélange [PVK-PPV]. (a) Image sous lumière visible. (b) Image de fluorescence sous excitation UV ( $\lambda_{exc}=340$  nm).*

L'image par microscopie montre la présence de nanofibrilles de longueur 10 à 20 μm. La couleur de fluorescence est bleu clair. Il est délicat de conclure quant à la présence de PPV même si un décalage du bleu foncé pour le PVK au bleu clair est attendu en présence de luminophores verts, voire même d'émission verte dans le cas d'un système donneur-accepteur.

Le spectre de diffusion Raman de la figure 4.26 montre la présence de l'ensemble des bandes caractéristiques attribuées aux modes de vibration du PPV et du PVK. Ainsi, les nanofils comportant un mélange 1:1 de PVK et de PPV ont effectivement été synthétisés. Leur

comportement de photoluminescence est présenté en dernière partie de ce chapitre afin de le comparer aux divers systèmes élaborés.

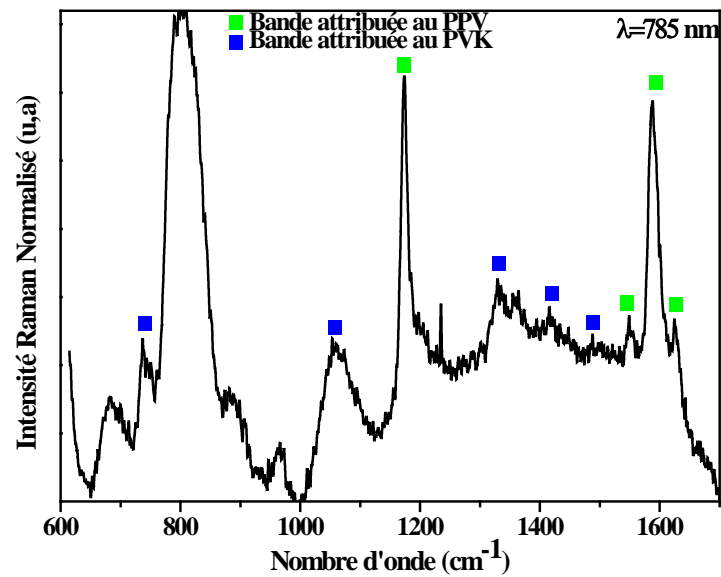


Figure 4.26: Spectre de diffusion Raman de nanofils [PVK-PPV] élaborés dans une membrane 200 nm de pores. ( $\lambda_{exc} = 785$  nm).

### 3.4. Etude des nanofils coaxiaux à gaine PPV et cœur PVK

#### a. Synthèse

Dans la stratégie de remplissage de nanopores par méthode template assistée par solvant, le remplissage des membranes et la formation de nanofils ou nanotubes est gouverné par la force de capillarité, le poids de la solution pouvant être négligé. La force de capillarité est fonction de la tension de surface imposée par le type de membrane et le solvant utilisé. Il est possible de moduler la morphologie souhaitée (nanofil, nanotube) en jouant sur ces paramètres, même si la formation de nanotubes est favorisée dans le cas de membranes d'alumine, du fait de l'énergie de surface élevée de l'hydroxyde d'aluminium présent à la surface. Pour épaissir la paroi des nanotubes et obtenir dans certains cas la formation de nanofils, il convient d'agir sur la viscosité de la solution, donc sur la concentration et le volume du précurseur introduit. Le volume du précurseur est choisi en fonction de la surface de la membrane (délimitée par un joint torique) exposée à la solution. La porosité de la membrane est donc également un paramètre important pour un volume de solution donnée. L'étude réalisée ici a été effectuée sur des membranes d'alumine de même diamètre de pores et donc de même porosité. Une faible concentration de précurseur dans la solution de méthanol (<0.25mg/ml) provoque la formation de nanotubes avec une épaisseur de paroi très fine (travaux de thèse Florian Massuyeau) [29].

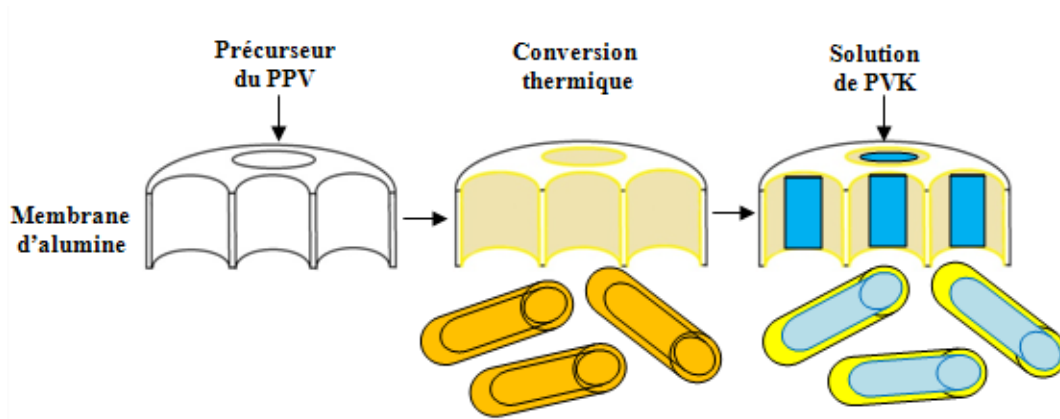


Figure 4.27: Schéma de principe d'élaboration des nanofils coaxiaux (gaine PPV-cœur PVK).

La synthèse des nanofils coaxiaux gaine-PPV-cœur-PVK a été réalisée par double imprégnation. Dans une première étape, des nanotubes de PPV sont élaborés par la méthode d'imprégnation. La cellule est démontée, et la membrane est maintenue à une température de 250°C pour convertir le PPV. Une fois converti, le PPV est non soluble. La membrane, de nouveau, est placée dans la cellule afin de procéder au remplissage des tubes de PPV de concentration 1,2 mg/ml par le PVK de concentration 2,4 mg/ml dans le chlorobenzène.

#### b. Etude par microscopie de fluorescence sous excitation UV

La figure 4.28 présente des images par microscopie optique sous excitation UV de nanofils coaxiaux dont on espère que la gaine est du PPV et le cœur du PVK.

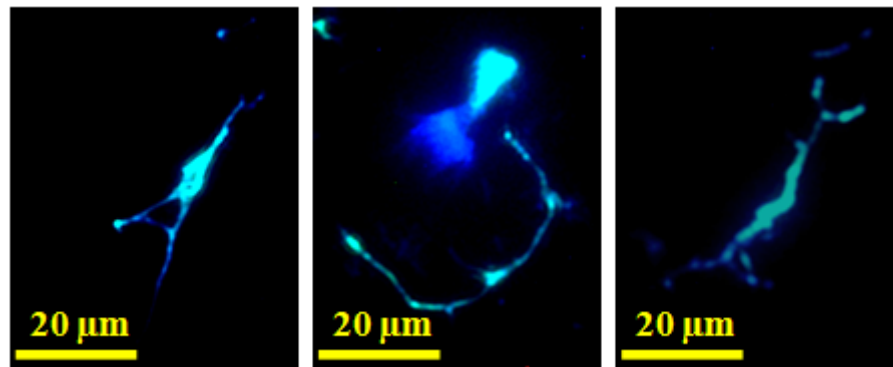
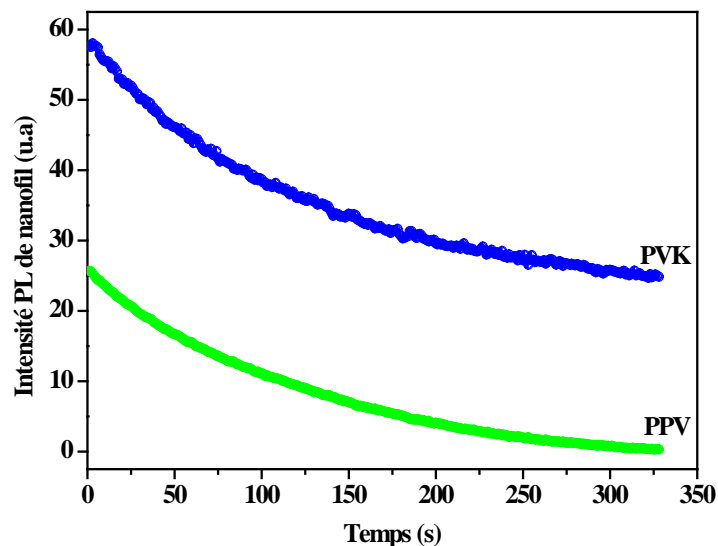


Figure 4.28: Images de fluorescence prises au microscope optique (objectif x 60) des nanofils réalisés par double imprégnation après dispersion sur une lame de verre sous excitation UV ( $\lambda_{exc}=340\text{ nm}$ ).

On remarque que la couleur de ces nanofils n'est pas uniforme. On observe des segments très lumineux de couleur vert-bleu (cyan) et d'autres segments moins lumineux de couleur bleu identique à celle observée pour les nanofils de PVK. Aussi, il est raisonnable d'attribuer ces derniers à du PVK tandis que les segments vert-bleu combinent PPV et PVK. Ces observations suggèrent que la synthèse par étapes successives pour obtenir une géométrie coaxiale a

partiellement réussie. Une couche de PPV discontinue a déjà été observée dans le cas de nanotubes de PPV et attribué à un mouillage imparfait de la surface des pores par la solution [29]. Il est possible de modifier les conditions de synthèse pour améliorer cela mais il n'a pas été possible de le faire au cours de cette thèse par manque de temps. Toutefois, la validité de la démarche semble confirmée par cette observation. Les caractérisations suivantes confortent cette conclusion. Une analyse plus poussée sur la couleur de fluorescence est effectuée à la fin de ce chapitre.

Afin de suivre la stabilité de la fluorescence sous irradiation de la source UV de microscope optique (340 nm), une vidéo de 5 min a été enregistrée sous éclairage UV. Pour l'analyse, le signal enregistré comporte l'évolution temporelle des 3 composantes rouge-vert-bleu. La composante rouge est nulle et seule l'intensité du vert et bleu sont reportées sur la figure 4.29.



*Figure 4.29: Evolution temporelle des composantes Bleu et Vert de la luminescence des nanofils réalisés par double imprégnation (gaine PPV-cœur PVK) sous irradiation UV (340 nm).*

Dans notre cas, l'intensité issue des nanofils coaxiaux est obtenue à partir des contributions de deux canaux bleu et vert selon un algorithme non communiqué par le fabricant. On remarque que l'intensité bleue, qui peut provenir du PVK mais aussi du PPV lorsqu'il est synthétisé sous forme de nanotubes [53], est supérieure à celle du vert qui provient uniquement du PPV. L'intensité enregistrée fait intervenir la quantité de polymère présent mais aussi le rendement quantique de luminescence du polymère pour cette longueur d'onde d'excitation. D'après les spectres d'absorption des deux polymères, l'excitation du PVK dans le proche UV est bien plus favorable que celle du PPV. Mais le rendement quantique de PL du PPV est nettement supérieur à celui du PVK. Aussi, il n'est pas possible de conclure sur la proportion de chaque polymère dans les nanofils.

Le déclin de l'intensité pour les deux polymères s'explique par la photodégradation des polymères qui est particulièrement efficace à l'air sous excitation UV [33]. Mais la photodégradation du PPV est beaucoup plus rapide que celle du PVK car l'intensité verte est quasi nulle après 5 mn, alors que l'émission bleue est divisée par deux. Ceci est en accord avec de précédentes études qui ont montré, pour un objectif de dispositif PLED, que le PPV se dégrade rapidement alors que le PVK est considéré comme stable. En outre, dans le cas de nanofils coaxiaux, on peut s'attendre à ce que la gaine, de PPV ici, joue un rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène et autres radicaux oxydants vers le cœur de PVK.

### c. Caractérisation par spectroscopie Raman

La figure 4.30 présente le spectre Raman mesuré pour des amas de nanofils coaxiaux de gaine PPV synthétisés.

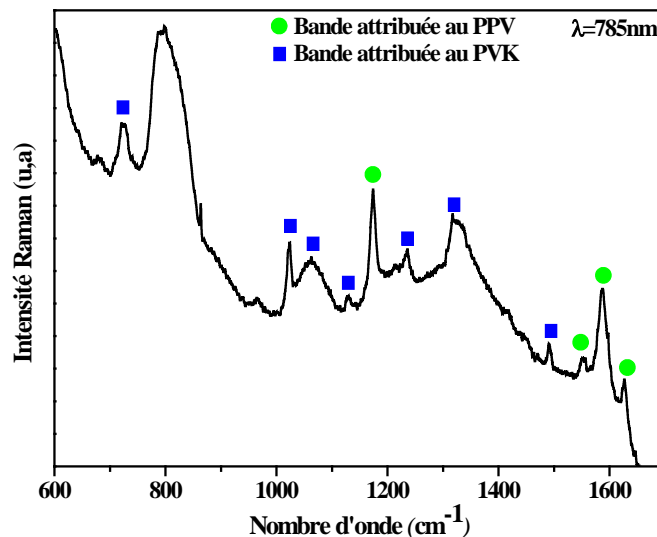
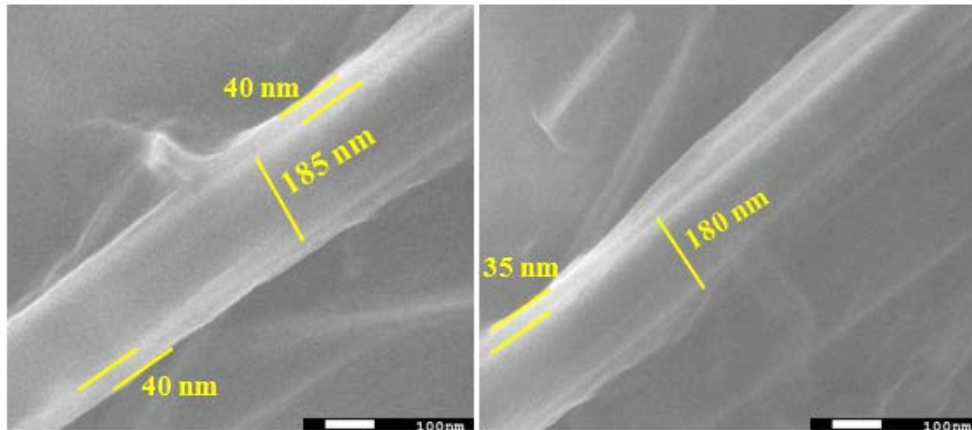


Figure 4.30: Spectre de diffusion Raman de nanofils réalisés par double imprégnation PPV-PVK élaborés dans une membrane 200 nm de pores. ( $\lambda_{exc} = 785 \text{ nm}$ )

Le spectre montre l'appariation de triplet caractéristique du PPV vers  $1553 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1586 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1626 \text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande à  $1174 \text{ cm}^{-1}$  accompagnée des bandes de PVK qui sont situées à  $723 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1024 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1062 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1126 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1236 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1320 \text{ cm}^{-1}$  et  $1490 \text{ cm}^{-1}$  (attributions détaillées au chapitre 2). L'appariation des modes des vibrations de deux polymères PPV et PVK confirme leur présence dans cette architecture coaxiale et supporte bien le succès de synthèse des nanostructures coaxiaux.

### d. Étude par microscopie électronique

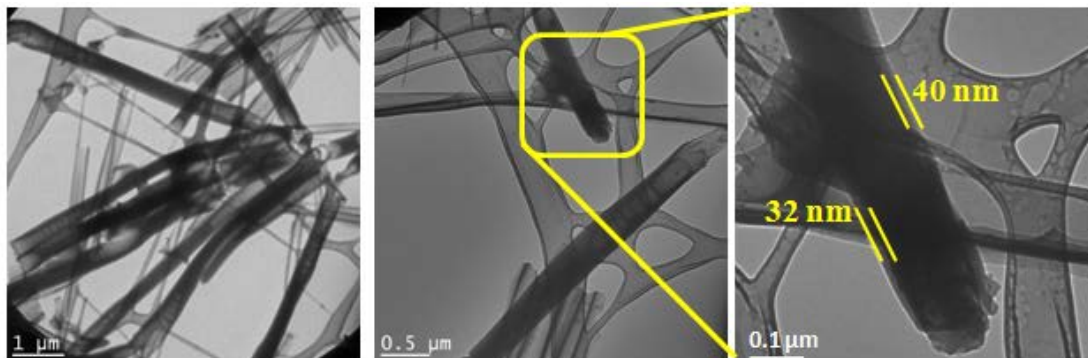
La Figure 4.31 présente une image MEB des nanofils réalisés par imprégnation successive de PPV (et conversion thermique) puis PVK.



**Figure 4.31: Images par MEB de nanofils synthétisés par imprégnation successive de PPV puis PVK**

Quelques indications laissent penser que la structure coaxiale souhaitée est effectivement réalisée. Tout d'abord, une couche fine qui entoure le nanofil de PVK. Il s'agit d'une structure organique-organique du fait du faible contraste en électrons secondaires ou rétrodiffusés. De plus, le diamètre de nanofil à l'intérieur est égal à 185 nm qui est inférieur au diamètre attendu pour une synthèse en membrane alumine de pores 200 nm. Enfin, la gaine de la couche extérieure possède une épaisseur pouvant atteindre 30 et 40 nm, comparables aux épaisseurs de paroi mesurées par ailleurs [29, 54]. Cette gaine semble parfois se délaminer du cœur, indiquant une faible interaction entre les deux polymères.

Ces nanofils coaxiaux ont également été caractérisés par microscope électronique à transmission. La figure 4.32 présente les images MET obtenues.



**Figure 4.32: Clichés de microscopie électronique à transmission. À gauche : fagots de nanofils coaxiaux de gaine PPV-cœur PVK. À droite : agrandissement de nanofil.**

L'image de gauche présente un fagot de nanofils. Les diamètres obtenus pour ces nanofils sont de 250 et 275 nm, ce qui est cohérent avec le diamètre moyen mesuré au MEB. Le grossissement sur l'extrémité d'un nanofil fait apparaître une paroi tubulaire d'épaisseur 30 et 40 nm, conformément à l'étude par MEB.

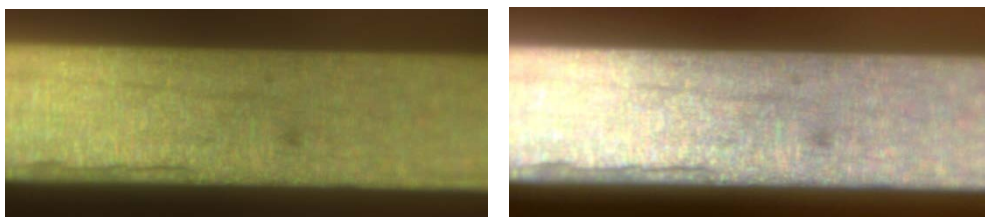
La synthèse de nanofils à cœur PPV et gaine PVK a également été effectuée selon un protocole consistant à inverser l'ordre des deux étapes d'imprégnation par rapport au cas présenté ci-dessus. Les solvants utilisés sont le chlorobenzène pour le PVK et pour le pour le précurseur du PPV c'est méthanol dont le PVK est insoluble dans ce dernier. La caractérisation par spectroscopie vibrationnelle et l'étude morphologique de ce système n'a pu être effectuée par manque de temps. Mais le comportement émissif a été déterminé.

En résumé, différents nanofils à base de PVK et du PPV ont été élaborés par la méthode « Hard-Template ». Les analyses morphologiques et par spectroscopie de diffusion Raman ont confirmé la réussite des synthèses. Les comportements émissifs de ces divers types de nanofils sont présentés ci-dessous.

### 3.5. Propriétés photoémisives des nanofils à base de PVK et du PPV

#### 3.5.1. Photoluminescence stationnaire (PL)

L'émission des nanofils a pu être étudiée sans dissolution des membranes d'alumine. Les spectres sont mesurés avec une excitation laser de 325 nm.



*Figure 4.33: A gauche : Vues en coupe d'une membrane d'alumine imprégnée par du PPV (à gauche) et du PVK (à droite)*

La figure 4.34 présente les spectres de photoluminescences obtenues pour le PVK, le PPV et le mélange des deux comme décrit précédemment sous une excitation de 325 nm.



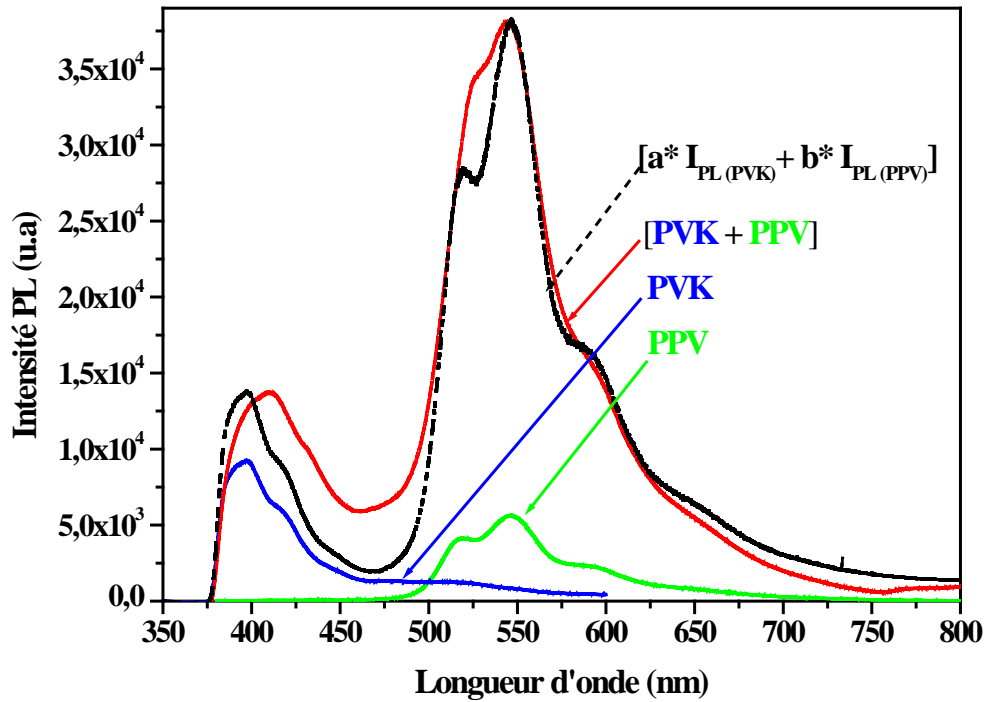


Figure 4.34: Spectres PL sur une tranche de membrane de nanofils de PVK, PPV et du mélange [PVK+PPV] élaborés dans une membrane 200 nm de pores. ( $\lambda_{exc}=325$  nm)

Dans le cas du PPV, le spectre montre l'existence de trois pics principaux et qui sont situés à 520, 548 et 596 nm. Pour le PVK, on observe également trois pics situés à 397, 417 et 445 nm. Par une combinaison linéaire de ces deux spectres de PL, nous avons essayé de reproduire celui du mélange afin de mettre en évidence la présence éventuelle de transfert d'énergie ou de charge. Nous trouvons le meilleur compromis (spectre en pointillés noirs sur la figure 4.33 pour la combinaison linéaire suivante :  $I_{PL [PVK+PPV]} = [a * I_{PL (PVK)} + b * I_{PL (PPV)}]$  avec dans notre cas  $a = 1.45$  et  $b = 6.5$ . Remarquons qu'en passant du spectre du PPV au spectre du mélange le rapport d'intensité de deux bandes à 546 et 520 nm diminue de 1,4 à 1,1. Ceci suggère la présence de transfert d'énergie entre les motifs de PPV et du PVK.

Enfin, on note que l'intensité d'émission du PPV mesurée strictement dans les mêmes conditions est environ trois fois plus importante que celle du PVK dans le cas du mélange en équi-proportion dans la solution de départ. On rappelle que le rendement quantique du PPV est d'environ 20 à 30% et que celui du PVK est d'environ 16.6%. L'émission du PVK est donc étonnamment intense si l'on tient compte de phénomènes de transfert d'énergie favorables pour ce système, comme discuté ci-dessous (figure 4.35).

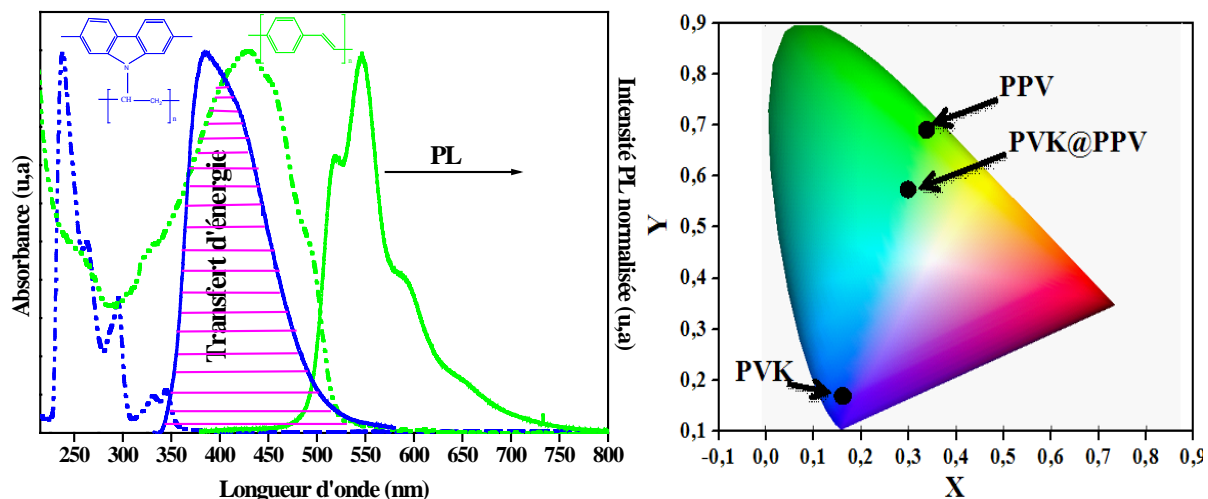


Figure 4.35: (à gauche) Spectres d'A.O. et de PL des films du PVK et du PPV ( $\lambda_{exc}=325$  nm). (à droite) Coordonnées pour les nanofils de PVK ( $x=0.1575$ ;  $y=0.0814$ ), du mélange [PVK@PPV] ( $x=0.1964$ ;  $y=0.2272$ ) et du PPV ( $x=0.3787$ ;  $y=0.5919$ ) dans le diagramme de chromaticité ( $x,y$ ) de la Compagnie Internationale de l'Éclairage (CIE).

La figure 4.35 montre les spectres d'A.O. et de PL de film du PVK et du PPV déposés sur des plaques de silices par la méthode spin-coating avec une vitesse de 1500 tours par minute pendant 30 s. Les films sont soumis à une température de 250 °C afin de convertir le PPV et de mettre les deux polymères sous les mêmes conditions de préparations. Les spectres PL sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Fluorolog 3 JOBIN-YVON à température ambiante. La couleur de la photoluminescence des différents nanofils a été déterminée en coordonnées ( $x,y$ ) sur un spectre CIE. La couleur de notre mélange est bleu-vert clair, significativement éloigné du bleu profond du PVK et du vert du PPV de référence (Figure 4.35).

La figure 4.35 montre que le spectre d'émission de PVK est en fort recouvrement avec le spectre d'absorption du PPV, le maximum d'émission de PVK étant égal au maximum d'absorption du PPV qui couvre la gamme spectrale d'émission de PVK. Cela est donc favorable à un transfert d'énergie résonant de type Förster qui devrait se traduire par l'extinction de la PL du donneur, ici le PVK, et une photosensibilisation de l'accepteur, le PPV [55-57]. On peut alors s'interroger sur l'homogénéité du mélange des deux polymères et sur l'effet du traitement thermique visant à convertir le précurseur du PPV. Ceci est rediscuté après examen des comportements de PL des nanofils coaxiaux.

Le comportement de PL des nanofils coaxiaux est présenté maintenant. La figure 4.36 présente les spectres d'émission des deux types de nanostructures coaxiales.

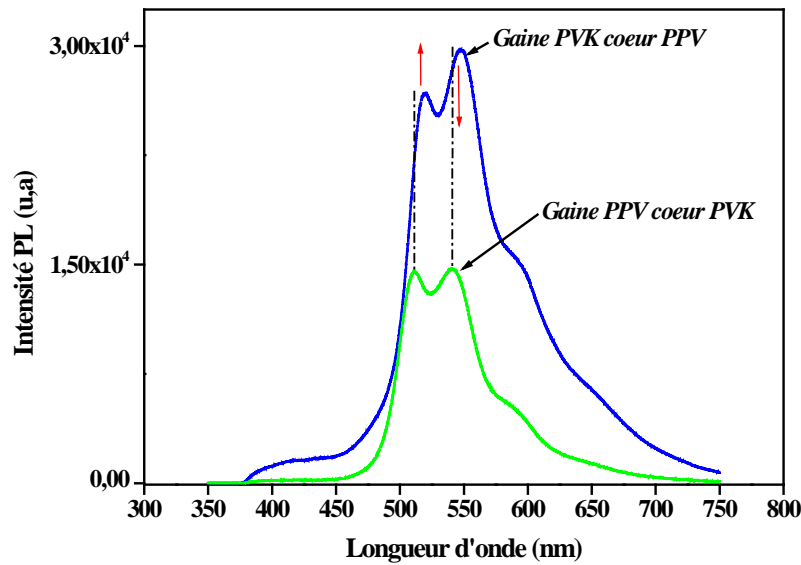


Figure 4.36: Spectre PL des nanofils coaxiaux : Gaine PPV-Cœur PVK, Gaine PVK-Cœur PPV ( $\lambda_{exc}=325$  nm).

A première vue, l'allure globale du spectre paraît similaire à celle des nanofils de PPV seul alors que l'émission du PVK apparaît très faible dans les deux cas. Nous avons établi par étude MEB, MET, par spectroscopie de diffusion Raman et par microscopie de fluorescence que les deux polymères sont bien présents dans les nanofils, avec une proportion de polymère un peu plus importante pour le polymère dans le cœur que dans la gaine. En l'absence de phénomène de transfert du PVK vers le PPV, on s'attendrait à obtenir un spectre d'émission du PVK significativement plus intense. De plus, l'intensité du maximum d'émission du PPV est trois à six fois plus forte dans les nanofils coaxiaux que dans le PPV seul. Ces effets peuvent donc être attribués à un effet de photosensibilisation du PPV par le PVK qui traduit un comportement de type donneur-accepteur. L'intensité environ deux fois plus importante lorsque la gaine est constituée de PVK peut se comprendre à partir du schéma de la figure 4.37, qui propose un schéma simplifié du mécanisme dominant dans les deux cas.

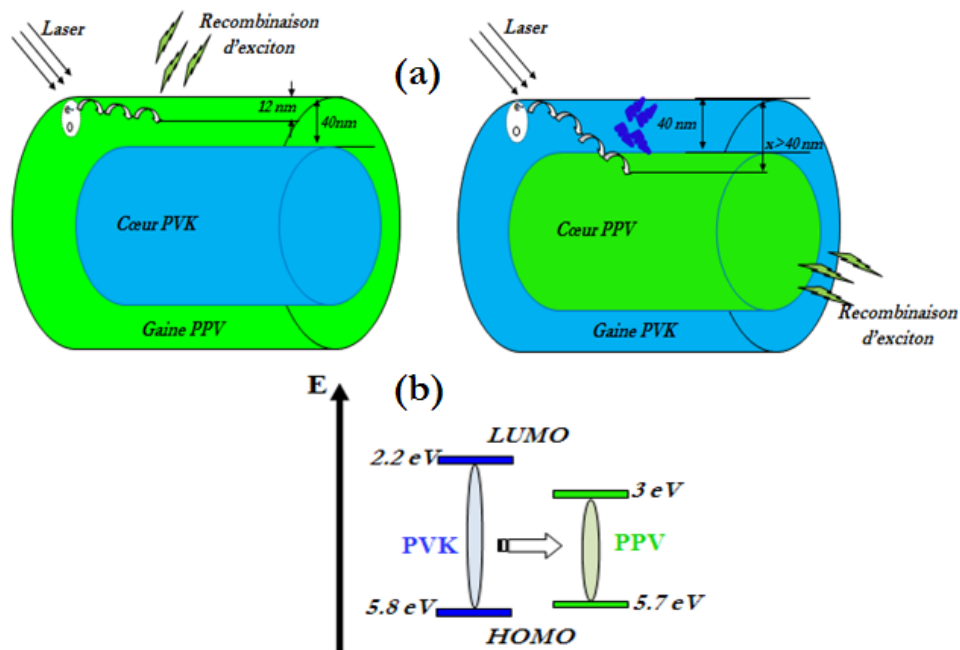


Figure 4.37: (a) Processus de diffusion des excitons dans les nanofils coaxiaux gaine PPV-cœur PVK et nanofils coaxiaux gaine PVK-cœur PPV, (b) processus de transfert d'énergie du PVK au PPV.

Dans le cas où la gaine est composée de PPV, l'absorption des photons à 325 nm par le PPV est très efficace. Aussi, l'excitation directe du PVK n'est pas représentée pour simplifier le schéma (figure 4.37) bien qu'on ne puisse la négliger. On s'attend alors à avoir une émission dominée par celle du PPV, d'autant plus que les excitons créés dans le cœur de PVK peuvent diffuser jusqu'à l'interface avec le PPV pour favoriser un phénomène de transfert. En effet, la longueur de diffusion dans le PVK a été évaluée entre 10-50 nm dans le cas de PVK [58-62]. C'est donc la quasi-totalité des excitons créés dans le PVK qui peuvent diffuser jusqu'à l'interface et se recombiner par un mécanisme de Förster. Enfin, pour les excitons créés dans le PVK et qui se recombinent radiativement, l'émission en résultant peut également être ré-absorbé par le PPV (figure 4.35). Ceci explique le très faible signal pour le PVK dans cette configuration.

Dans le cas où la gaine d'épaisseur environ 40 nm est composée de PVK, nous retrouvons les mêmes mécanismes mais avec une excitation favorisée pour le PVK. Les excitons ainsi créés dans le PVK peuvent là-encore diffuser jusqu'à l'interface avec le PPV pour l'exciter ou bien émettre avec un phénomène de ré-absorption par le PPV moins favorable du fait de la disposition géométrique. Ceci peut expliquer un phénomène donneur-accepteur très favorable conduisant à une intensité élevée pour le PPV et une émission faible mais plus intense que dans le cas précédent.

### 3.5.2. Photoluminescence transitoire (PLRT)

#### 3.5.2.1. Nanofils à base de PVK et de PPV

Les déclin temporels de photoluminescence ont été mesurés pour une longueur d'onde excitatrice de 400 nm. Il convient de préciser que cette longueur d'onde n'est pas optimale puisqu'elle est dans la zone d'émission du PVK. Comme précédemment décrits, les images 3D de l'évolution de la fluorescence dans le temps sont fournies par la caméra à balayage (Streak Camera) et présentés dans la figure 4.38.

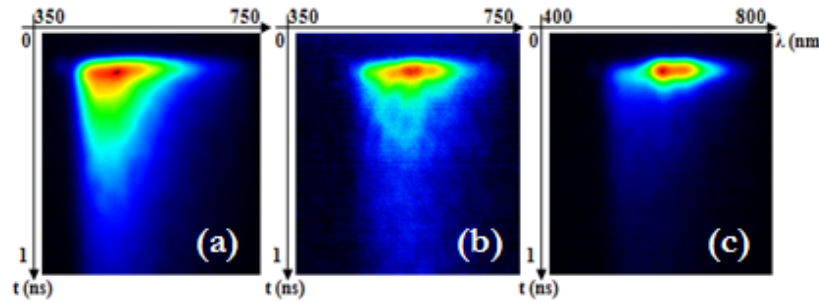


Figure 4.38: Images 3D obtenues de la PLRT pour : (a) nanofils de PVK, (b) nanofils mélange [PVK@PPV] et (c) nanofils de PPV.

Afin de mettre en évidence un éventuel processus de transfert d'énergie entre PVK et PPV, une intégration des images 3D sur des "régions étroites d'intérêt" (ROI) de 20 nm a été effectuée. Dans l'étude de déclin du mélange PVK-PPV, le déclin de la bande vers 400-420 nm attribuée au PVK et la bande à 550 nm attribuée au PPV ont été comparés aux déclin mesurés pour le PVK et le PPV seuls (Figure 4.39 et Tableau 4.2).

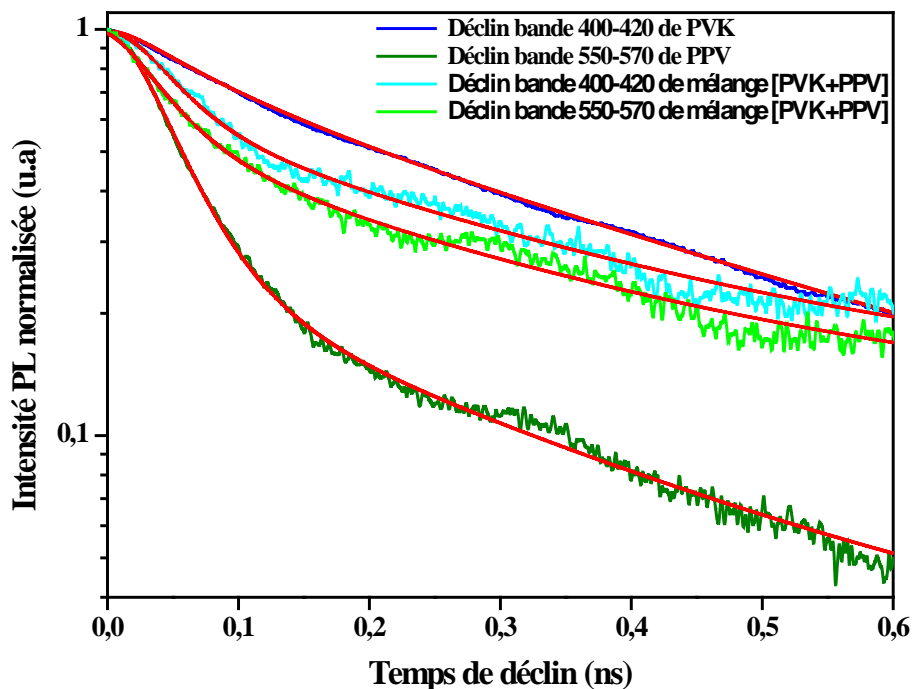


Figure 4.39: Spectres des déclin des nanofils de PVK, mélange [PVK@PPV] et du PPV.

	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$\tau_{\text{moy}}$ (ns)	$P_1$ (%)	$P_2$ (%)	$A_1$	$A_2$
PVK (400-420 nm)	0.070	0.400	0.378	10.30	89.70	0.42	0.71
PPV (550-570 nm)	0.036	0.280	0.156	51.50	48.50	2.59	0.31
PVK (400-420 nm) dans [PVK@PPV]	0.036	0.310	0.251	21.30	78.70	1.36	0.58
PPV (550-570 nm) dans [PVK@PPV]	0.040	0.300	0.234	26.40	73.60	1.43	0.52

Tableau 4.2: Changement des valeurs obtenues par la simulation des déclin de PL des PVK, PPV et de mélange PVK@PPV.

Les temps caractéristiques du déclin de PL pour chaque zone spectrale montrent que le déclin est plus rapide pour la PL du PVK dans le mélange par rapport au cas de nanofils de PVK pur. Il s'agit d'une signature d'un phénomène de transfert d'énergie résonant de type Förster : les excitons photogénérés dans le donneur PVK ont une probabilité importante de diffuser jusqu'à l'accepteur PPV et transférer leur énergie avant qu'ils ne soient recombinés radiativement. Au contraire, le temps de déclin est peu modifié pour l'accepteur PPV, ce qui semble indiquer une proximité importante entre chaînes de PVK et de PPV. En effet, considérant qu'une partie des excitons dans le PPV n'est pas photogénérées par l'onde excitatrice mais résulte du transfert d'énergie résonant, un certain délai lié à la diffusion des excitons du PVK jusqu'à l'interface provoquera une augmentation du temps de déclin.

### 3.5.2.2. Nanofils coaxiaux

Le processus de transfert de charge dépend de la distance qui sépare l'unité donneuse de l'unité accepteuse, l'épaisseur de la couche et la longueur de diffusion de l'exciton. Motivé par les résultats obtenus sur les nanofils de mélange [PVK-PPV], la dynamique des excitons dans les nanofils coaxiaux est examinée.

Les images 3D de l'évolution de la fluorescence dans le temps des nanofils coaxiaux sont fournies par un caméra à balayage (Streak Camera) et présentés sur la figure 4.40.

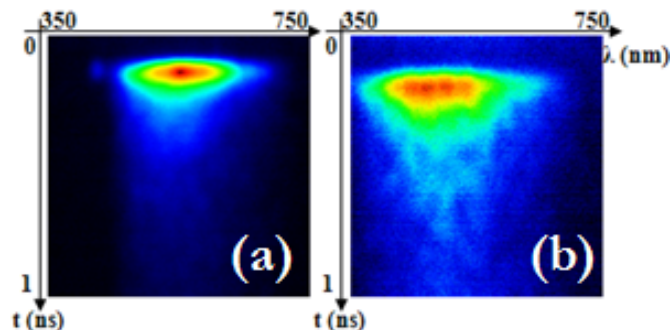


Figure 4.40: Images 3D obtenues de la PLRT pour : (a) nanofils gaine PPV-cœur PVK et (b) nanofils gaine PVK-cœur PPV.

La figure 4.41 montre les déclin de luminescence des différentes architectures.

L'intégration des images 3D sur des "régions étroites d'intérêt" (ROI) de 30 nm a été effectuée. Dans l'étude de déclin du nanofils coaxial Gaine PPV-Cœur PVK et du nanofils coaxial Gaine PVK-Cœur PPV, les déclins de la bande vers 420 nm attribuée au PVK et la bande à 550 nm attribuée au PPV seront étudiés et comparés.

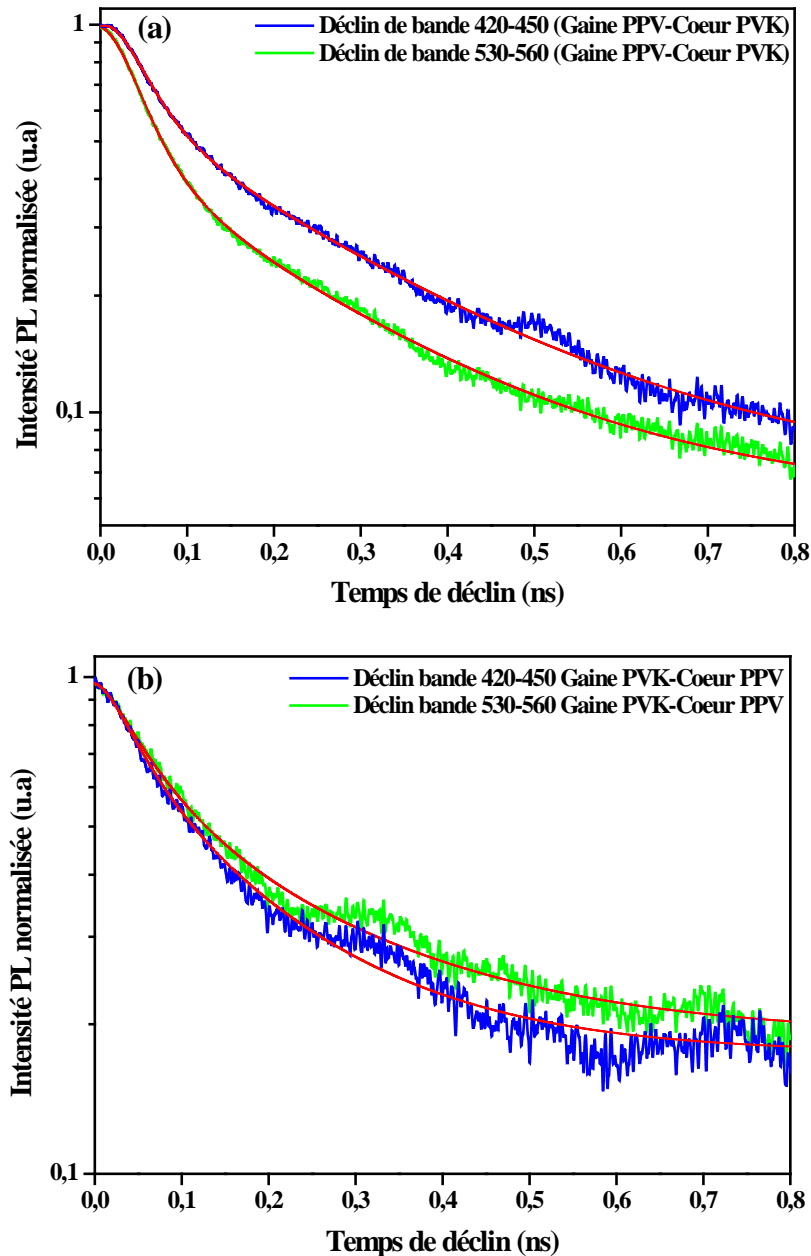


Figure 4.41: Spectres des déclins des bandes attribués au PVK et au PPV des nanofils coaxiaux: (a) nanofils à gaine PPV-cœur PVK et (b) nanofils à gaine PVK-cœur PPV.

Le tableau 4.3 montre les paramètres de simulations des déclins.

	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_{\text{mov}}$	$P_1$ (%)	$P_2$ (%)	$A_1$	$A_2$
<b>Bande PPV (530-560 nm)</b> <b>Gaine PPV-cœur PVK</b>	0.033	0.240	0.165	35.40	64.50	5.6	1.4
<b>Bande PVK (420-450 nm)</b> <b>Gaine PPV-cœur PVK</b>	0.035	0.270	0.212	23.10	76.90	3.15	1.38
<b>Bande PPV (530-560 nm)</b> <b>Gaine PVK-cœur PPV</b>	0.057	0.220	0.175	27.50	72.50	1.88	1.28
<b>Bande PVK (420-450 nm)</b> <b>Gaine PVK-cœur PPV</b>	0.045	0.170	0.142	22.50	77.50	1.98	1.82

*Tableau 4.3: Changement des paramètres des fites des déclins des nanofils coaxiaux.*

Il est important de noter que le passage d'une architecture de nanofils coaxial à une autre entraîne une variation des durées de vie des excitons ainsi que leurs dynamique. Il est clair que le passage de la structure Gaine PPV-Cœur PVK à celle de Gaine PVK-Cœur PPV entraine une diminution de la durée de vie de PVK accompagné d'une augmentation de celle du PPV, ce qui traduit un transfert d'énergie entre les deux chromophores dans l'architecture Gaine PVK-Cœur PPV.

En effet, la portion de PVK contribué à la durée de vie de fluorescence dans le nanofils coaxial à gaine PVK-Cœur PPV, a été réduite. Il est bien connu que l'énergie transférée entre un système gaine-cœur est plus efficace lorsque la durée de vie de fluorescence du donneur (PVK) est diminuée en présence de l'accepteur (PPV) [59].

#### 4. Conclusion

La nanostructuration du nouveau copolymère PVK-PPV était un défi à cause de son insolubilité. Pour l'élaboration de nanocomposites avec des charges de nanotubes de carbone, il nous a fallu mettre en œuvre une stratégie plus complexe que le simple mélange de polymère et de nanotubes de carbone dans un même solvant. Ainsi, la copolymérisation de PVK-PPV a été effectuée dans un solvant contenant les SWCNTs dispersés.

L'étude par spectroscopie de diffusion Raman n'a pas permis de mettre en évidence l'éventuel greffage de polymère sur les SWCNTs ni la présence de polymère, les spectres étant dominés par le signal des nanotubes présents en grande quantité. Toutefois, la présence de plusieurs modes de vibration RBM est une signature directe que les nanotubes mono-feuillets initialement assemblés au sein de fagots ont été isolés par les chaînes de polymère. L'étude morphologique par microscopie électronique à balayage et à transmission ainsi que les spectres de photoluminescence ont confirmé la réalisation des nanocomposites. L'insertion des nanotubes monofeuillets de carbone dans le copolymère PVK-PPV induit des interactions significatives entre les deux constituants du matériau composite qui se traduit par un transfert de charge également suggéré par les calculs DFT dans le cas d'une fonctionnalisation covalente. L'étude de photoluminescence



des composites a montré une baisse d'autant plus importante de l'intensité de photoluminescence que la concentration en SWCNTs est grande. Il conviendra d'évaluer la photoconductivité de ces composites pour évaluer le bénéfice du transfert de charge entre polymère et nanotubes de carbone.

Une approche différente a été adoptée pour l'étude de nanofils. La synthèse confinée du copolymère à l'intérieur des nanopores par procédé *template* n'a pas été essayée car la procédure mise en œuvre par ailleurs n'est pas adaptée. Nous avons alors développé deux approches, l'une consistant à mélanger les deux polymères, l'autre à imprégner la membrane en deux étapes successives de manière à réaliser une structure coaxiale. Une étude structurale de ces nanostructures à l'aide des microscopies électronique et optique a confirmé la morphologie, en particulier la morphologie des nanofils coaxiaux très utile pour une analyse plus précise des comportements excitoniques. Un comportement de type donneur-accepteur a été mis en évidence à partir des études de photoluminescence stationnaires et transitoires.

Ces nanofibres, de part leur dimension, leur mise en œuvre, et leurs propriétés en font de candidats intéressants comme nano-marqueurs ou comme nano-émetteurs pour la nanophotonique.

## Références bibliographiques

- [1] **Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites.** Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yurii K. Gun'ko, Carbon 44 (2006) 1624–1652.
- [2] **Nanocomposites Based on Conducting Polymers and Carbon Nanotubes from Fancy Materials to Functional Applications.** M. Baibarac, P. Gomez-Romero, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6 (2006) 1–14.
- [3] **Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review.** L. Bokobza, Polymer 48 (2007) 4907–4920.
- [4] **Characterization of light emitting devices based on a single-walled carbon nanotube–polymer composite.** Jae-Yoo Kim, Moonhee Kim, Jong-Ho Choi, Synthetic Metals 139 (2003) 565–568.
- [5] **Fabrication and characterization of OLEDs using MEH-PPV and SWCNT nanocomposites.** Young-Geun Ha, Eun-Ah You, Byung-Jin Kim and Jong-Ho Choi, Synthetic Metals 153 (2005) 205–208.
- [6] **Electrosynthesis of the poly(N-vinyl carbazole)/carbon nanotubes composite for applications in the supercapacitors field.** M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, S. Lefrant, European Polymer Journal 42 (2006) 2302–2312.
- [7] **In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors.** Jing Zhang, Ling-Bin Kong, Bin Wang, Yong-Chun Luo, Long Kang, Synthetic Metals 159 (2009) 260–266.
- [8] **Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their applications to rechargeable lithium batteries.** M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro Sol, I. Baltog, N. Casan-Pastor, Composites Science and Technology 67 (2007) 2556–2563.
- [9] **Improved photoconductive properties of composite nanofibers based on aligned conjugated polymer and single-walled carbon nanotubes.** F. Massuyeau, Y. Zhao, A.A El Mel, A. Yaya, F. Geschier, E. Gautron, S. Lefrant, J-Y Mevellec, C. Ewels, C-S Hsu, E. Faulques, Jany Wéry, J-L Duvail Nano Research, 149 (2013).
- [10] **Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites.** B.A. Rozenberg, R. Tenne, Progress in Polymer Science 33 (2008) 40–112.
- [11] **Polypyrrole/MWNT nanocomposites synthesized through interfacial Polymerization.** Vasilios Georgakilas, Panagiotis Dallas, Dimitrios Niarchos, N. Boukos, Christos Trapalis, Synthetic Metals 159 (2009) 632–636.
- [12] **Fabrication and characterization of well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composites.** Xiao-hong Li, Bin Wu, Ji-er Huang, Jin Zhang, Zhong-fan Liu, Hu-lin Lia, Carbon 41 (2002) 1645 – 1687.
- [13] **Well-dispersed single-walled carbon nanotube/ polyaniline composite films.** Ji-Er Huang, Xiao-Hong Li, Ji-Chuan Xu, Hu-Lin Li, Carbon 41 (2003) 2731–2736.
- [14] **Characterization of single walled carbon nanotubes-PMMA composites.** C. Stephan, T.P. Nguyen, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, Synthetic Metals 108 (2000) 139–149.
- [15] **Spectroscopic evidence for the bulk polymerization of N-vinyl carbazole in the presence of single-walled carbon nanotubes.** M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, P. Gomez-Romero, Polymer 48 (2007) 5279–5288.
- [16] **Optical properties of carbon nanotube-PPV composites: influence of the PPV conversion temperature and nanotube concentration.** E. Mulazzi, R. Perego, H. Aarab, L. Mihut, E. Faulques, S. Lefrant, J. Wéry, Synthetic Metals 154 (2005) 221–224.
- [17] **Poly(N-vinyl carbazole)-grafted multiwalled carbon nanotubes: Synthesis via direct free radical reaction and optical limiting properties.** Hui-Xia Wu, Xue-Qiong Qiu, Rui-Fang Cai, Shi-Xiong Qian, Applied Surface Science 253 (2007) 5122–5128.
- [18] **Poly(N-vinyl-carbazole)-functionalized single-walled carbon nanotubes: Synthesis, characterization, and nanocomposite thin films.** Wei Wang, Yi Lin, Ya-Ping Sun, Polymer 46 (2005) 8634–8640.
- [19] **Conjugated polymer nanostructures for organic solar cell applications.** J-T. Chen, C-S. Hsu, Polymer Chemistry 2 (2011) 2107.
- [20] **Tuning electrical propeties of conjugated polymer nanowires with the diameter.** Duvail JL, Long YZ, Cuenot S, Chen ZJ, Gu CZ. Applied Physics Letters 90 (2007) 1-3.
- [21] **Electrical conductivity and current-voltage characterisitics of individual conducting polymer PEDOT nanowires.** Huang K, Zhang YJ, Long YZ, Yuan Long YZ, Duvail JL, Chen ZJ, Jin AZ, Gu CZ. Chin Physics Letters 25 (2008) 3474–7.
- [22] **(a) Electrical conductivity of a single Au/polyaniline microfiber.** Long YZ, Huang K, Yuan JH, Han DX, Niu L, Chen ZJ, Gu CZ, Jin AZ, Duvail JL. Applied Physics Letters 88 (2006) 1-3;  
**(b) Electrical properties of isolated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires prepared by template synthesis.** Long YZ, Duvail JL, Chen ZJ, Jin AZ, Gu CZ. Polymer Advanced Technology 20 (2009) 541–544.
- [23] **Electronic transport through crossed conducting polymer nanowires.** Long YZ, Duvail JL, Wang QT, Li MM, Gu CZ. Journal of Materials Research 24 (2009) 3018–22.
- [24] **Electrical conductivity and current-voltage characterisitics of individual conducting polymer PEDOT nanowires.** Long YZ, Duvail JL, Chen ZJ, Jin AZ, Gu CZ. Chin Physics Letters 25 (2008) 3474–7.

- [25] **Functionalization and photoelectrochemical characterization of poly[3-3(vinylcarbazole)] multi-walled carbon nanotube (PVK-MWNT) Langmuir–Schaefer film.** P. Bertonecello, A. Notargiacomo, V. Erokhin, C. Nicolini, *Nanotechnology* 17 (2006) 699–705.
- [26] **Synthesis, fabrication and characterization of poly[3-3'(vinylcarbazole)] (PVK) Langmuir–Schaefer films.** P. Bertonecello, A. Notargiacomo, C. Nicolini, *Polymer* 45 (2004) 1659–1664.
- [27] **Single walled carbon nanotubes: two ways of production.** C. Journet, L. Alvarez, V. Micholet, T. Guillard, M. Lamy de la Chapelle, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, S. Lefrant, P. Bernier, D. Laplaze, G. Flamant, A. Loiseau, *Synthetic Metals* 103 (1999) 2488–2489.
- [28] **Raman Studies on single Walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique.** M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, W. Mase, P. Bernier and A. Loiseau, *Carbon* 13 (1998) 705–708.
- [33] **Etudes Photophysiques d'un polymère conjugué nanostructuré : du film nanocomposite à la nanofibre.** Thèse de F. Massuyeau, Université de Nantes,
- [30] S. Rols, A. Righi, L. Alvarez, E. Anglaret, R. Al mairac, C. Journet, P. Bernier, L. Sauvajol, J.A.M. Benito, W.K. Maser, E. Munoz, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, A. Girard, J.C. Ameline, *The European Physical Journal B* 18 (2000) 201–205.
- [31] **Stoichiometry dependence of the Raman spectrum of Li-doped single-wall carbon nanotubes** N. Bendiab, E. Anglaret, J.L. Bantignies, J.L. Sauvajol, P. Petit, C. Mathis. *Physica B* 323, (2002) 259–261.
- [32] **Stable dispersion of single wall carbon nanotubes in polyimide: the role of noncovalent interactions.** K-E. Wise, C. Park, E-J. Siochi, J-S. Harrison *Chemical Physics Letters* 391 (2004) 207–211.
- [33] **Photoexcitations in composites of poly(paraphenylene vinylene) and single – walled carbon nanotubes.** J. Wery, H. Aarab, S. Lefrant, E. Faulques, E. Mulazzi, R. Perego. *Physical Review* 67 (2003) 115202–115207.
- [34] **Electrical and optical properties of PPV and single-walled carbon nanotubes composites films.** Aarab, H., Baitoul, M., Wery, J., Almairac, R., Lefrant, S., Faulques, E., Duvail, J. L., & Hamedoun, M. *Synthetic Metals* 155 (2005) 63–67.
- [35] **Optical Properties of Poly(para-phenylenevinylene) and single-walled Carbon Nanotube composite films : effects of conversion temperature, precursor dilution and nanotube concentrations.** F. Massuyeau, H. Aarab, L. Mihut, S. Lefrant, E. Faulques, J. Wéry. *Physical Chemistry C* 111 (2007) 15111–15118.
- [36] **Molecular Dynamics Simulation Study on the Carbon Nanotube Interacting with a Polymer.** L-C. Saha, S-A. Mian, J. Jang. *Bull. Korean Chemistry Society* (2012) 893–896.
- [37] **Interactions faibles dans les nanosystèmes carbonés.** Thèse de Abu. Yaya Université de Nantes (2011).
- [38] **Polymeric photovoltaic materials.** Sariciftci. N. S. *Current opinion in solid state and materials science* 4 (1999) 373–378.
- [39] **Plastic solar cells.** Brabec. C. J, Sariciftci. N. S. Hummelen. J. C. *Advanced functional materials* 11(1) (2001) 15–26.
- [40] **High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites.** Kymakis E., Alexandrou. I., and Amaratunga. G. A., *Journal of applied physics* 93(2) (2003) 1764–1768.
- [41] **Enhanced device performance using different carbon nanotube types in polymer photovoltaic devices** J. Arranz-Andre's, W-J. Blau. *Carbon* 46 (2008) 2067–2075.
- [42] **Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their applications to rechargeable lithium batteries.** M. Baibarac, M. Lira-Cantu, J. Oro Sol, I. Baltog, N. Casan-Pastor, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2556–2563.
- [43] **Vibrational and photoluminescence properties of the polystyrene functionalized single-walled carbon nanotubes.** M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, C. Bucur, *Diamond and Related Materials* 17 (2008) 1380–1388.
- [44] **The photoconductivity of PVK-carbon nanotube blends.** Wu, W., Li, J., Liu, L., Yanga, L., Guo, Z.-X., Dai, L., & Zhu, D. *Chemical Physics Letter* 364 (2002) 196–199.
- [45] **Excitons in nanoscale systems.** G. D. Scholes and G. Rumbles. *Nature materials* 5 (2006) 683–696.
- [46] **Highly dispersed carbon nanotubes in organic media for polymer:fullerene photovoltaic devices.** G-H. Jun, S-H. Jin, S-H. Park, S. Jeon, S-H. Hong, *Carbon* 50 (2012) 40–46.
- [47] **Controllable functionalization of single-wall carbon nanotubes by in situ polymerization method for organic photovoltaic devices.** D-Y. Wei Feng, H. Wu, B. Li, X. Liu, W. Yi, J. Qiang, S. Gao, S. Yan, *Synthetic Metals* 158 (2008) 977–983.
- [48] **Electronic interaction between photoexcited poly(p-phenylene-vinylene) and carbon nanotubes.** H. Ago, M. S. P. Shaffer, D. S. Ginger, A. H. Windle, and R. H. Friend. *Physical review B*, 61(3) (2000) 2286–2290.
- [49] **Controlling the optical properties of a conjugated co-polymer through variation of backbone isomerism and the introduction of carbon nanotubes.** A. B. Dalton, J. N. Coleman, M. in het Panhuis, B. McCarthy, A. Drury, W. J. Blau, B. Paci, Nunzi J.-M., and H. J. Byrne. *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry* 144 (2001) 31–44.
- [50] **Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices.** H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend. *Advanced materials* 11(15) (1999), 1281–1285,

- [51] **Complex nano-assemblies of polymers and carbon nanotubes.** B. McCarthy, J. N. Coleman, R. Czerw, A. B. Dalton, H. J. Byrne, D. Tekleab, P. Iyer, P. M. Ajayan, W. J. Blau, and D. L. Carroll. *Nanotechnology* 82 (2001) 187-190.
- [52] **Quenching of fluorescence of aromatic molecules by grapheme due to electron transfer,** Matte. H.S.S. R., Subrahmanyam. K.S., Rao. K. V., George. S. J., Rao. C.N.R., *Chemical Physics Letters* 506 (2011) 260-264.
- [53] **Elaboration of Conjugated Polymer Nanowires and Nanotubes for Tunable Photoluminescence Properties.** F. Massuyeau, J.L. Duvail, H Athalin, J.M. Lorcy, S Lefrant, J Wery, E. Faulques, *Nanotechnology* 20 (2009) 155701.
- [54] **Étude de nanofils coaxiaux de cœur nickel et gaine PPV pour la manipulation magnétique d'objets luminescents.** J-M. LORCY [http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/56/90/80/PDF/the\\_manuscrit\\_final.pdf](http://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/56/90/80/PDF/the_manuscrit_final.pdf).
- [55] **Narrow Bandwidth Luminescence from Blends with Energy Transfer from Semiconducting Conjugated Polymers to Europium Complexes.** M.D. McGehee, T. Bergstedt, C. Zhang, A.P. Saab, M.B. O'Regan, G.C. Bazan, V.I. Srdanov, A. Heeger, J. *Advanced Materials* 11 (1999) 1349-1354.
- [56] **Transfer Mechanisms of Electronic Excitation.** Discuss T, Forster, *Faraday Society* 27 (1959) 7-17.
- [57] **Effect of Nanoparticle Dimensionality on Fluorescence Resonance Energy Transfer in Nanoparticle-Dye Conjugated Systems.** Halvini, S. Sitt, A. Hadar, I. Banin, U. ACS Nano 6 (2012) 2758-2765.
- [58] **Transfer of electronic excitation energy in polyvinylcarbazole.** W. Klopffer, *Journal Chemistry Physics* 50 (1969) 2337-2343.
- [59] **The effects of alkyl side-chain length and shape of polyfluorenes on the photoluminescence spectra and the fluorescence lifetimes of polyfluorene blends with poly(n-Vinylcarbazole).** H.Y. Byun, I.J. Chung, H.K. Shim, C.Y. Kim, *Chemical Physics Letter* 393 (2004) 197-203.
- [60] **Fluorescence quenching and singlet energy migration in poly(2-Vinylnaphthalene) and poly(N-vinylcarbazole).** Webber, S. E.; Avots-Avotins, P. E.; Deumie, M. *Macromolecules* 14 (1981) 105-110.
- [61] **Site-selective fluorescence spectroscopy of poly(Vinylcarbazole).** Rauscher, U.; Bassler, H. *Macromolecules* 23 (1990) 398-405.
- [62] **Using a Streak Camera to Resolve the Motion of Molecular Excited States with Picosecond Time Resolution and 150 nm Spatial Resolution.** Astrid M. Muller, Christopher J. Bardeen, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 12483-12489.



**CONCLUSION GENERALE**



## Conclusion générale

### CONCLUSION GENERALE

Au cours de cette thèse, nous avons conçu et étudié un nouveau copolymère afin d'intégrer en un même matériau les propriétés optoélectroniques du PPV et celles photoconductrices du PVK.

Ce copolymère a été synthétisé par voie chimique oxydative (méthode de Sugumoto) à partir du PVK et du précurseur du PPV. L'utilisation du précurseur du PPV était justifiée car le PPV est non soluble, avec une étape de conversion thermique du précurseur.

Les caractérisations chimiques et par spectroscopie vibrationnelle (FTIR et diffusion Raman) ont confirmé la synthèse d'un nouveau matériau dont la structure et la morphologie ont été déterminées par microscopie électronique et par diffraction des rayons X. Une structure semi-cristalline avec une distance caractéristique de 3,4 à 7 Å est obtenue, ainsi qu'une morphologie fibrillaire très différente de celles du PVK et du PPV.

Les études d'absorption optique et de photoluminescence montrent une signature spectrale intermédiaire entre celles du PVK et du PPV, et suggèrent l'existence d'un processus de transfert d'énergie des unités vinylcarbazole vers les unités phénylène-vinylène, le temps caractéristique de déclin du copolymère étant plus proche de celui du PPV, bien que deux fois supérieur.

Afin de modifier la proportion des blocs de vinylcarbazole et de phénylène-vinylène dans le copolymère, nous avons étudié l'effet de la quantité d'agent oxydant sur la structure et les propriétés. Ce procédé favorisant la formation de liaisons interchaines des blocs poly(vinylcarbazole), la contribution des blocs du PPV est moindre dans l'absorption mais le comportement de photoluminescence est guère affecté. Ceci renforce encore l'hypothèse d'un fort mécanisme donneur-accepteur dans le copolymère.

La détermination d'une structure modèle pour le copolymère a été effectuée par modélisation DFT. La structure de ce copolymère modèle a été déterminée, les spectres de vibrations ont été calculés. Un accord satisfaisant avec les spectres expérimentaux a été obtenu. Les propriétés d'absorption optique et de photoluminescence ont également été simulées après avoir déterminé la structure électronique dans l'état excité. A l'état fondamental, la densité de charges du polymère modèle est localisée davantage sur le bloc 2-vinylcarbazole, tandis que les charges se situent principalement sur les blocs 3-phénylène-vinylène à l'état excité. Ces résultats simulés correspondent plutôt correctement aux comportements expérimentaux, traduisant un comportement donneur-accepteur au sein du

## Conclusion générale

copolymère, avec une absorption dominée par celle du PVK dans le proche UV et une émission plus proche de celle du PPV, voire d'oligomères du PPV comportant peu d'unités monomères.

Nous avons voulu nanostructurer ce copolymère car les nanostructures à base de polymère conjugué constituent un domaine d'étude très actif pour améliorer les performances des dispositifs mais aussi pour aider à la compréhension des mécanismes photophysiques mettant en jeu des grandeurs physiques à cette échelle, en particulier longueur de diffusion des excitons et rayon de Förster. Ceci constitue le dernier volet de ce travail. Etant donné l'insolubilité du copolymère PVK-PPV, nous avons développé une stratégie de synthèse consistant à effectuer la copolymérisation en présence des nanotubes de carbone. Il en résulte une fonctionnalisation covalente entre le copolymère et les nanotubes de carbone mono-feuillets mise en évidence par spectroscopie IR et microscopie électronique à transmission. Un fort affaiblissement de l'intensité de photoluminescence lorsque la fraction massique des NTCs augmente a été mis en évidence. Alors qu'une partie de l'effet peut être attribuée à une modification de l'absorption du fait des nanotubes de carbone, une étude de photoluminescence résolue en temps suggère que les nanotubes permettent de dissocier les porteurs photo-excités dans le copolymère. Nous avons modélisé ce système hybride en considérant un nanotube de carbone et le copolymère modèle déterminé dans le troisième chapitre. Un transfert de charge important du nanotube vers le copolymère est obtenu, précisant la compréhension du comportement optique mis en évidence.

Enfin, nous avons élaboré par stratégie *template* et étudié des nanofils à base du PVK et du PPV dans différentes architectures : nanofils de polymère pur, de mélange ou nanofils coaxiaux. Les études morphologiques ont validé la réalisation effective de ces nanofils avec les différentes géométries. Les études par spectroscopies optiques ont permis de mettre en évidence des comportements différents, résultats discutés en termes des mécanismes photophysiques mis en jeu.

Les travaux originaux présentés dans ce manuscrit constituent une contribution au domaine très actif de l'Electronique Organique. Ils illustrent également comment la modélisation *ab initio* peut être exploitée au profit d'une meilleure compréhension de structures organiques complexes. Quant à la modélisation d'un système hybride, nous avons bien conscience qu'il ne s'agit que de premiers résultats, et qu'assez peu de modélisations ont été réalisés jusque-là sur ces systèmes pourtant très prometteurs pour les dispositifs tels que les diodes électroluminescentes et les cellules photovoltaïques organiques.









# ETUDE DE NOUVEAUX COPOLYMERES DERIVES DE PPV ET PVK ET LEURS NANOCOMPOSITES POUR DES APPLICATIONS EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE.

La recherche de nouveaux matériaux exploitables comme couche active efficace dans les dispositifs en électronique organique connaît un grand essor. Au cours de cette thèse, un nouveau copolymère à base de poly(vinylcarbazole) (PVK) et de poly(phénylène-vinylène) (PPV) a été synthétisé et étudié. Le choix du PVK et du PPV s'explique par leurs comportements optiques et optoélectroniques que nous avons voulu intégrer au sein d'un copolymère. Synthétisé par voie oxydative à l'aide de  $\text{FeCl}_3$  puis réduit, le succès de la synthèse a été mis en évidence notamment par RMN et par spectroscopies IR et Raman. Les propriétés optiques du copolymère déterminées par spectroscopie d'absorption et de photoluminescence stationnaire et transitoire s'avèrent assez proches de celles du PPV, suggérant un mécanisme de type donneur-accepteur. Afin d'établir la relation structure-propriété et les transferts de charges au sein du copolymère, une exploration de la structure chimique et électronique du copolymère a été effectuée par modélisation *ab initio* à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Celle-ci a permis d'établir une structure modèle dont les propriétés optiques reproduisent le comportement expérimental de manière satisfaisante. Ce copolymère a ensuite été combiné à des nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNTs) pour élaborer un nanocomposite. L'étude de ces propriétés optiques a permis de mettre en évidence les interactions entre chaînes de copolymère et nanotubes de carbone. Enfin, le comportement de photoluminescence de nanofils à base de PPV et de PVK en mélange ou en géométrie coaxiale a été déterminé.

Mots-clés : copolymère, polyphénylène-vinylène (PPV), polyvinyl-carbazole (PVK), modélisation DFT photoluminescence, nanocomposite, nanotubes de carbone, nanofil.

## A Study of a new copolymer derived from PPV and PVK and its nanocomposite for organic electronic applications.

In this work, an original copolymer based on poly(vinylcarbazole) (PVK) and poly(phenylene-vinylene) (PPV) was synthesized and studied. These two polymers were chosen due to their attractive optical and optoelectronic properties in order to address some challenges of Organic Electronics. An oxidative method using  $\text{FeCl}_3$  was used for the synthesis. The resulting copolymer was characterized by NMR and optical spectroscopies (IR, Raman). Its optical properties were determined by absorption, stationary and time-resolved photoluminescence spectroscopy. Its emission, quite similar to the PPV one, suggests a donor-acceptor mechanism. In order to determine the relation between structure and properties, as well as the charge transfers within the copolymer, an investigation of its chemical and electronic structure was done by using *ab initio* modeling with DFT calculation. A model structure was proposed, that gives a reasonable agreement with the experimental optical features. In addition, a nanocomposite combining this copolymer and single wall carbon nanotubes (SWCNTs) was prepared and its optical features determined. Alternatively, the photoluminescence of PPV and PVK based nanowires in a mixing or in a coaxial geometry was investigated.

Keywords: copolymer, polyphenylene-vinylene (PPV), polyvinyl-carbazole (PVK), DFT modeling photoluminescence, nanocomposites, SWCNTs, nanowires.