



N° d'ordre : 06/2016

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Mr/Mme/Mlle : Ouafae NINIS

Spécialité : Physique des matériaux et nanostructures

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

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

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

Laboratoire d'accueil : Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur

Etablissement : Faculté Polydisciplinaire de Taza





Résumé de la thèse

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

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

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

LISTE DES TABLEAUX :

CHAPITRE I :

Tableau 1: Liste des différentes générations de cellules solaires et le rendement maximal confirmé pour chaque structure.....33

CHAPITRE II :

Tableau 1 : Les fonctionnelles les plus reconnues dans la méthode DFT. 50

CHAPITRE III :

Tableau 1: Distances Intercycliques d_i (Å) of the oligopyrroles. 70

Tableau 2: Angles de torsion des composés calculés par la méthode (B3LYP/6-31G(d)). 71

Tableau 3: Distances inter-cycliques calculées d_i (Å) des composés obtenus par la méthode b3lyp/6-31g(d) ..71

Tableau 4: Energie totale (E.T), niveaux énergétiques (HOMO,LUMO,GAP) et potentiel d'ionisation (P.I) des différents oligomères et du polypyrrole (PPy). 73

Tableau 5: Energie totale (E.T),niveaux énergétiques (HOMO,LUMO,GAP) et potentiel d'ionisation (P.I) des différents oligomères substitués..... 74

Tableau 6: Propriétés d'absorption calculées pour les différents oligomères 77

Tableau 7: Valeurs de gap en (ev) pour les oligopyrroles à l'état Neutre, Polaronique et Bipolaronique..... 80

Tableau 8: Paramètres Geometriques calculées (uB3LYP/6-31G(d)) des trois colorants APC1, APC2 ET APS obtenus aux états neutre et dopés (polaron et bipolaron)..... 84

Tableau 9: Angles de torsion θ_i (°) des colorants étudiés calculés par B3LYP/6-31G(d) 85

Tableau 10: Niveaux d'énergies HOMO, LUMO, gap et potentiel d'oxydation 87

Tableau 11: Paramètres d'absorption Calculés des 3 colorants étudiés. 88

Tableau 12: Paramètres photovoltaïques calculés des composés étudiés avec les valeurs expérimentales de V_{oc} et J_{sc} : 93

CHAPITRE IV :

Tableau 1: distances intercycliques calculées pour les oligofuranes (nFu)..... 102

Tableau 2: paramètres structuraux du sexifurane 6Fu aux états neutres et dopés. 103

Tableau 3: propriétés électroniques calculés pour les structures optimisées d'oligofuranes nFu avec le 6ème Oligomère pyrrolique..... 105

Tableau 4: Valeurs calculées des propriétés électroniques comparées aux données expérimentales 106

Tableau 5: les niveaux énergétiques en (eV) Respectivement aux états neutre, polaronique et bipolaronique.	107
Tableau 6: L'absorption maximale en (nm) expérimentale et calculée des oligofuranes (4Fu, 5Fu, 6Fu, 7Fu)... ..	108
Tableau 7: Valeurs de la constante diélectrique à fréquence infinie ϵ_{∞} , de ϵ'' maximale, de la fréquence critique f_c correspondante, et du temps de relaxation τ pour le copolymère PEDOT-PVK.	118

LISTE DES FIGURES :

CHAPITRE I :

Figure 1: Evolution du photovoltaïque organique	8
Figure 2: Représentation topologique des conformations trans/cis du polyacétylène déterminées par Diffraction de Rayons X	9
Figure 3: Projections obtenues par diffraction des Rayons X pour la cellule unitaire du (a) cis et (b) trans-polyacétylène	10
Figure 4: Hybridation sp^2 des orbitales atomiques 2p de l'atome de carbone	11
Figure 5 : Ordre de grandeur de la conductivité de principaux polymères neutres et dopés	13
Figure 6: Les types de polymères π -conjugués.....	14
Figure 7 : Structure de bande pour un semi-conducteur organique	15
Figure 8: Différents aspects énergétiques au sein d'une molécule hétérocyclique.	16
Figure 9: Représentation des états excités pour le polyacétylène.	18
Figure 10: Configurations aromatique et quinoidique et formation des états polaroniques	19
Figure 11: Diagrammes de bande d'énergie pour transistor à hétérojonction	20
Figure 12: Principaux types de structures pour les transistors OFET	21
Figure 13: Exemple d'un panneau d'éclairage souple de technologie OLED (Agfa-Gevaert).	21
Figure 14: Processus de l'émission au sein d'un matériau électroluminescent	22
Figure 15: Coupe d'un microfilm du Polypyrrole déposé sur (Zn/ACIER)	23
Figure 16: La génération de courant au sein d'une jonction pn.	24
Figure 17: La variation de η_0 avec le gap sous les conditions standards AM0 pour plusieurs matériaux semi-conducteurs.	25
Figure 18: Structure typique de cellule à base du silicium.....	26
Figure 19: Mécanismes de la photogénération au sein d'une hétérostructure.....	27

Figure 20: Structure d'une cellule de type schottky.	28
Figure 21: Structure moleculaire du materiaux PV et CuPc.	29
Figure 22: Schematisation d'une structure interpénétrée.	30
Figure 23: Stucture typique d'une cellule solaire à colorant (DSSC).	31

CHAPITRE II :

Figure 1 : Schéma De L'enveloppe De La Densite Electronique pour la molécule d'eau représentée en trois dimensions	42
Figure 2: Schéma représentant la correspondance entre un systeme réel et un systeme fictif ayant meme densite de charge et même energie.	45
Figure 3: Dispositif expérimental de la spectroscopie Raman.	57
Figure 4: Appareil utilisé pour la spectroscopie IR.	57
Figure 5: Equipement pour la microscopie électronique à balayage.	58
Figure 6 : Schéma equivalent du matériau étudié.	60
Figure 7: : Dispositif expérimental utilise pour l'étude diélectrique composé du LCR-mètre avec le four programmable.	61

CHAPITRE III :

Figure 1: Aspect aromatique de molécules hétérocycliques	64
Figure 2: Mécanisme de la croissance de la chaine du polypyrrole.	66
Figure 3: Exemple de défauts présents dans le cas du polypyrrole.	68
Figure 4: Structures chimiques des composés étudiés (n = 1-6)	68
Figure 5: Vue latérale des composés constituant la Série d'oligopyrroles étudiés n=(1,6)	69
figure 6: Structures et paramètres géométriques des composes étudiés.	69
Figure 7: Structures des oligomères disubstitués	70
Figure 8: Représentation d'un voltammogramme incluant les deux pics d'oxydation et de réduction.	73
Figure 9: Schématisation des niveaux énergétiques correspondants aux bords de bande de conduction et bande de valence	75
Figure 10 : Représentation de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO des composés étudiés.	76
Figure 11 : Comparaison des deux formes aromatique et quinoidique.	78
Figure 12: Comparaison des structures pour l'oligopyrrole 6Py à l'état neutre et dopés.	79
Figure 13: Structure du 1 ^{er} chromophore à base de Ru dont le rendement global de	

conversion est de 7,1 % .	81
Figure 14: Exemples de chromophores tout organiques à base de l'indoline (a) , le coumarin (b) et le triarylamine (b).	82
Figure 15: Structures des trois azo-colorants étudiés.	83
Figure 16: Les structures optimisées des trois colorants.	83
Figure 17 : Variation du gap après dopage pour les trois colorants.	87
Figure 18: A) Spectre d'Absorption obtenus pour les composés en utilisant (TD-DFT/B3LYP). B) Variation d'absorption maximale selon la substitution.	89
Figure 19 : Représentation de la densité électronique des orbitales HOMO et LUMO des trois colorants étudiés.	90
Figure 20 : Courbe typique J-V d'une cellule solaire.	91
Figure 21 : Diagramme d'énergie des principaux constituants pour une DSSC.	94

CHAPITRE IV :

Figure 1: Structures optimisées obtenues par la méthode DFT des oligofuranes étudiés.	101
Figure 2: Géométries obtenues (UB3LYP (6-31) /G,d) du polaron (b) et bipolaron (c) pour l'oligomère (6Fu)..	103
Figure 3: Comparaison des paramètres structuraux pour le 6 ^{ème} oligofurane 6Fu sous la forme neutre, polaronique et bipolaronique.	104
Figure 4: Les énergies calculées d'HOMO, LUMO et Gap vs l'inverse de nombre d'oligomères [B3LYP/6-31G(d)]	105
Figure 5: Energie d'activation E_a et force d'oscillation (O.S) des oligofuranes étudiés (nFu).	107
Figure 6: Spectre infrarouge du Polyfurane neutre à température ambiante	109
Figure 7: Spectre Raman du Polyfurane neutre à température ambiante.	110
Figure 8: Images MEB pour le Polyfurane	111
Figure 9: (a) Structure chimique du pedot, (b) schéma des composants d'une cellule solaire organique	112
Figure 10 : Structure chimique du copolymère PEDOT-PVK.	113
Figure 11: Spectre infrarouge pour le copolymère PEDOT-PVK.	113
Figure 12: Spectre raman du copolymère pedot-pvk.	114
Figure 13: Variation de la capacité diélectrique du pedot-pvk avec la température.	115
Figure 14: Evolution thermique du facteur de pertes en fonction de la température.	116
Figure 15: Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la fréquence à des températures	

différentes.....	117
Figure 16: Variation de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.....	118
Figure 17: La conductivité diélectrique σ en fonction de l'inverse de la température T^{-1} (entre 300K et 392 K).....	119
Figure 18: Evolution de la conductivité absolue en fréquence pour le copolymère PEDOT-PVK à température ambiante (t=300k).....	120
Figure 19: La variation de E_a en fonction de la fréquence.....	121