



**Titre:** Étude DFT des propriétés structurales et électroniques d'un cristal de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier  
**Title:** de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier

**Auteur:** Arnaud Maillard  
**Author:**

**Date:** 2008

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Maillard, A. (2008). Étude DFT des propriétés structurales et électroniques d'un cristal de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8347/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8347/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Alain Rochefort  
**Advisors:**

**Programme:** Non spécifié  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DFT DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES  
D'UN CRISTAL DE POLY(3-HEXYLTHIOPHÈNE) RÉGIORÉGULIER

ARNAUD MAILLARD  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
AOÛT 2008



Library and  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-46062-7*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-46062-7*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉTUDE DFT DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLECTRONIQUES  
D'UN CRISTAL DE POLY(3-HEXYLTHIOPHÈNE) RÉGIORÉGULIER

présenté par: MAILLARD Arnaud

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

Mme. SANTATO Clara, Ph.D., présidente

M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. ERNZERHOF Matthias, Ph.D., membre

## REMERCIEMENTS

J'aimerais premièrement remercier mon directeur de recherche, le Professeur M. Alain Rochefort, pour ces conseils qui m'ont permis de réaliser ce projet de recherche. Je remercie également Konstantinos Piyakis pour son aide en informatique ainsi que Stéphane Bedwani, Barnim A. Janta-Polczynski et Nicolas Boulanger-Lewandowski pour leur précieuse aide. De plus j'aimerais souligner le soutien technique offert par le Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP) avec leurs infrastructures de calculs. Finalement, je remercie le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) ainsi que la Banque de Montréal pour leur soutien financier.

## RÉSUMÉ

La recherche de nouvelles sources d'énergie propres et renouvelables explore plusieurs voies dont l'utilisation de cellules photovoltaïques. Cependant, les coûts de fabrication des cellules photovoltaïques demeurent une limitation importante à leur utilisation massive. L'utilisation de polymères semiconducteurs dans la confection de cellules photovoltaïques est une avenue attirante puisqu'elle permet de tirer avantage des procédés de fabrication rapide afin de produire de grandes surfaces actives ou électroactives à faible coût. Les cellules photovoltaïques actuelles, formées d'une hétérojonction volumique constituée d'un polymère donneur d'électrons et d'une molécule ou d'un polymère accepteur d'électrons, ne sont pas assez efficaces pour être rentables. Une des façons de faire pour augmenter l'efficacité des cellules solaires organiques est d'améliorer le transport de charge dans l'hétérojonction. Cependant, il est tout d'abord nécessaire de comprendre les propriétés structurales et électroniques des semiconducteurs organiques qui ne sont pas encore bien établies dans la littérature.

L'objectif principal de ce projet de recherche est d'étudier de façon théorique les propriétés structurales et électroniques d'un semiconducteur organique type utilisé dans les cellules solaires organiques, soit le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rrP3HT). Ce système est étudié sous différentes contraintes afin d'obtenir ces propriétés électroniques pour une large gamme de perturbations externes. L'exactitude des résultats est assurée par l'étude d'un système similaire simple et bien décrit dans la littérature, soit le polythiophène. À plus long terme, cette étude permettra d'étudier et de comprendre la structure électronique de systèmes mixtes de semiconducteurs organiques afin de permettre l'ingénierie de ces matériaux.

L'étude théorique est effectuée par calculs numériques employant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation de la densité locale (LDA). Les deux logiciels employés, SIESTA et ABINIT, utilisent des pseudopoten-

tiels construits selon la méthode de Troullier et Martins en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation formulée par Ceperley-Alder. Les paramètres définissant la base d'ondes planes (ABINIT) et la base de fonctions atomiques (SIESTA) sont optimisés de façon à ce que l'erreur sur l'énergie total du système soit inférieure à 0,02%. Finalement, la géométrie est optimisée jusqu'à ce que la force maximale dans le système soit inférieure à  $2,5 \times 10^{-3}$  eV/Å (4 pN).

La géométrie ainsi que les propriétés électroniques des fonctions d'onde frontières obtenues pour le polythiophène sont très proches des résultats de la littérature. Les différences de géométrie entre les calculs DFT de la littérature et ceux effectués dans le cadre de ce projet sont inférieures à 1,7%. De plus, la largeur de la bande interdite de 1,05 eV (1,09 eV), calculée avec SIESTA (ABINIT), est consistante avec la sous-estimation attendue par rapport à la valeur expérimentale de 2,1 eV commise par des calculs DFT dans l'approximation LDA. Par la suite, la symétrie « screw axis »  $2_1$  présente dans la cellule de base est utilisée pour expliquer de façon détaillée les repliements et les croisements de bandes observés dans la structure de bande du polythiophène.

L'étude de la configuration et de la géométrie du cristal de rrP3HT permet de corroborer le modèle de structure proposé dans la littérature selon lequel les chaînes latérales d'alkyles s'inclinent sans s'interdigiter afin de s'accomoder à la dimension de la cellule base. La distance d'équilibre obtenue entre deux chaînes consécutives dans la direction de l'empilement  $\pi$  est de 3,42 Å, ce qui mène à un fort recouvrement intra-chaîne des orbitales  $\pi$  et à la dispersion appréciable des bandes dans cette direction. Ce recouvrement se traduit par une influence marquée de la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$  sur la largeur de la bande interdite ainsi que sur la dispersion des bandes HOMO et LUMO. À proximité de la géométrie d'équilibre, la diminution de 1 Å de cette dimension de la cellule entraîne une fermeture de la bande interdite de 0,49 eV dû à l'augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO. À l'équilibre, la largeur de la bande

interdite est de 0,145 eV. La dispersion de la bande HOMO possède des taux de variation de 0,485 eV/Å et de 0,362 eV/Å respectivement dans les directions  $\Gamma$ -Y et  $\Gamma$ -Z alors que ces taux de variation de la dispersion sont de 0,671 eV/Å et de 0,420 eV/Å pour la bande LUMO. Il est intéressant de souligner que la variation de la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$  n'influence pas seulement la dispersion dans cette direction, mais influence aussi la dispersion dans la direction intra-chaîne. Le changement de cette dimension associé à une pression de 210 MPa cause la variation de la largeur de la bande interdite jusqu'à 53% de sa valeur d'équilibre. Lorsque soumise à la même déformation de la cellule de base, la dispersion des bandes HOMO et LUMO varie de 8 à 13% dans la direction  $\Gamma$ -Y et de 2 à 3% dans la direction  $\Gamma$ -Z. Ces variations marquées des propriétés électroniques associées à de relativement faibles déformations géométriques du système sont d'une grande importance, puisqu'elles démontrent la faisabilité technique du design des propriétés électroniques d'un matériaux type utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques. Les résultats présentés dans ce mémoire sont donc importants pour la conception des cellules photovoltaïques organiques à haute efficacité nécessitant une optimisation des propriétés électroniques des matériaux.



## ABSTRACT

The search for new clean and renewable energy source targets several technologies, one of which is photovoltaic cells. However, a widespread use of photovoltaic cells is greatly hindered by their manufacturing costs. The use of polymeric semiconductor in photovoltaic cells could take advantage of the large-scale and low-cost production techniques associated with polymers to overcome this limitation. Current organic photovoltaic cells, composed of a bulk heterojunction combining an electron donor polymer and an electron acceptor molecule or polymer, are not efficient enough to be viable. One way for increasing the efficiency of the organic photovoltaic cells is to improve charge carrier transport in the heterojunction. However, since the organic semiconductors structural and electronic properties are not yet well established in the literature, it is necessary to address this issue before.

The main goal of this research project is to theoretically study the structure and electronic properties of regioregular poly(3-hexylthiophene) (rrP3HT), a typical organic semiconductor used in organic photovoltaic cells. This system is studied under various constraints in order to obtain its electronic properties for a broad range of external perturbations. The accuracy of the results are ensured by calculation on polythiophene, a well described simple system similar in nature to rrP3HT. The long term goal of this study is to understand and engineer the electronic and structural properties of organic semiconductor blends in order to achieve higher efficiency in organic photovoltaic cells.

The theoretical study is performed with density functional theory (DFT) calculations within the local density approximation (LDA). The softwares used, SIESTA and ABINIT, employ pseudopotentials built according to the Troullier-Martins method by using the Ceperley-Alder exchange-correlation functional. The different parameters defining the planewave basis set (ABINIT) or the atomic orbital basis set (SIESTA) are optimized until the error on the total energy is less than 0.02%.

Finally, the geometry is optimized until the maximum force in the system is lower than  $2,5 \times 10^{-3}$  eV/Å (4 pN).

The geometry as well as the electronic properties of the wavefunctions obtained for polythiophene are very close to those previously described in the literature. The differences in geometry between the DFT calculations from the literature and the present research project are lower than 1,7%. Moreover, the band gap of 1,05 eV (1,09 eV) calculated with SIESTA (ABINIT), is consistent with the expected underestimation with respect to the experimental value within DFT-LDA limits. Thereafter, the  $2_1$  screw axis symmetry present in the polythiophene unit cell is used to explain in detail the band foldings and the avoided band crossings observed in the band structure.

The configuration and geometry study of the rrP3HT crystal have helped to corroborate a model proposed in the literature which presumes that the alkyl side chains are tilted in order to adapt to the unit cell dimension. The calculated equilibrium spacing between two consecutive polymer chains in the  $\pi$  stacking direction of 3,42 Å leads to relatively strong intrachain wavefunction overlap and band dispersion in this direction. This overlap causes the band gap and the HOMO and LUMO bands to be greatly influenced by the unit cell dimension in the  $\pi$  stacking direction. Near the equilibrium geometry, a 1 Å reduction of the dimension in the  $\pi$  stacking direction closes the band gap by 0,49 eV due to the increasing dispersion of the HOMO and LUMO bands. The equilibrium band gap is 0,145 eV. The HOMO band dispersion has variation rates of 0,485 eV/Å and 0,362 eV/Å whereas the LUMO band dispersion has variation rates of 0,671 eV/Å and 0,420 eV/Å respectively in the  $\Gamma$ -Y and the  $\Gamma$ -Z directions. It is interesting to note that the dimension variation in the  $\pi$  stacking direction does not only influences the band dispersion in this direction, but it also influences the band dispersion in the intrachain direction. The change in the  $\pi$  stacking direction dimension that requires a pressure of 210 MPa causes a variation of the band gap up to 53% of its equilibrium value. Under

the same unit cell deformation, the HOMO and LUMO band dispersion varies from 8 to 13% in the  $\Gamma$ -Y direction and from 2 to 3% in the  $\Gamma$ -Z direction. Such variations of the electronic properties associated with relatively weak geometrical deformations of the system are of great importance because they prove that the design of the electronic properties of typical materials used in organic photovoltaic cells is technically feasible. The present results significantly contribute to the advance in the engineering of high performance organic photovoltaic cells that requires an optimization of the electronic properties of the materials.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	viii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	xi
LISTE DES FIGURES . . . . .	xiv
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES . . . . .	xvii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xix
INTRODUCTION . . . . .	1
0.1 Contexte du projet de recherche . . . . .	1
0.2 Objectifs . . . . .	3
0.3 Approche envisagée . . . . .	4
0.4 Structure du mémoire . . . . .	5
CHAPITRE 1 CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES . . . . .	7
1.1 Cellules solaires . . . . .	7
1.1.1 Introduction aux cellules photovoltaïques organiques . . . . .	8
1.1.2 Première génération de cellules solaires organiques . . . . .	9
1.1.3 Deuxième génération de cellules solaires organiques . . . . .	9
1.2 Étapes du processus photovoltaïque organique . . . . .	11
1.3 Cellules photovoltaïques organiques expérimentales . . . . .	13
1.4 Stratégies pour le futur des cellules solaires organiques . . . . .	17

CHAPITRE 2	SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES . . . . .	20
2.1	Polythiophène . . . . .	20
2.2	Poly(3-hexylthiophène) . . . . .	23
CHAPITRE 3	THÉORIE DES CALCULS DFT . . . . .	29
3.1	Introduction à la DFT . . . . .	29
3.1.1	Formulation de Hohenberg et Kohn . . . . .	30
3.1.2	Formulation de Kohn-Sham . . . . .	33
3.1.3	Fonctionnelles d'échange-corrélation . . . . .	37
3.1.4	Méthode de résolution auto-cohérente . . . . .	39
3.2	Pseudopotentiels . . . . .	39
3.3	Fonctions de base . . . . .	43
3.4	Optimisation de géométrie . . . . .	45
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE . . . . .	49
4.1	Logiciels de calculs DFT . . . . .	49
4.2	Pseudopotentiels . . . . .	50
4.3	Bases . . . . .	53
4.4	Optimisation de la géométrie . . . . .	54
4.5	Échantillonnage des points $\mathbf{k}$ . . . . .	56
CHAPITRE 5	RÉSULTATS ET DISCUSSION : POLYTHIOPHÈNE . . . . .	59
5.1	Propriétés géométriques . . . . .	59
5.2	Propriétés électroniques . . . . .	61
CHAPITRE 6	RÉSULTATS ET DISCUSSION : RRP3HT . . . . .	70
6.1	Propriétés géométriques . . . . .	70
6.2	Propriétés électroniques . . . . .	79
CONCLUSION	. . . . .	92

BIBLIOGRAPHIE . . . . .	96
-------------------------	----

## LISTE DES FIGURES

FIG. 1.1	Schéma des différentes configurations possibles de cellules photovoltaïques organiques. . . . .	10
FIG. 1.2	Diagramme des niveaux d'énergie d'une hétérojonction d'un dispositif photovoltaïque organique. . . . .	11
FIG. 1.3	Efficacités de différentes cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique en fonction de l'année. . . . .	14
FIG. 1.4	Images AFM d'un mélange MDMO-PPV :PCBM. . . . .	15
FIG. 1.5	$I_{cc}$ en fonction de l'épaisseur du dispositif pour différentes mobilités des trous dans le polymère $\pi$ -conjugué. . . . .	19
FIG. 2.1	Structure du polythiophène. . . . .	21
FIG. 2.2	Structure de bande du polythiophène calculée par Asaduzzaman <i>et al.</i> et Brocks . . . . .	22
FIG. 2.3	Isolignes de la densité de charges des orbitales frontières du polythiophène. . . . .	23
FIG. 2.4	Schéma de la structure du rrP3HT. . . . .	24
FIG. 2.5	Structure initialement proposée par Prosa <i>et al.</i> pour le cristal de rrP3HT. . . . .	26
FIG. 2.6	Structures proposées par Tashiro <i>et al.</i> pour le cristal de rrP3HT. . . . .	27
FIG. 2.7	Schéma de l'empilement des chaînes de rrP3HT dans des transistors à effet de champ. . . . .	28
FIG. 3.1	Schéma de la résolution auto-cohérente du système d'équations Kohn-Sham. . . . .	40
FIG. 3.2	Pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde générés pour un atome de molybdène. . . . .	44

FIG. 4.1	Pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde générés à l'aide du logiciel ATOM. . . . .	52
FIG. 4.2	Convergence du paramètre <i>ecut</i> . . . . .	54
FIG. 4.3	Convergence du paramètre <i>PAO.EnergyShift</i> pour le polythiophène et le rrP3HT. . . . .	55
FIG. 4.4	Convergence du nombre de points $\mathbf{k}$ compris dans la grille de type Monkhorst-Pack calculée avec ABINIT pour le polythiophène et le rrP3HT. . . . .	58
FIG. 4.5	Convergence du nombre de points $\mathbf{k}$ compris dans la grille de type Monkhorst-Pack calculée avec SIESTA pour le polythiophène et le rrP3HT. . . . .	58
FIG. 5.1	Géométrie du polythiophène optimisée avec SIESTA. . . . .	60
FIG. 5.2	Structure de bandes du polythiophène calculée avec SIESTA et ABINIT. . . . .	62
FIG. 5.3	Structure de bande « repliée » du polythiophène. . . . .	63
FIG. 5.4	Opération de « dépliage » de la structure de bande du polythiophène. . . . .	64
FIG. 5.5	Structure de bande « dépliée » et fonctions d'onde du polythiophène. . . . .	66
FIG. 5.6	Structure de bande et fonctions d'onde du polythiophène fictif. . . . .	67
FIG. 5.7	HOMO du polythiophène. . . . .	68
FIG. 5.8	LUMO du polythiophène. . . . .	69
FIG. 6.1	Schéma d'une unité de base d'une chaîne de rrP3HT isolée. . . . .	70
FIG. 6.2	Énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT en fonction de la dimension $c$ de la cellule de base. . . . .	71
FIG. 6.3	Schémas de différentes configurations d'empilement des chaînes de rrP3HT à l'intérieur de la cellule de base. . . . .	72
FIG. 6.4	Géométrie optimisée du cristal de rrP3HT. . . . .	73



FIG. 6.5	Géométrie optimisée du cristal de rrP3HT mettant en évidence la répartition uniforme des chaînes latérales d'alkyles. . . .	74
FIG. 6.6	Schéma de la répulsion stérique entre deux chaînes latérales d'alkyles causée par la formation d'un système anti-liant à deux niveaux. . . . .	75
FIG. 6.7	Graphiques de la surface d'énergie totale du système en fonction des dimensions $a$ et $b$ de la cellule. . . . .	76
FIG. 6.8	Schéma du repliement des chaînes de rrP3HT forçant un compromis de configuration. . . . .	77
FIG. 6.9	Schéma du cristal de rrP3HT dans la configuration B et des angles $\theta_1$ , $\theta_2$ et $\theta_3$ . . . . .	80
FIG. 6.10	Structure de bande du cristal de rrP3HT à l'équilibre. . . .	82
FIG. 6.11	Comparaison de la structure de bande du rrP3HT avec celle du polythiophène. . . . .	83
FIG. 6.12	Structure de bande et fonctions d'onde du cristal de rrP3HT à l'équilibre. . . . .	85
FIG. 6.13	Opération de dépliage de la structure de bande du cristal de rrP3HT à l'équilibre. . . . .	86
FIG. 6.14	Largeur de la bande interdite au point $\Gamma$ en fonction de la dimension $b$ dans la direction de l'empilement $\pi$ . . . . .	88
FIG. 6.15	Dispersion de la bande HOMO en fonction de la dimension $b$ dans la direction de l'empilement $\pi$ . . . . .	88
FIG. 6.16	Dispersion de la bande LUMO en fonction de la dimension $b$ dans la direction de l'empilement $\pi$ . . . . .	89
FIG. 6.17	Fonction d'onde HOMO du cristal de rrP3HT à l'équilibre. .	89
FIG. 6.18	Fonction d'onde LUMO du cristal de rrP3HT à l'équilibre. .	90

## LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

AM1 :	Austin Model 1
BFGS :	procédure Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno
DFT :	théorie de la fonctionnelle de la densité
EQE :	efficacité quantique externe
GGA :	approximation du gradient généralisé
HOMO :	plus haute orbitale moléculaire occupée
ITO :	oxyde d'indium-étain
LCAO :	combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LDA :	approximation de la densité locale
LUMO :	plus basse orbitale moléculaire inoccupée
MDMO-PPV :	poly(methoxy(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-(phénylène vinylène))
MEH-PPV :	poly(methoxy(2-ethylhexyloxy)-p-(phénylène vinylène))
OTFT :	transistor organique à couche mince
PCBM :	[6,6]-phényle-C61 butanoate de méthyle
PEDOT : PSS :	poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrène sulfonate
PPV :	poly(phénylène vinylène)
$R_C$ :	rayon de coupure
rrP3HT :	poly(3-hexylthiophène) régiorégulier
SAED :	diffraction d'électrons d'une région sélectionnée
ZB :	zone de Brillouin
$\eta_A$ :	efficacité d'absorption des photons
$\eta_{diff}$ :	efficacité de diffusion des excitons
$\eta_{diss}$ :	efficacité de dissociation des excitons
$\eta_{tr}$ :	efficacité de transport
$\eta_{CC}$ :	efficacité de collecte de charges

**INDICES**

HK :	Hohenberg-Kohn
KS :	Kohn-Sham
$xc$ :	échange-corrélation

## LISTE DES TABLEAUX

TAB. 2.1	Longueurs des liaisons dans le polythiophène. . . . .	21
TAB. 2.2	Angles des liaisons dans le polythiophène. . . . .	21
TAB. 2.3	Dispersion des bandes HOMO et LUMO et largeur de la bande interdite du polythiophène. . . . .	23
TAB. 2.4	Paramètres de la cellule de base d'un cristal de rrP3HT. . .	25
TAB. 3.1	Schéma des théorèmes de Hohenberg-Kohn. . . . .	32
TAB. 3.2	Schéma de l'approche de Kohn-Sham. . . . .	34
TAB. 4.1	Valeurs propres de l'hydrogène pour différentes configura- tions électroniques. . . . .	51
TAB. 4.2	Valeurs propres du carbone pour différentes configurations électroniques. . . . .	51
TAB. 4.3	Valeurs propres du soufre pour différentes configurations é- lectroniques. . . . .	52
TAB. 5.1	Longueurs des liaisons optimisées pour le polythiophène. . .	60
TAB. 5.2	Angles des liaisons optimisées pour le polythiophène. . . .	61
TAB. 5.3	Dispersion des bandes HOMO et LUMO et taille de la bande interdite déterminées avec SIESTA et ABINIT. . . . .	65
TAB. 6.1	Paramètres de la cellule de base du cristal de rrP3HT à l'équilibre. . . . .	78

## INTRODUCTION

### 0.1 Contexte du projet de recherche

Un vaste effort de recherche pour le développement de sources d'énergies propres, renouvelables et peu coûteuses a récemment été entrepris. Cet effort est poussé par les besoins toujours croissants en énergie, les politiques d'autonomie en production d'énergie de nombreux pays ainsi que la sensibilisation des populations au développement durable. De plus, de nouvelles législations finançant le développement de ces sources d'énergie afin d'en réduire les coûts et d'assurer ces faibles coûts pour de nombreuses années ont engendrées une grande croissance de la production d'énergie à partir de sources renouvelables [1]. Parmi les nombreuses avenues explorées, l'utilisation de l'énergie solaire en est une des plus dynamique. En effet, le marché mondial de production d'énergie à l'aide de cellules photovoltaïques a connu une croissance exponentielle entre 1990 et 2004 [2].

De nombreux types de cellules photovoltaïques existent et les efficacités de conversion d'énergie des cellules de recherche ne cessent d'augmenter. Cependant, le coût de fabrication des cellules solaires demeure une limitation importante à leur utilisation massive. De nos jours, les efficacités maximales de conversion d'énergie de cellules simples basées sur la technologie du silicium sont respectivement de 24,7%, 20,3% et 9,5% pour le silicium monocristallin, polycristallin et amorphe [3]. En 2004, environ 90% des cellules photovoltaïques fabriquées étaient à base de silicium. De ce volume, 60% utilisent le silicium polycristallin en raison du bon compromis entre l'efficacité de conversion d'énergie et les coûts de fabrications que ces cellules offrent. La viabilité économique des cellules photovoltaïques n'est donc pas directement liée à leur efficacité mais plutôt aux coûts par kilowatt-heure d'énergie qu'elles produisent.

C'est dans l'optique de viabilité économique que l'utilisation de polymères pour des applications photovoltaïques est une avenue qui attire beaucoup d'attention. En effet, le développement des semiconducteurs organiques fait entrevoir la possibilité de tirer avantage des procédés rapides de fabrication de type *roll-to-roll*, traditionnellement associés aux polymères, afin de produire de grandes surfaces de cellules photovoltaïques à faible coût. De plus, la flexibilité des polymères faciliterait l'intégration de ces cellules photovoltaïques dans des produits existants.

Les laboratoires de recherche produisent maintenant des cellules photovoltaïques organiques ayant une efficacité de conversion d'énergie proche de 5% [4–7]. La région active de ces cellules est une hétérojonction volumique constituée d'un polymère donneur d'électrons et d'une molécule ou d'un polymère accepteur d'électrons. La jonction entre ces deux matériaux permet le transfert des charges suite à l'absorption des photons. Les donneurs les plus couramment utilisés sont des poly(3-alkylthiophène) ou des dérivés du poly(phénylène vinylène) tel que le MEH-PPV et le MDMO-PPV. Les accepteurs les plus courants sont les nanotubes de carbone, les fullerènes et leurs dérivés tel que le PCBM [4–7]. De façon générale, les cellules solaires organiques ne sont pas très stables. L'efficacité des cellules photovoltaïques organiques décroît rapidement lorsqu'elles sont en contact avec l'oxygène et ce, d'autant plus rapidement lorsqu'elles sont sous illumination.

Bien qu'il existe encore plusieurs problèmes à régler avec les cellules solaires organiques, ceux-ci ne sont pas nécessairement interdépendants faisant en sorte qu'il est possible d'attaquer un seul problème à la fois. Il est tout d'abord nécessaire d'augmenter l'efficacité de ces cellules d'une façon n'allant pas à l'encontre des propriétés recherchées chez les polymères. Une des façons de faire est d'améliorer le transport de charge dans le mélange donneur-accepteur, c'est-à-dire d'augmenter la mobilité des porteurs. La mobilité des porteurs est définie par le ratio de la vitesse de dérive des porteurs soumis à un champ électrique sur la force du champ

électrique.

Avant d'être en mesure d'améliorer la mobilité dans les mélanges donneur-accepteur, il est nécessaire de bien comprendre la structure électronique et le transport dans les semiconducteurs organiques. C'est pourquoi de nombreuses études, principalement des études expérimentales, tentent de caractériser la structure électronique et le transport de charges dans les semiconducteurs organiques. Généralement, ces études sont effectuées à l'aide de transistors organiques à couches minces (OTFT). L'utilisation de différents polymères ainsi que la variation des traitements de surfaces et des conditions de dépôts lors de la fabrication des OTFT font ressortir l'importance de la structure et de l'orientation cristalline ainsi que de la morphologie des matériaux sur les propriétés de transport des semiconducteurs organiques [8–10]. Les résultats expérimentaux illustrent que l'ordre du réseau est un des facteurs primordiaux influençant la mobilité des porteurs de charge dans les systèmes composés d'un semiconducteur organique. Certains modèles de transport tiennent compte de la structure cristalline et de l'orientation des domaines cristallins [11, 12] afin de mieux reproduire les résultats expérimentaux. L'importance relative de l'ordre moléculaire et de l'ordre entre les domaines cristallins sur la structure électronique et sur les propriétés de transport n'est cependant pas encore définie. En effet, malgré qu'une connaissance de ces propriétés soit primordiale à l'avancement du domaine des cellules solaires organiques ou de l'électronique organique, celle-ci n'est pas encore bien établie dans la littérature.

## 0.2 Objectifs

L'objectif principal de ce projet de recherche est donc d'étudier de façon théorique les propriétés électroniques d'un semiconducteur organique type utilisé dans les cellules solaires organiques. L'exactitude des résultats calculés sera assurée par l'étude

d'un système similaire mais plus simple qui est bien décrit dans la littérature. De plus, l'étude de ce système simplifié aidera l'interprétation des propriétés électroniques.

À plus long terme, cette étude de la structure électronique des semiconducteurs organiques utilisés dans les cellules solaires permettra d'étudier et de comprendre la structure électronique des systèmes mixtes de semiconducteurs organiques. Cette compréhension accrue des systèmes organiques mixtes est nécessaire à l'ingénierie des matériaux qui mènera à une efficacité de conversion d'énergie technologiquement viable.

### 0.3 Approche envisagée

Les objectifs de ce projet de recherche seront atteints à l'aide d'une étude théorique par calculs numériques *ab initio* employant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La DFT a été développée afin de permettre la résolution des Hamiltoniens décrivant les systèmes à plusieurs corps corrélés. Cette méthode de calcul permet généralement de bien reproduire les propriétés électroniques de molécules ou de systèmes condensés.

L'étude théorique permettra de mieux comprendre la physique de base, telles que la géométrie d'équilibre et la nature des fonctions d'ondes, des systèmes de semiconducteurs organiques. L'influence de l'ordre dans les cristaux de semiconducteurs organiques sur leurs propriétés électroniques sera donc déterminée théoriquement. Dans les études expérimentales, l'ordre n'est pas un paramètre contrôlable, mais une propriété à déterminer au même titre que les propriétés électroniques. Il est alors plus difficile de déterminer expérimentalement les impacts des propriétés structurales sur les propriétés électroniques. De plus, une étude théorique permet de



tester de nombreuses géométries difficiles à obtenir expérimentalement ou pour lesquelles aucune méthode de synthèse n'est présentement connue.

La première étape sera de construire le système de référence ainsi que le système type de semiconducteur organique de cellules photovoltaïques. Le système de référence est le polythiophène alors que le système représentatif des matériaux utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques est le cristal de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rrP3HT). La géométrie du système de référence est optimisée jusqu'à l'équilibre, c'est-à-dire jusqu'au minimum d'énergie, avant que les propriétés électroniques soient calculées. Pour ce qui est du cristal de rrP3HT, la géométrie est optimisée pour différentes configurations des chaînes et sous différentes contraintes afin d'obtenir les propriétés électroniques du système dans une large gamme de conditions. Cette étude exhaustive du cristal de rrP3HT sous contraintes est requise car le design et l'ingénierie des propriétés de ces matériaux est en partie effectuée par l'imposition de contraintes obtenues par différentes méthodes de dépôt ou de traitement de surface.

#### **0.4 Structure du mémoire**

Tout d'abord, une brève revue de littérature sur les cellules solaires organiques actuelles est effectuée. Ensuite, les différentes étapes du processus photovoltaïque dans les cellules organiques sont détaillées afin d'introduire quelques stratégies pour améliorer l'efficacité des cellules solaire organiques. Les propriétés des polymères  $\pi$ -conjugués typiques des cellules photovoltaïques organiques, soit le polythiophène et le rrP3HT, sont présentées.

Par la suite, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une méthode de calcul utilisée pour déterminer les propriétés structurales et électroniques de systèmes

condensés et moléculaires, est introduite. Les notions nécessaires aux calculs DFT, telles que les notions de pseudopotentiels, de fonctions de base ainsi que d'optimisation de géométrie, sont abordées. Les différents logiciels de calculs numériques DFT utilisés ainsi que les principaux paramètres à définir pour effectuer les calculs sont décrits.

Finalement, les principaux résultats obtenus pour le système composé d'une chaîne isolée de polythiophène et pour le système rrP3HT sont présentés et expliqués en détail. Les résultats de ces systèmes sont abordés en deux temps. Dans un premier temps les propriétés géométriques du système sont présentées, puis dans un second temps les propriétés électroniques sont décrites.

## CHAPITRE 1

### CELLULES SOLAIRES ORGANIQUES

Le présent chapitre fait part d'une brève revue de littérature sur les cellules solaires organiques, un sujet connexe au projet de recherche. Une introduction aux cellules solaires organiques est effectuée. Les propriétés des deux générations de cellules organiques sont données. Ensuite, les différentes étapes du processus photovoltaïque dans les cellules organiques sont détaillées. Par la suite, une brève revue de littérature sur les cellules photovoltaïques organiques en développement est faite. Finalement, les différentes stratégies pour améliorer les cellules solaires organiques sont abordées.

#### 1.1 Cellules solaires

Le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques, quelles soient faites de matériaux organiques ou inorganiques, est toujours similaire. Il faut tout d'abord générer des porteurs de charge dans la région active de la cellule suite à une exposition à la lumière. Par la suite, les porteurs de charge positifs et négatifs doivent être séparés, puis transporter jusqu'à leur électrode respective.

La génération de porteurs de charge peut se faire de trois façons différentes lors de l'absorption d'un photon. Dans les solides inorganiques cristallins, les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction génère les porteurs de charge alors que dans les solides inorganiques amorphes ou dopés, ceux-ci sont générés par les transitions entre des états localisés dans la bande interdite et la bande de valence ou de conduction. Enfin, pour ce qui est des solides organiques,

l'absorption de photons génère des excitons, excitations neutres, qui doivent par la suite être dissociés en porteurs de charge. La séparation et le transport des porteurs de charge sont dans tous les cas effectués grâce à un champ électrique introduit dans la région active par les électrodes.

### 1.1.1 Introduction aux cellules photovoltaïques organiques

Les nouvelles générations de cellules photovoltaïques organiques sont basées sur le principe de Graetzel. Selon ce principe, le processus d'absorption des photons est séparé des processus de conversion des photons absorbés en porteurs de charge. Les cellules solaires sont ainsi composées de deux matériaux, le premier permettant l'absorption des photons et le second récupérant les porteurs de charge suite à l'absorption. Il n'est donc pas nécessaire que le spectre d'absorption de ce second matériau transportant les charges soit adapté au spectre solaire.

Les dispositifs photovoltaïques organiques les plus prometteurs sont composés de donneurs d'électrons, polymères  $\pi$ -conjugués de type p, et d'accepteurs d'électrons, polymères  $\pi$ -conjugués de type n ou molécules qui ont une affinité électronique élevée telles que le  $C_{60}$ . Le polymère donneur d'électrons absorbe d'abord les photons et génère des excitons qui se dissocient aux interfaces entre le donneur et l'accepteur d'électrons. Suite au transfert d'électrons, les porteurs de charge positifs et négatifs sont transportés vers leur électrode respective.

De façon générale, le transport des trous dans le polymère donneur est décrit par la formation d'états polaroniques suivie par un régime de sauts de polarons entre les chaînes adjacentes. Le transport des électrons se fait de façon similaire à celui des trous lorsque l'accepteur est un polymère alors qu'il se fait par saut d'électrons entre les molécules lorsque l'accepteur est constitué de molécules comme le  $C_{60}$ .

### 1.1.2 Première génération de cellules solaires organiques

Les premiers dispositifs conçus et testés avaient une région active composée d'une hétérojonction bicouche du donneur et de l'accepteur d'électron, tel qu'illustré à la figure 1.1(a). La limitation de ces dispositifs provient du fait que la zone d'absorption des photons est beaucoup plus grande que la longueur de diffusion des excitons. En effet, afin d'absorber une grande portion des photons, l'épaisseur de la couche du donneur doit être suffisamment grande. Cependant, lorsque la génération de l'exciton se fait à plus d'une longueur de diffusion des excitons de l'interface donneur-accepteur, la probabilité est très faible que l'exciton se rende à celle-ci pour se dissocier avant qu'il ne se recombine. Dans cette configuration, uniquement la région dans la couche donneur proche de l'interface donneur-accepteur participe réellement au processus photovoltaïque. La solution à ce problème est de créer des interfaces donneur-accepteur dans tout le volume de la région active, c'est-à-dire de créer une hétérojonction volumique afin d'accroître le volume de la zone d'absorption effective.

### 1.1.3 Deuxième génération de cellules solaires organiques

La deuxième génération de cellules photovoltaïques organiques utilise donc une hétérojonction volumique. De façon générale, ces hétérojonctions sont formées à partir d'une solution du mélange donneur-accepteur déposée par la méthode de la tournette sur une électrode. Pour les cellules plus performantes, une couche bloquant les électrons, généralement du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrène sulfonate (PEDOT : PSS), un mélange de deux ionomères, est déposée sur l'électrode transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO) par méthode de la tournette afin d'arrêter la diffusion des électrons vers cette électrode [13]. Ces cellules sont par la suite soumises à un recuit afin d'atteindre une efficacité de conversion d'énergie autour

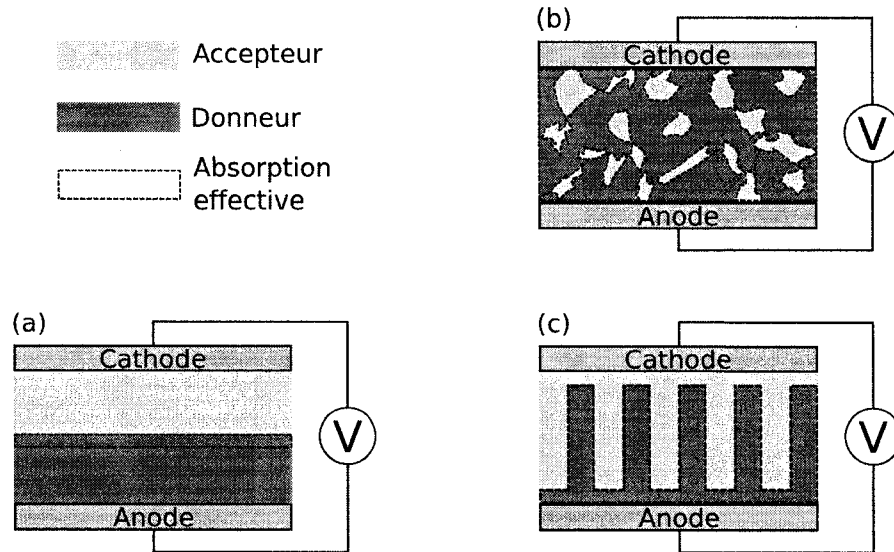


FIG. 1.1 Schéma des différentes configurations possibles de cellules photovoltaïques organiques. (a) Hétérojonction bicouche. (b) Hétérojonction volumique désordonnée. (c) Hétérojonction volumique ordonnée.

de 5% [14].

La fabrication des cellules solaires organiques par la méthode de la tournette permet d'obtenir une efficacité de dissociation des excitons presque parfaite puisque ceux-ci sont générés proches des interfaces. Cependant, cette technique de déposition donne lieu à un système désordonné, tel qu'illustré à la figure 1.1(b). Ce désordre dans le système réduit la mobilité des porteurs de charge suite à la dissociation des excitons. La réduction de la mobilité a pour effet de diminuer l'efficacité globale des dispositifs photovoltaïques. La troisième génération de cellules photovoltaïques organiques tentera donc d'organiser l'hétérojonction volumique, tel qu'illustré à la figure 1.1(c), afin d'améliorer le transport des porteurs de charge.

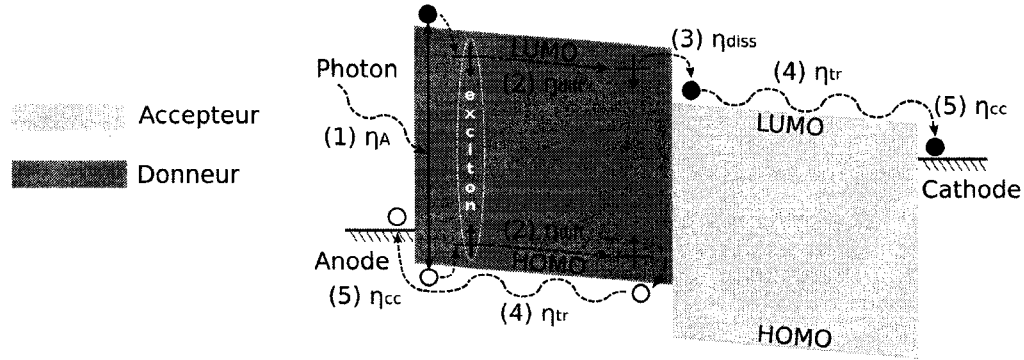


FIG. 1.2 Diagramme des niveaux d'énergie d'une hétérojonction d'un dispositif photovoltaïque organique. Le processus photovoltaïque est détaillé en terme d'efficacité des différentes étapes : (1) Absorption ( $\eta_A$ ) et génération d'un exciton dans le donneur ; (2) Diffusion des excitons dans le donneur ( $\eta_{diff}$ ) ; (3) Dissociation des excitons aux interfaces donneur-accepteur ( $\eta_{diss}$ ) ; (4) Transport des charges libres ( $\eta_{tr}$ ) ; (5) Collecte des charges aux électrodes ( $\eta_{CC}$ ).

## 1.2 Étapes du processus photovoltaïque organique

Les différentes étapes du processus photovoltaïque organiques sont illustrées à la figure 1.2 à partir d'un schéma de la structure de bande d'une cellule solaire organique. Il est à noter que ce schéma s'applique autant aux hétérojonctions bicouches qu'aux hétérojonctions volumiques. Dans le cas des hétérojonctions volumiques, le schéma représente chaque interface du mélange donneur-accepteur. De plus, le schéma du transport des porteurs de charge libres demeure valable, car ceux-ci se déplacent uniquement dans leur sous-réseau respectif. Cependant, ce schéma ne représente pas le caractère percolatif du transport dans les hétérojonctions volumiques.

Les étapes illustrées à la figure 1.2 sont les suivantes. Premièrement, un photon est absorbé par le donneur d'électrons, ce qui génère automatiquement un exciton. L'efficacité  $\eta_A$  de l'absorption dépend du coefficient d'absorption et de l'épaisseur du donneur d'électrons.

Deuxièmement, il y a diffusion des excitons dans le donneur tant qu'il n'y a pas

de recombinaison. L'efficacité  $\eta_{diff}$  de cette étape dépend de la distance moyenne entre la région d'absorption et les interfaces donneur-accepteur par rapport à la longueur de diffusion des excitons, influencée par la morphologie et le type de donneur. Dans le cas des hétérojonctions bicouches,  $\eta_{diff}$  est très faible puisque la longueur de diffusion des excitons est de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à la distance moyenne que ceux-ci doivent parcourir pour rencontrer une interface. Dans le cas des hétérojonctions volumiques, puisque ces deux distances sont du même ordre de grandeur,  $\eta_{diff}$  est proche de 100%.

Troisièmement, une fois à l'interface donneur-accepteur, l'exciton se dissocie par le transfert d'un électron du donneur vers l'accepteur. Plusieurs études expérimentales ont montré que pour des systèmes composés d'un polymère  $\pi$ -conjugué comme donneur et de  $C_{60}$  comme accepteur, l'efficacité  $\eta_{diss}$  de cette étape est d'environ 100% [5].

Quatrièmement, les porteurs de charge libres sont transportés dans leur sous-réseau respectif par dérive-diffusion jusqu'aux électrodes avec une efficacité  $\eta_{tr}$ . Une efficacité de transport de 100% serait atteinte si tous les porteurs de charge se rendaient aux électrodes. Cependant, cette efficacité est limitée par les recombinaisons des porteurs libres lors de leur parcours à travers leur sous-réseau.

Cinquièmement, les charges sont collectées aux électrodes avec une efficacité  $\eta_{CC}$ . La principale condition pour que les charges soient collectées est que l'énergie de Fermi de la cathode soit inférieure à l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) de l'accepteur et que l'énergie de Fermi de l'anode soit supérieure à l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) du donneur.

L'efficacité totale du processus photovoltaïque, connue sous le nom d'efficacité



quantique externe (EQE), est donnée par :

$$EQE = \eta_A \times \eta_{diff} \times \eta_{diss} \times \eta_{tr} \times \eta_{CC} \quad (1.1)$$

### 1.3 Cellules photovoltaïques organiques expérimentales

Les cellules photovoltaïques les plus efficaces sont présentement celles utilisant une hétérojonction volumique composée d'un donneur et d'un accepteur d'électrons. Le choix de la paire donneur-accepteur doit respecter plusieurs critères afin de mener à une bonne efficacité de conversion d'énergie.

Les tailles des domaines du donneur et de l'accepteur d'électrons dans l'hétérojonction volumique doivent être petites par rapport à la longueur de diffusion des excitons afin que l'efficacité de dissociation de ceux-ci soit élevée. Généralement, cela signifie que le mélange de l'accepteur dans le donneur doit se faire à une échelle  $< 10\text{nm}$ . De plus, la morphologie de la région active doit permettre le transport des porteurs de charge libres dans les deux phases afin que ces porteurs puissent atteindre les électrodes. La paire donneur-accepteur doit posséder une différence de potentiel suffisante aux interfaces pour assurer la dissociation des excitons. La vitesse du transport des charges libres doit aussi être plus rapide que la vitesse de rétro-transfert en exciton afin que le champ interne du dispositif puisse séparer les porteurs libres. Il est à noter qu'une géométrie trop repliée ou désordonnée réduit la probabilité de séparer les porteurs libres. Finalement, les mobilités des électrons et des trous doivent être similaires afin d'éviter l'accumulation d'une charge d'espace qui nuit à l'extraction des porteurs de charge.

La figure 1.3, tirée de la référence [4], illustre les efficacités rapportées de différentes cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique en fonction de l'année

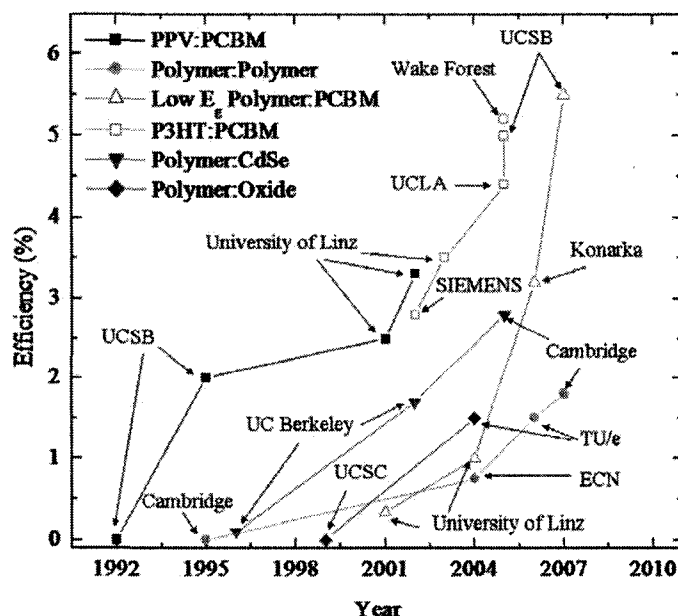


FIG. 1.3 Efficacités de différentes cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique en fonction de l'année [4].

de fabrication. Il est possible d'y remarquer que les dispositifs les plus efficaces et ayant connu la plus grande amélioration au cours des quelques dernières années utilisent du PCBM, un dérivé du  $C_{60}$ , comme accepteur d'électrons.

Les dérivés du PPV ont été les premiers matériaux à être utilisés comme donneurs d'électrons avec le PCBM. Ceci est dû à l'observation, en 1992, du transfert d'électrons photo-induits du MEH-PPV vers le  $C_{60}$ , laissant entrevoir l'utilité de ce mélange pour des applications photovoltaïques [15]. Par la suite, le  $C_{60}$  fut vite remplacé par du PCBM afin de régler les problèmes liés à la solubilité du  $C_{60}$  dans les solvants organiques. L'étude des hétérojonctions volumiques formées PPV:PCBM permit aux cellules photovoltaïques d'atteindre rapidement une efficacité de conversion d'énergie dépassant les 2% [16]. Le choix approprié du solvant, influençant le degré de ségrégation de phase, a permis par la suite d'augmenter légèrement cette efficacité. Le PCBM étant deux fois plus soluble dans le chlorobenzène que dans le toluène, l'utilisation du chlorobenzène comme solvant lors du dépôt du mélange

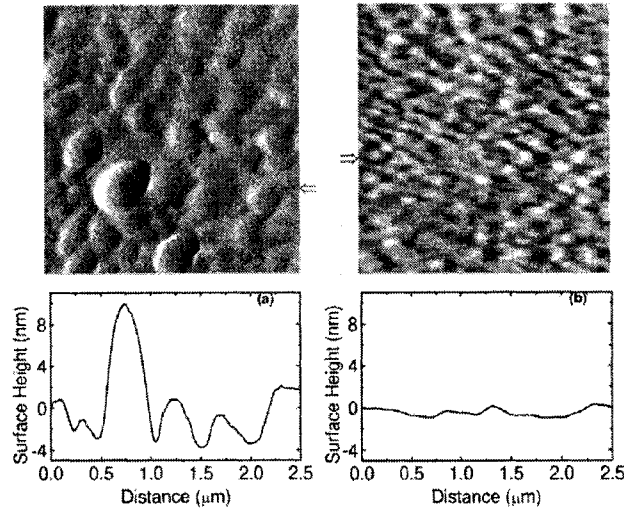


FIG. 1.4 Images AFM de la morphologie du mélange MDMO-PPV :PCBM dans la proportion 1 :4. L'épaisseur des couches déposées par la méthode de la tournette est d'environ 100nm. Gauche : Toluène utilisé comme solvant. Droite : Chlorobenzène utilisé comme solvant [17].

PPV:PCBM par la méthode de la tournette permet de réduire la ségrégation de phase et ainsi augmenter l'efficacité du dispositif jusqu'à 2,5% [17]. L'influence du solvant sur la morphologie de l'hétérojonction est clairement visible à la figure 1.4.

Cependant, l'efficacité d'une cellule composé d'une hétérojonction PPV:PCBM est limitée par la différence d'un ordre de grandeur entre la mobilité des trous et celle des électrons. La mobilité des trous dans le PPV étant inférieure à celle des électrons dans le PCBM, ceux-ci s'accumulent dans la couche active créant ainsi un champ électrique s'opposant au champ électrique induit par les électrodes et donnent lieu au phénomène de photocourant limité par la charge d'espace [4].

Afin de remédier à ce problème et d'augmenter l'efficacité des cellules solaires, les différents dérivés du PPV sont maintenant remplacés par le rrP3HT. Le rrP3HT possède une mobilité allant jusqu'à  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , une des mobilités les plus élevées des polymères  $\pi$ -conjugués [10]. La haute mobilité des trous dans le rrP3HT est

due à la nature semi-cristalline des films de rrP3HT déposés par la méthode de la tournette. La cristallisation est en partie due à la régiorégularité du polymère, c'est-à-dire au positionnement uniforme des chaînes latérales d'alkyles sur les chaînes principales. L'utilisation d'un solvant à faible taux d'évaporation permet de réduire la vitesse de séchage de la couche active, ce qui améliore l'auto-organisation du rrP3HT en domaines microcristallin et augmente du même coup la mobilité des trous. Un recuit de la couche active permet aussi d'augmenter la mobilité des trous en améliorant la cristallisation et la morphologie du rrP3HT. De plus, le recuit de la couche active formée d'un mélange rrP3HT:PCBM augmente l'efficacité des cellules d'une seconde façon : le spectre d'absorption du rrP3HT subit un décalage vers le rouge suite au recuit, ce qui améliore son recouvrement avec le spectre d'émission solaire [18]. L'optimisation de tous les paramètres de fabrication permet aux plus récent dispositifs photovoltaïques d'utiliser une couche active allant jusqu'à 200 nm d'épaisseur sans que le phénomène de photocourant limité par la charge d'espace n'apparaisse. Ces dispositifs possèdent des efficacités de conversion d'énergie autour de 5% [4].

Il est important de mentionner qu'en plus de la faible efficacité des cellules photovoltaïques organiques actuelles, leur stabilité est aussi problématique. En effet, l'efficacité des cellules organiques décroît rapidement lorsqu'elles sont en contact avec l'oxygène. L'oxygène diffuse à travers les électrodes et oxyde le mélange donneur-accepteur, réduisant ainsi l'efficacité du transport de charges. De plus, ce phénomène d'oxydation est considérablement accéléré lorsque les cellules sont sous illumination [19]. L'encapsulation des cellules solaires est donc importante et plusieurs compagnies ont déjà rapporté des stabilités allant jusqu'à  $10^4$  heures d'utilisation avec une encapsulation en verre [13]. Cependant, afin de conserver les avantages associés aux polymères, tels que le faible coût de fabrication et la flexibilité, le développement d'encapsulations à base de polymères aussi efficaces que

celle à base de verre est nécessaire.

#### 1.4 Stratégies pour le futur des cellules solaires organiques

L'équation 1.1 illustre bien qu'il est possible d'attaquer le problème de l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques en plusieurs temps en tentant d'améliorer indépendamment l'efficacité de chacune des étapes du processus. Il est d'abord possible d'augmenter  $\eta_{CC}$  par le choix des électrodes afin d'obtenir de meilleurs contacts ohmiques. Le choix approprié du donneur influence le coefficient d'absorption et donc l'efficacité d'absorption du spectre solaire. De plus, en associant le bon accepteur au donneur, l'efficacité de dissociation des excitons peut atteindre presque 100%. La paire donneur-accepteur doit aussi être choisie afin que la tension en circuit ouvert du dispositif demeure la plus élevée possible. Pour se faire, la différence d'énergie entre les niveaux HOMO du donneur et de l'accepteur, ainsi que celle entre les niveaux LUMO, doit être suffisamment faible sans toutefois diminuer l'efficacité de dissociation des excitons. Il est aussi possible de modifier la morphologie et l'ordre du réseau donneur-accepteur afin d'améliorer l'efficacité de diffusion des excitons jusqu'aux interfaces donneur-accepteur. En effet, une région active inhomogène contenant des agrégats possède moins d'interfaces qu'une région active homogène, ce qui entraîne une diminution de  $\eta_{diff}$ .

L'impact le plus important d'homogénéiser et d'ordonner la région active est d'augmenter la mobilité des porteurs de charge. En effet, l'homogénéité réduit l'importance des barrières de potentiel au processus de sauts des porteurs de charge entre les agrégats. De plus, l'ordre dans le réseau augmente les interactions entre les chaînes du polymère  $\pi$ -conjugué, ce qui augmente la mobilité des porteurs de charge positifs [10]. Il est donc possible d'optimiser la géométrie et la configuration de la région active pour augmenter la mobilité des porteurs de charge. Cette

augmentation de la mobilité mène à une augmentation de l'efficacité de la cellule solaire [5, 20].

L'épaisseur de la couche active met en compétition l'efficacité d'absorption des photons à l'efficacité de transport des porteurs de charge. En effet, une augmentation de l'épaisseur de la couche active permet l'absorption d'un plus grand nombre de photons ( $\eta_A \nearrow$ ), mais réduit le nombre de porteurs de charge se rendant aux électrodes ( $\eta_{tr} \searrow$ ). L'épaisseur de la couche active a donc une influence directe sur la valeur du courant traversant l'hétérojonction. Pour une certaine mobilité des porteurs de charge, il existe une certaine épaisseur de la couche active maximisant le terme ( $\eta_{tr} \times \eta_A$ ) compris dans l'équation 1.1 donnant l'efficacité quantique externe d'un dispositif. Expérimentalement, ce maximum est visible sur un graphique du courant de court-circuit du dispositif photovoltaïque en fonction de l'épaisseur de la région active. La figure 1.5, tirée de [20], illustre le courant de court-circuit d'un dispositif photovoltaïque en fonction de l'épaisseur de la région active.

Une augmentation de la mobilité des porteurs de charge permet de déplacer la position du maximum du terme ( $\eta_{tr} \times \eta_A$ ) vers les plus grandes épaisseurs de la couche active et du même coup augmenter la valeur de ce maximum. En effet, cette augmentation de la mobilité permet aux porteurs de charge de se déplacer sur une plus grande distance avant de se recombiner [20]. La figure 1.5 illustre le déplacement du maximum du courant de court-circuit avec la variation de la mobilité des porteurs de charge dans le polymère  $\pi$ -conjugué.

Le processus photovoltaïque dans les matériaux organiques se déroule en plusieurs étapes dont il est possible d'améliorer l'efficacité afin de rehausser l'efficacité globale des dispositifs pour les rendre commercialement viables. L'augmentation de la mobilité des porteurs de charges par l'optimisation de la géométrie et de la configuration du mélange donneur-accepteur est une approche prometteuse [4, 5, 21].

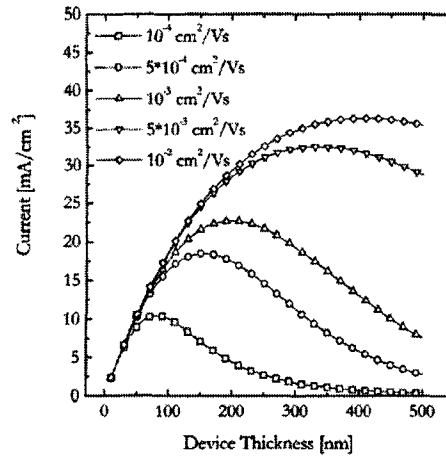


FIG. 1.5  $I_{cc}$  calculé numériquement en fonction de l'épaisseur du dispositif pour différentes mobilités des trous dans le polymère  $\pi$ -conjugué [20].

La géométrie et la configuration de la région active des cellules photovoltaïques organiques expérimentales actuelles sont principalement manipulées à l'aide de recuits des dispositifs [22, 23]. Les relations liants la géométrie et la configuration du mélange donneur-accepteur ne sont pas encore bien identifiées. Une étude approfondie de la structure électronique d'un polymère utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques est donc la première étape à franchir pour cette approche.

## CHAPITRE 2

### SEMICONDUCTEURS ORGANIQUES

Le présent chapitre fait une brève revue de littérature sur les différents polymères  $\pi$ -conjugués étudiés, soit le polythiophène et le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier. Le rrP3HT est présentement le polymère  $\pi$ -conjugué le plus utilisé expérimentalement et c'est pourquoi une étude théorique de sa structure géométrique et électronique est effectuée. Les études théoriques sur le rrP3HT ayant été jusqu'à présent largement délaissées vu leur complexité, la revue de littérature sur ce polymère est principalement basée sur des résultats d'études expérimentales.

Tout d'abord, une brève revue de littérature est faite sur le polythiophène, un polymère de la même famille que le rrP3HT. La comparaison des propriétés structurales et électroniques de la littérature avec celles obtenues dans ce projet de recherche par des calculs théoriques permet de s'assurer de l'exactitude de la méthode qui est utilisée pour étudier le rrP3HT.

#### 2.1 Polythiophène

Le polythiophène est un polymère  $\pi$ -conjugué étudié expérimentalement et théoriquement depuis trois décennies. La figure 2.1 schématise la structure de ce polymère. La numérotation des atomes sur cette figure sert de référence pour les tableaux 2.1 et 2.2 où les longueurs et les angles des différentes liaisons dans le polythiophène sont donnés.

Les valeurs des tableaux 2.1 et 2.2 liées à l'étude théorique menée par Asaduzzaman



*et al.* [24] sont calculées de la façon suivante. La structure d'un oligothiophène contenant cinq monomères de thiophène est optimisée par la méthode semi-empirique AM1. La géométrie du polythiophène est par la suite considérée comme une reproduction infinie de l'anneau central de thiophène de l'oligothiophène optimisé. Pour ce qui est de l'étude théorique menée par Brocks [25], les valeurs des tableaux 2.1 et 2.2 sont obtenues par l'optimisation directe de la géométrie du polythiophène par calculs DFT.

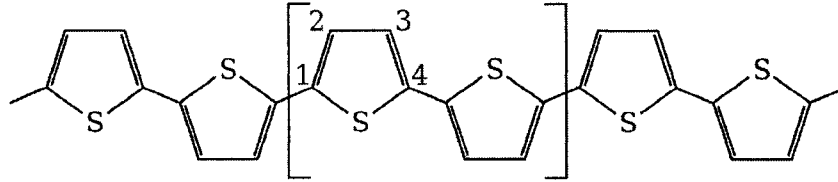


FIG. 2.1 Structure du polythiophène.

TAB. 2.1 Longueurs des liaisons dans le polythiophène.

	Longueurs des liaisons (Å)							
	C <sup>1</sup> -S	C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> -H	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	C <sup>3</sup> -H	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>4</sup> -S	C <sup>4</sup> -C <sup>1'</sup>
Réf. [24]	1,682	1,391	1,093	1,420	1,093	1,391	1,682	1,424
Réf. [25]	1,729	1,377	–	1,407	–	1,377	1,729	1,448

TAB. 2.2 Angles des liaisons dans le polythiophène.

	Angles des liaisons (degrés)					
	C <sup>1</sup> -S-C <sup>4</sup>	S-C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -S	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>1'</sup>
Réf. [24]	94,1	110,9	112,0	112,0	110,9	126,3
Réf. [25]	92,2	111,5	112,5	112,5	111,5	–

Par la suite, la structure de bande du polythiophène à géométrie optimisée est calculée par DFT dans ces deux études. La structure de bande obtenue par Asaduzaman *et al.* [24] ainsi que celle obtenue par Brocks [25] sont représentées à la

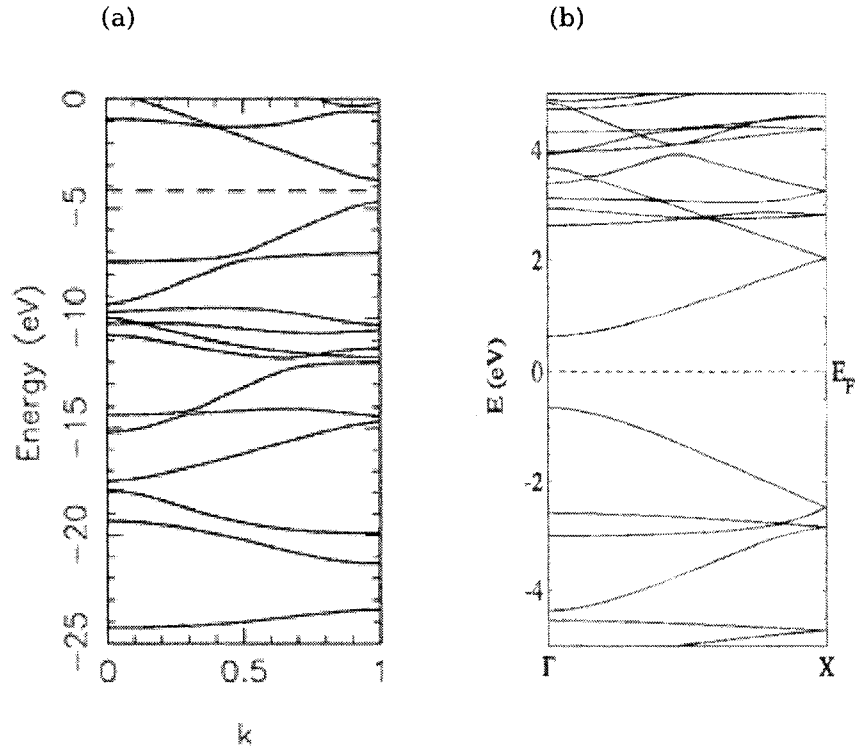


FIG. 2.2 Structure de bande du polythiophène déterminée par (a) Asaduzzaman *et al.* [24] et (b) Brocks [25].

figure 2.2. Sur cette figure, les lignes pointillées représentent le niveau de Fermi. Le tableau 2.3 présente la dispersion des bandes HOMO et LUMO ainsi que la largeur de la bande interdite mesurées sur les structures de bande.

À la figure 2.2(b), les bandes sont doublement dégénérées au point X à cause de la symétrie de type *screw axis* (symétrie  $2_1$ ) liant deux monomères consécutifs de la chaîne. Il est possible de « déplier » les bandes à l'aide de cette symétrie. Il suffit de tracer un graphique de structure de bande dans la direction  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  en plaçant à un  $\Gamma$  les fonctions d'onde symétriques par rapport à la symétrie *screw axis* et à l'autre  $\Gamma$  les fonctions d'onde anti-symétriques. En effectuant cet exercice, la structure de bande de la figure 2.2(b) devient presque identique à celle de la figure 2.2(a).

TAB. 2.3 Dispersion des bandes HOMO et LUMO et largeur de la bande interdite du polythiophène.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Bande interdite (eV)
Réf. [24]	2,79	3,34	1,02
Réf. [25]	2,34	3,07	1,29

Finalement, l'étude d'Asaduzzaman *et al.* [24] détermine aussi les fonctions d'onde du polythiophène par DFT. La figure 2.3 présente la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Cette figure permet de bien positionner dans l'espace réel les orbitales frontières.

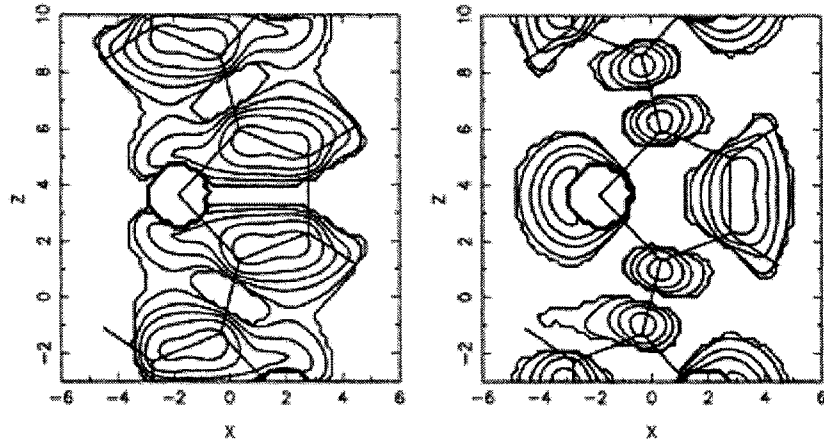


FIG. 2.3 Isolignes de la norme au carré des orbitales frontières du polythiophène [24]. Le graphique de gauche présente la HOMO alors que le graphique de droite présente la LUMO. Les valeurs des isolignes exprimées en unités atomiques sont les suivantes : 0.1, 0.08, 0.06, 0.04, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002 et 0.001. Les distances sont aussi exprimées en unités atomiques.

## 2.2 Poly(3-hexylthiophène)

Le rrP3HT est constitué de monomères d'hexylthiophène. La structure du rrP3HT est illustrée à la figure 2.4. Le rrP3HT est un polymère  $\pi$ -conjugué vu l'alternance

des liaisons simples et doubles le long de la chaîne principale.

De façon générale, le rrP3HT est déposé en solution sur un substrat et s'auto-assemble en structure lamellaire pour former des domaines microcristallins. Les chaînes principales des polymères s'empilent et les chaînes latérales d'alkyles servent d'espaceurs. Les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  illustrés à la figure 2.4 sont utilisés pour désigner respectivement, la direction des chaînes latérales d'alkyles, la direction de l'empilement des orbitales  $\pi$  et la direction de la chaîne principale  $\pi$ -conjugué. L'orientation et la dimension de ces domaines dépendent entre autre du solvant utilisé, de la température du dépôt, du degré de régiorégularité et de la masse moléculaire des chaînes du polymère.

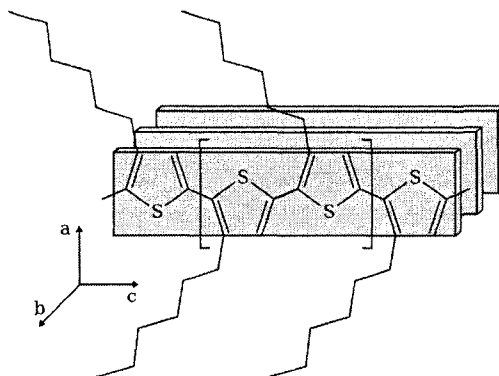


FIG. 2.4 Schéma de la structure du rrP3HT. Les axes  $a$ ,  $b$  et  $c$  désignent respectivement la direction des chaînes latérales d'alkyles, la direction de l'empilement des orbitales  $\pi$  et la direction de la chaîne  $\pi$ -conjugué.

Les premières caractérisations de la structure d'un cristal de rrP3HT ont été effectuées par des études de diffraction des rayons X. L'étude menée par Prosa *et al.* [26] est effectuée sur des couches de rrP3HT déposées en solution sur du verre et étirées suite à l'évaporation du solvant. L'étirement des couches permet l'alignement des chaînes du polymère et la formation d'un cristal. La structure établie initialement par Prosa *et al.* [26] est illustrée à la figure 2.5. Les dimensions de la cellule de base orthorhombique de cette structure sont données dans le tableau 2.4.

TAB. 2.4 Paramètres de la cellule de base d'un cristal de rrP3HT.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (degrés)	$\beta$ (degrés)	$\gamma$ (degrés)
Réf. [26, 27]	16.80*	7.66	7.70	90.0	90.0	90.0
Réf. [28]	16.63	7.75	7.77	90.0	90.0	90.0
Réf. [29]	16.00	7.80	7.80	90.0	90.0	93.5

\* Cette valeur correspond à la moitié de celle donnée dans [26] cependant, celle-ci correspond au deuxième modèle proposé dans [27].

La valeur de  $\phi_R$  illustrée à la figure 2.5 est de  $5^\circ$ . La structure présentée à la figure 2.5 a par la suite été révisée [27] et la dimension de la cellule dans la direction  $a$  a été reduite de moitié.

L'équipe de Tashiro *et al.* [28], en étudiant des systèmes de rrP3HT fabriqués de façon similaire à ceux étudiés par Prosa *et al.* [26, 27], ont aussi observé par diffraction des rayons X une cellule orthorhombique. Les dimensions de celle-ci sont données dans le tableau 2.4. L'équipe de Tashiro *et al.* propose deux modèles d'empilement des chaînes de rrP3HT permettant d'accomoder la longueur des chaînes latérale d'alkyles à la dimension  $a$  de la cellule orthorhombique. Les deux modèles, représentés à la figure 2.6 [28], sont la structure interdigitée et la structure inclinée. Le second modèle proposé par Tashiro *et al.* correspond essentiellement au modèle de Prosa *et al.* [27].

De façon plus récente, des couches hautement orientées ont été étudiées par M. Brinkmann et P. Rannou [29] à l'aide de diffraction d'électrons d'une région sélectionnée (*Selected Area Electron Diffraction*, SAED). Les couches de rrP3HT hautement orientées sont obtenues par l'utilisation d'un solvant cristallisable. Les mesures SAED permettent l'étude d'un seul domaine cristallin à la fois, menant ainsi à des clichés de diffraction plus clairs. Cette étude conclue que la cellule de base d'un cristal de rrP3HT est vraisemblablement légèrement monoclinique, sans

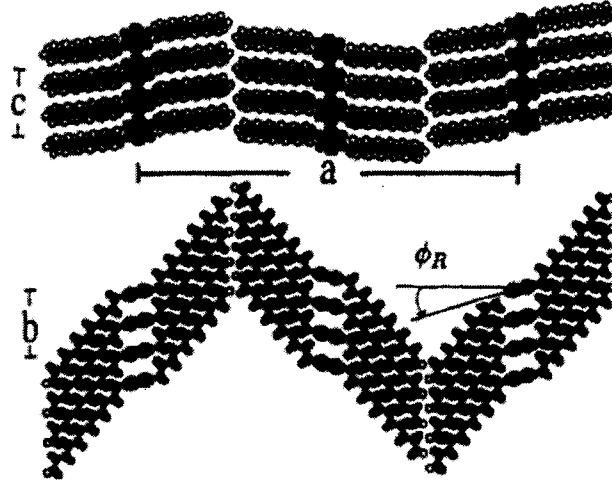


FIG. 2.5 Structure initialement proposée par Prosa *et al.* [26] pour un cristal de rrP3HT.

toutefois pouvoir exclure la possibilité qu'elle soit triclinique. Les paramètres de la cellule monoclinique sont donnés dans le tableau 2.4.

Les propriétés de la structure électronique de cristaux de rrP3HT sont principalement déduites à partir de l'étude de transistors à effet de champ. Il est possible d'obtenir une idée de la structure électronique en considérant la mobilité des porteurs de charge dans différentes conditions. Les méthodes de fabrication des dispositifs permettent de varier les conditions de transport en contrôlant la taille et l'orientation des domaines microcristallins. La mobilité des porteurs de charge dans la région active des transistors est ensuite obtenue indirectement à partir de mesures électriques de leurs courbes caractéristiques.

À l'aide de ce type de modification des conditions de transport, l'étude de Sirringhaus *et al* [10] a permis de mettre en évidence l'importance du recouvrement des orbitales dans la direction de l'empilement  $\pi$ . Selon les conditions de dépôt, les chaînes de rrP3HT peuvent prendre les orientations illustrées à la figure 2.7. La

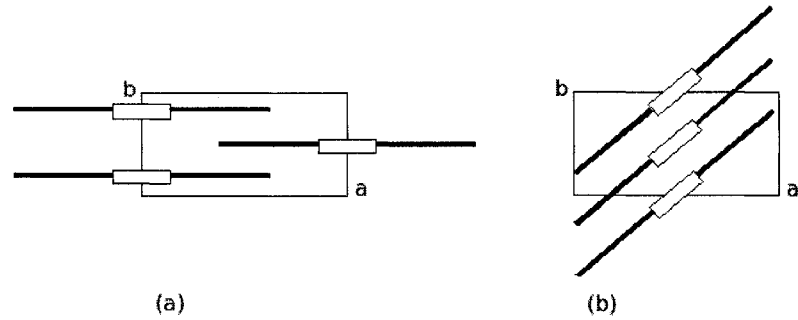


FIG. 2.6 Structures proposées par Tashiro *et al.* pour le cristal de rrP3HT. (a) Modèle interdigité. (b) Modèle incliné.

mobilité des porteurs de charge est d'environ trois ordres de grandeur supérieure lorsque la direction de l'empilement  $\pi$  (voir figure 2.7 (b)) plutôt que la direction des chaînes latérales d'alkyles est dans le plan de transport (voir figure 2.7 (a)). Cette observation illustre bien l'apparition du transport bi-dimensionnel lorsque l'axe  $b$  du cristal est dans le plan de transport en plus de l'axe  $c$ . Il est alors possible de déduire qu'il existe une relativement forte interaction  $\pi$ - $\pi$  qui permet la délocalisation des fonctions d'onde dans la direction  $b$  du cristal. Cependant, la nature percolative du transport dans ces couches minces polycristallines complexifie l'interprétation de la mobilité. L'importance relative de la structure cristalline, des joints de grain ou de l'orientation des domaines cristallins est complexe à établir [11].

L'importance du recouvrement  $\pi$ - $\pi$  pour le transport de charges dans les systèmes moléculaires a aussi été démontrée par Kushmerick *et al.* [30] à l'aide d'une étude expérimentale de jonctions moléculaires. La conductivité d'une molécule  $\pi$ -conjugué contenant deux unités reliées par un couplage  $\pi$ - $\pi$  est comparée à celle d'une autre molécule  $\pi$ -conjugué à l'aide de caractérisations  $I$ - $V$  de jonctions moléculaires. Cette étude conclut que la conductivité de ces deux molécules de longueur similaire et se liant de façon identique aux électrodes d'or est environ la même. Le recouvrement des orbitales  $\pi$  est donc important à considérer afin de promouvoir

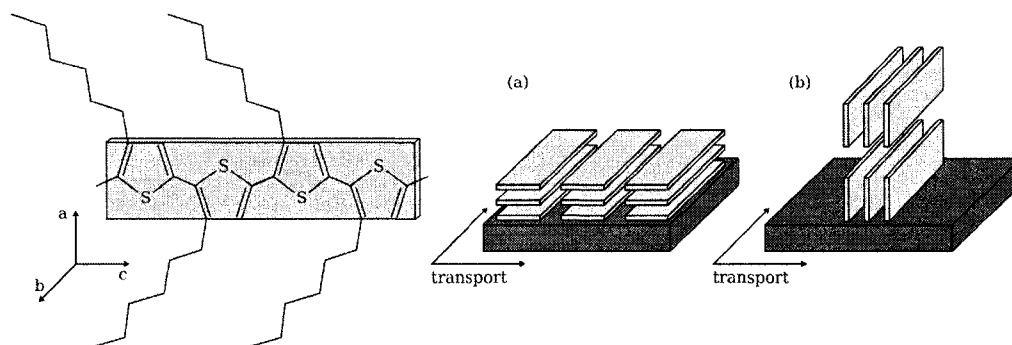


FIG. 2.7 Schéma de l'empilement des chaînes de rrP3HT dans des transistors à effet de champ [10]. (a) Axes  $a$  et  $c$  dans le plan de transport du transistor. (b) Axes  $b$  et  $c$  dans le plan de transport du transistor

le transport de charges dans les systèmes  $\pi$ -conjugués. L'importance du recouvrement des orbitales  $\pi$  a aussi été démontrée par Rochefort *et al.* [31] à l'aide d'une étude théorique sur le transport intermoléculaire via les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$ . En effet, le rapprochement de molécules de 4,4'-biphényldithiol cause une augmentation marquée de la dispersion des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  et engendre la délocalisation des orbitales associées à ces bandes, ce qui permet un transport par bande.



## CHAPITRE 3

### THÉORIE DES CALCULS DFT

Ce chapitre présente une introduction à la théorie reliée aux calculs numériques effectués pour déterminer les propriétés géométriques et électroniques de systèmes condensés qui sont considérés dans ce projet. Tout d'abord, une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est effectuée. Cette théorie permet de reformuler le problème à plusieurs corps corrélés en un système d'équations se résolvant itérativement. Ensuite, la notion de pseudopotentiels est introduite. Les pseudopotentiels remplacent les forts potentiels de Coulomb des électrons de coeur, ce qui simplifie les calculs. Par la suite, une description des fonctions de base utilisées pour construire les fonctions d'onde moléculaires du système est faite. Finalement, l'optimisation de la géométrie de systèmes condensés est abordée.

#### 3.1 Introduction à la DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée afin de permettre la résolution d'Hamiltoniens décrivant des systèmes à plusieurs corps corrélés. L'efficacité de la DFT est telle que cette méthode est devenue l'une des principales approches pour déterminer les structures électroniques de systèmes condensés, atomiques et moléculaires.

Un système condensé ou une molécule est un système à N-corps composé d'électrons et de noyaux interagissants. Afin de déterminer les propriétés d'un tel système, il est nécessaire de résoudre l'Hamiltonien donné à l'équation 3.1.

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{\hat{V}_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}_{int}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{II}} \quad (3.1) \\
&= \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II}
\end{aligned}$$

Le premier terme de l'équation 3.1 correspond à l'énergie cinétique des électrons. Le second terme correspond au potentiel des noyaux agissant sur les électrons alors que le troisième terme correspond au potentiel d'interaction électron-électron. Finalement, le dernier terme de l'équation 3.1 correspond à l'énergie d'interaction entre les noyaux. Aucun terme d'énergie cinétique des noyaux n'apparaît dans l'équation 3.1, car selon l'approximation de Born-Oppenheimer les noyaux sont considérés fixes.

### 3.1.1 Formulation de Hohenberg et Kohn

La formulation de la DFT provient de l'article de P. Hohenberg et W. Kohn écrit en 1964 [32] dans lequel ils formulent la DFT comme une théorie exacte pour les systèmes à N-corps interagissants dans un certain potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Les systèmes condensés et les molécules font partie des problèmes pouvant être traités par la DFT. Dans ce cas particulier, le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est causé par le potentiel de Coulomb dû aux noyaux fixes, tel qu'indiqué à l'équation 3.1.

Il est important de distinguer les termes  $\hat{V}_{ext}$  et  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Le terme  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est le potentiel coulombien des noyaux défini dans tout l'espace alors que le terme  $\hat{V}_{ext}$  est un opérateur, lequel appliqué à une fonction d'onde du système donne l'énergie potentielle coulombienne totale considérant tous les électrons dans le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .

Dans le cas d'un système atomique représenté par l'Hamiltonien de l'équation 3.1, la relation entre  $\hat{V}_{ext}$  et  $V_{ext}(\mathbf{r})$  est la suivante :

$$\hat{V}_{ext} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = \sum_i \left( \underbrace{\sum_I \frac{-Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{V_{ext}(\mathbf{r}_i)} \right) = \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (3.2)$$

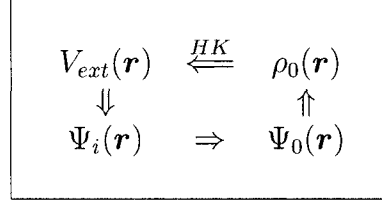
La DFT est basée sur deux théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn qui ont par la suite été généralisés par Levy [33] et Lieb [34]. Les théorèmes, illustrés par le schéma du tableau 3.1, sont les suivants :

**Théorème 1 :** Pour un système de particules interagissant dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et pour lequel l'état fondamental n'est pas dégénéré, le potentiel est déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

**Théorème 2 :** Une fonctionnelle universelle de l'énergie  $E[\rho]$  peut être formulée en terme de  $\rho(\mathbf{r})$  pour n'importe quel potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Pour un certain potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , l'énergie exacte du niveau fondamental est le minimum global de la fonctionnelle  $E[\rho]$  et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  qui minimise cette fonctionnelle est la densité électronique exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$ .

L'importance du premier théorème de Hohenberg-Kohn peut être vue de la façon suivante. Dans un système à  $N$  électrons, ce théorème permet de faire passer la fonctionnelle de l'énergie du système d'une dépendance à des fonctions de  $3N$  variables spatiales à une dépendance à des fonctions de seulement 3 variables spatiales. Cependant, malgré cette simplification, le théorème ne fournit aucune façon de résoudre le problème d'un système à N-corps interagissant dans un potentiel externe. Le théorème ne fait que stipuler que la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  permet de

TAB. 3.1 Schéma des théorèmes de Hohenberg-Kohn. Les flèches courtes indiquent le cycle habituel de résolution de l'équation de Schrödinger où le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$  permet de déterminer tous les états du système  $\Psi_i(\mathbf{r})$  qui permettent à leur tour de déterminer les densités électroniques  $\rho(\mathbf{r})$ . La longue flèche vient compléter le cycle par le théorème de Hohenberg-Kohn.



déterminer, à une constante près, le potentiel  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Pour les systèmes condensés et les molécules, le théorème signifie que  $\rho(\mathbf{r})$  permet de déterminer les positions et les types de noyaux présents dans le système. Le problème initial de  $N$  électrons interagissant dans un potentiel demeure donc présent.

Le second théorème permet de dire qu'il est possible de reformuler l'équation de l'énergie totale (équation 3.3), qui dépend directement des fonctions d'onde du système, en une fonctionnelle de l'énergie dépendant uniquement de  $\rho(\mathbf{r})$  (équation 3.4). Le deuxième terme de droite de l'équation 3.4 correspond à l'énergie d'interaction électron-électron.

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \underbrace{\int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})}_{\langle \hat{V}_{ext} \rangle} + E_{II} \quad (3.3)$$

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{II} \quad (3.4)$$

Il est aussi important de noter que la DFT ne fournit pas de méthode pour déterminer les propriétés d'un système directement à partir de la densité élec-

tronique. En effet, malgré que théoriquement la densité électronique décrit à elle seule toutes les propriétés du système, aucune relation directe entre la densité et les propriétés générales du système n'est établie. L'exemple d'un système de  $N$  électrons non-interagissants permet de bien illustrer cette difficulté. En effet, dans ce cas précis, la fonctionnelle d'énergie, excluant l'énergie d'interaction internucléaire, se réduit à l'énergie cinétique des électrons. Afin de déterminer cette énergie, il est nécessaire de la calculer à partir de l'expression habituelle faisant intervenir l'ensemble des  $N$  fonctions d'onde, car aucune méthode pour passer directement de la densité électronique à l'énergie cinétique n'est connue.

### 3.1.2 Formulation de Kohn-Sham

Le grand succès de la DFT pour le calcul des propriétés électroniques de nombreux systèmes condensés différents est principalement dû à l'approche proposée en 1965 par Walter Kohn et Lu Jeu Sham afin d'exploiter le théorème de Hohenberg-Kohn [35]. La formulation de la DFT de Kohn-Sham remplace le problème à  $N$ -corps original par un problème auxiliaire de particules indépendantes qui peut, en théorie, être résolu de façon exacte. En pratique, l'approche de Kohn-Sham ne permet pas la résolution exacte du problème, mais permet toutefois la formulation d'approximations donnant de très bons résultats.

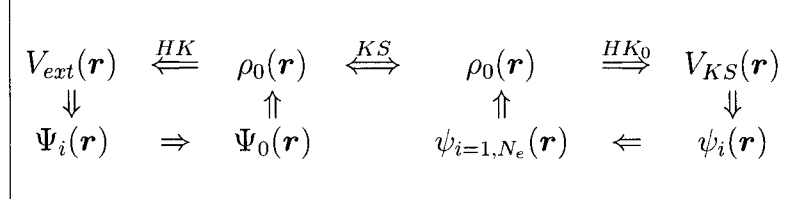
Afin de remplacer le problème à  $N$ -corps par un problème plus simple à résoudre, l'approche de Kohn-Sham présume que la densité électronique de l'état fondamental du système initial à  $N$ -corps interagissant est égal à celle d'un système de particules indépendantes. Un ensemble d'équations représentant des particules indépendantes est ainsi obtenu. Les termes complexes provenant des interactions à  $N$ -corps sont intégrés à ces équations par l'entremise de la fonctionnelle d'échange-corrélation de la densité. La résolution de ce système d'équations permet d'obtenir l'énergie et

la densité de l'état fondamental du système initial. La précision sur cette densité est uniquement limitée par l'approximation faite sur la fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approche de Kohn-Sham, schématisée au tableau 3.2 repose sur les deux principales suppositions suivantes :

1. La densité électronique exacte de l'état fondamental peut être représentée par la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire de particules indépendantes.
2. L'Hamiltonien du système auxiliaire est construit de façon à ce que l'opérateur d'énergie cinétique soit celui habituel et que les électrons soient soumis à un potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$ .

TAB. 3.2 Schéma de l'approche de Kohn-Sham. L'équivalence entre le densité électronique de l'état fondamental du système auxiliaire d'électrons indépendants et celle du système d'électrons interagissants ( $\rho_0(\mathbf{r})$ ) est indiquée par la flèche bi-directionnelle.



L'Hamiltonien du système auxiliaire, s'appliquant à des électrons indépendants, s'écrit selon l'équation 3.5. Le potentiel effectif  $V_{eff}(\mathbf{r})$  est composé des potentiels interne et externe ainsi que de l'énergie d'interaction nucléaire.

$$\hat{H}_{aux} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2}_{\hat{T}_s} + \underbrace{V_{eff}(\mathbf{r})}_{V_{eff}} \quad (3.5)$$

La densité électronique ainsi que l'énergie cinétique du système d'électrons indé-

pendants sont respectivement données par les équations 3.6 et 3.7. Il est aussi possible de définir  $E_{Coul}$ , comme l'énergie coulombienne classique d'une densité  $\rho(\mathbf{r})$  de porteurs de charge, par l'équation 3.8.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.6)$$

$$T_s = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (3.7)$$

$$E_{Coul}[\rho] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.8)$$

L'approche de Kohn-Sham consiste alors à réécrire, pour l'état fondamental, la fonctionnelle de l'énergie du problème à N-corps (équation 3.4) à l'aide des termes du système à électrons indépendants. Par la supposition formulée par Kohn et Sham pour l'état fondamental, la densité électronique du système d'électrons interagissants peut être remplacée par celle d'un système d'électrons indépendants selon l'équation 3.6. Avec l'approche Kohn-Sham, l'équation de Hohenberg-Kohn (équation 3.4) devient alors :

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho] &= T[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{int}[\rho] + E_{II} \\ &= T_s[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{Coul}[\rho] + E_{II} \\ &\quad + (T[\rho] - T_s[\rho] + E_{int}[\rho] - E_{Coul}[\rho]) \end{aligned} \quad (3.9)$$

De plus, en définissant la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation (équation 3.10) de façon à regrouper tous les termes d'échange et de corrélation liés aux effets à N-corps, il est possible de réécrire la fonctionnelle d'énergie de Kohn-Sham selon l'équation 3.11.

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= \langle \hat{T} \rangle - T_s[\rho] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Coul}[\rho] \\ &= T[\rho] - T_s[\rho] + E_{int}[\rho] - E_{Coul}[\rho] \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{Coul}[\rho] + E_{II} + E_{xc}[\rho] \quad (3.11)$$

Le problème à N-corps se transforme alors en une minimisation de la fonctionnelle  $E_{KS}[\rho]$ . Au minimum, la variation de la fonctionnelle par rapport aux fonctions d'onde ou par rapport à la densité doit être nulle. La fonctionnelle de l'énergie cinétique  $T_s$ , étant directement dépendante des fonctions d'onde, il est possible d'écrire :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Coul}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} = 0 \quad (3.12)$$

À l'aide des équations 3.6 et 3.7 ainsi que des contraintes sur les fonctions d'onde, l'équation 3.12 se reformule selon le système d'équations de type Schrödinger suivant :

$$(H_{KS} - \epsilon_i)\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (3.13)$$



$$H_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Coul}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Coul}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Les manipulations mathématiques menant aux équations 3.13 à 3.15 permettent une reformulation importante du problème à résoudre. En effet, l'approche de Kohn-Sham connaît beaucoup de succès car cette formulation sépare de l'énergie d'échange-corrélation les termes ayant un grand poids dans l'Hamiltonien du système et qui peuvent facilement être évalués, tels l'énergie cinétique des électrons libres et les interactions coulombiennes à longue portée représentées par l'énergie coulombienne classique. La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation n'est alors qu'une correction apportée au système d'électrons libres afin de représenter le système à N-corps. De plus, la fonctionnel d'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle locale de la densité et ne fait intervenir aucune interaction à longue portée.

### 3.1.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La plus connue des approximations de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation considère le système condensé comme la limite d'un gaz homogène d'électrons. La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation est alors définie comme l'intégrale sur tout l'espace de la densité d'énergie d'échange-corrélation considérée comme étant identique à

celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[\rho] &= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(\rho(\mathbf{r}))] \end{aligned} \quad (3.16)$$

Il suffit alors de connaître l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électrons pour évaluer  $E_{xc}^{LDA}$ . L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons possède une forme analytique exacte relativement simple [36].

Pour ce qui est de l'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électrons, celle-ci est calculée par des méthodes Monte Carlo quantiques. L'étude de Ceperley et Alder (CA) [37] a permis d'obtenir des résultats presque exactes pour cette énergie de corrélation pour différentes densités du gaz électronique. Par la suite, des fonctionnelles, comme celle de Perdew et Zunger (PZ) [38], ont effectué une régression de ces résultats ponctuels afin d'obtenir une forme analytique permettant d'évaluer l'énergie de corrélation pour toutes les densités du gaz électronique.

Une seconde approximation de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation couramment utilisée est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [36]. Dans cette approximation, formulée de plusieurs façons [39–41], la densité d'énergie d'échange-corrélation, en plus de dépendre de la densité électronique locale, dépend aussi du gradient de cette densité électronique.

### 3.1.4 Méthode de résolution auto-cohérente

Les équations de Kohn-Sham (équations 3.13 à 3.15) sont un ensemble d'équations de type Schrödinger pour des particules indépendantes. Cet ensemble d'équations est contraint à ce que le potentiel effectif affectant les particules,  $V_{eff}(\mathbf{r})$ , soit consistant avec la densité des particules  $\rho(\mathbf{r})$ . La méthode de résolution des équations de Kohn-Sham doit donc être une méthode numérique itérative auto-cohérente, telle qu'illustrée à la figure 3.1. Une densité électronique initiale entrant dans le calcul permet d'obtenir un potentiel effectif. Par la suite, la résolution du système d'équations de Kohn-Sham à l'aide de ce potentiel effectif permet d'obtenir une nouvelle densité électronique. Il est important de mentionner que la résolution du système d'équations de Kohn-Sham est de loin l'étape la plus exigeante en temps de calcul à chaque itération. À moins d'obtenir la solution exacte du système d'équations, les densités électroniques entrant et sortant de l'itération ne sont pas les mêmes. Une nouvelle densité électronique est alors définie à l'aide des densités électroniques des étapes précédentes. Un choix judicieux de la méthode de mise à jour de la densité électronique, se basant sur une analyse de la fonctionnelle de l'énergie totale du système proche de son minimum, permet une accélération importante de la convergence des calculs. Une fois la convergence atteinte, les propriétés du système peuvent être calculées.

## 3.2 Pseudopotentiels

L'utilisation de pseudopotentiels permet de simplifier la résolution d'un système d'équations faisant intervenir un potentiel, tel le système d'équations de Kohn-Sham. L'introduction de pseudopotentiels permet de remplacer le fort potentiel de Coulomb des noyaux et des électrons de coeurs par un potentiel ionique effectif

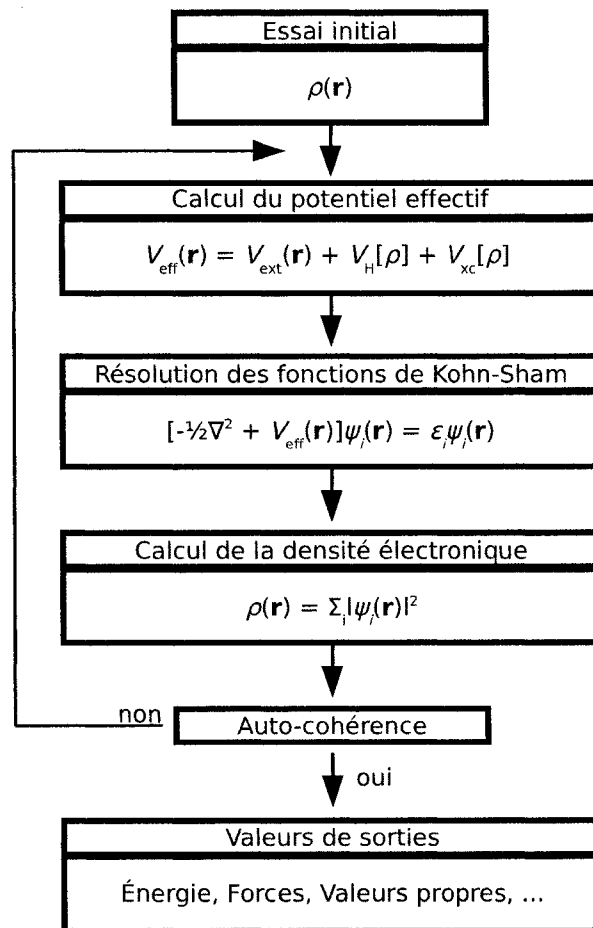


FIG. 3.1 Schéma de la résolution auto-cohérente du système d'équations Kohn-Sham [36].

agissant sur les électrons de valence. Les pseudopotentiels sont générés par des calculs atomiques simples et sont par la suite employés dans des calculs de systèmes beaucoup plus complexes tels des molécules et des solides. Les calculs des propriétés d'un système effectués avec ces pseudopotentiels mènent à des résultats précis pour deux principales raisons. Premièrement, les états liés aux électrons de coeur d'un atome changent faiblement avec l'environnement de l'atome. Deuxièmement, les propriétés des matériaux, qui sont fonctions des types de liaisons interatomiques, dépendent principalement des électrons de valence.

La simplification des calculs par l'utilisation de pseudopotentiels est possible grâce à un important principe. L'influence d'un potentiel sphérique local sur les propriétés d'une fonction d'onde à l'extérieur de ce potentiel se formule à l'aide d'un seul terme de déphasage. De plus, les propriétés d'une fonction d'onde à l'extérieur du potentiel local sont invariantes au changement du déphasage par tout multiple de  $2\pi$ . L'influence d'un potentiel local sur les fonctions d'onde peut donc être reproduite par différents potentiels et un choix judicieux du potentiel permet alors de simplifier les calculs. Des potentiels produisant des fonctions d'ondes lisses et sans noeuds sont donc sélectionnés. Les fonctions d'onde du système peuvent ainsi être décrites par un petit nombre de fonctions de base. De plus, de telles fonctions d'onde permettent de simplifier l'évaluation de plusieurs intégrales lors de la résolution auto-cohérente des équations. En effet, les fonctions d'onde lisses sans noeuds peuvent être intégrées directement sur une grille alors qu'une méthode plus précise doit être adoptée pour intégrer les fonctions d'onde variant rapidement proche des noyaux [36].

Les pseudopotentiels peuvent être générés de façon *ab initio* à partir de calculs fait sur des atomes avec tous leurs électrons. Les pseudopotentiels générés en respectant les conditions développées par Hamman, Schlüter et Chiang [42] sont généralement précis et transférables, c'est-à-dire qu'ils peuvent être utilisés pour

plusieurs systèmes différents avec succès. Les principales conditions à respecter sont les suivantes :

1. Pour les états de valence, les valeurs propres des calculs tout-électrons et les pseudo-valeurs propres doivent être les mêmes pour la configuration atomique de référence.
2. Pour les états de valence, les fonctions d'onde tout-électrons et les pseudo-fonctions d'onde doivent être les mêmes au-delà du rayon de coupure ( $R_C$ ).
3. Pour chacun des états de valence, l'intégration de la charge à l'intérieur du rayon  $R_C$  doit être la même, qu'elle soit effectuée à l'aide de la fonction d'onde tout-électrons ou à l'aide de la pseudo-fonction d'onde.

Il est possible de générer différentes formes de pseudopotentiels respectant les conditions énumérées ci-dessus. Un exemple de pseudopotentiels respectant ces conditions est illustré à la figure 3.2. Cette figure montre aussi les pseudo-fonctions d'onde associées à ces pseudopotentiels. Afin de produire un pseudopotentiel adéquat pour un problème, il est nécessaire de faire un compromis sur la valeur de  $R_C$ . Une petite valeur de  $R_C$  mène à des pseudopotentiels précis et transférables, alors qu'une grande valeur de  $R_C$  mène à des pseudo-fonctions d'onde lisses et à une simplification des calculs. Il existe plusieurs méthodes pour générer des pseudopotentiels, telle celle de Troullier et Martins [43]. Cette méthode définit les pseudo-fonctions d'onde pour chaque moment angulaire. Pour  $r > R_C$ , la pseudo-fonction d'onde est identique à la vraie fonction, alors que pour  $r < R_C$ , elle est ajustée à une fonction analytique paramétrisée. La fonction analytique possède la forme  $\phi_l^{PS}(r) = e^{p(r)}$  où  $p(r)$  est un polynôme. Par la suite, l'équation de Schrödinger est inversée afin d'obtenir le pseudopotentiel  $V_l(r)$ . Cette tâche est relativement simple puisque l'énergie  $\epsilon$  est fixée par la résolution de l'équation de Schrödinger pour un seul atome, en tenant compte de tous ces électrons, et que la fonction  $\phi_l^{PS}(r)$  est une

fonction sans noeuds.

### 3.3 Fonctions de base

Tous les types de calcul auto-cohérent nécessitent le choix de fonctions de base qui servent à représenter les fonctions d'onde du système condensé. Pour un calcul DFT, les fonctions d'onde apparaissant dans le système d'équations de Kohn-Sham sont formées d'une combinaison linéaire des fonctions de la base ( $\phi_j$ ) tel qu'indiqué à l'équation 3.17.

$$\psi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j \quad (3.17)$$

Il est possible de choisir plusieurs types de fonctions de base afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, telles les ondes planes et les fonctions localisées de type atomique (LCAO). Les ondes planes constituent probablement la base la plus simple. Il est important de remarquer que les ondes planes sont les fonctions propres d'équations de type Schrödinger pour lesquelles le potentiel est constant. Une base constituée d'ondes planes est donc appropriée pour décrire les systèmes dans lesquels le potentiel varie lentement. Les structures électroniques des systèmes pour lesquels l'approximation des électrons presque libres est valable sont bien reproduites par ce type de base. De plus, l'utilisation de pseudopotentiels aide à limiter le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter correctement les fonctions d'onde du système. En effet, les pseudopotentiels permettent d'obtenir des pseudo-fonctions d'onde ne variant pas rapidement à l'intérieur du coeur des atomes, contrairement aux véritables fonctions d'onde du système. La représentation des ces pseudo-fonctions d'onde par des ondes planes est donc grandement simplifiée.

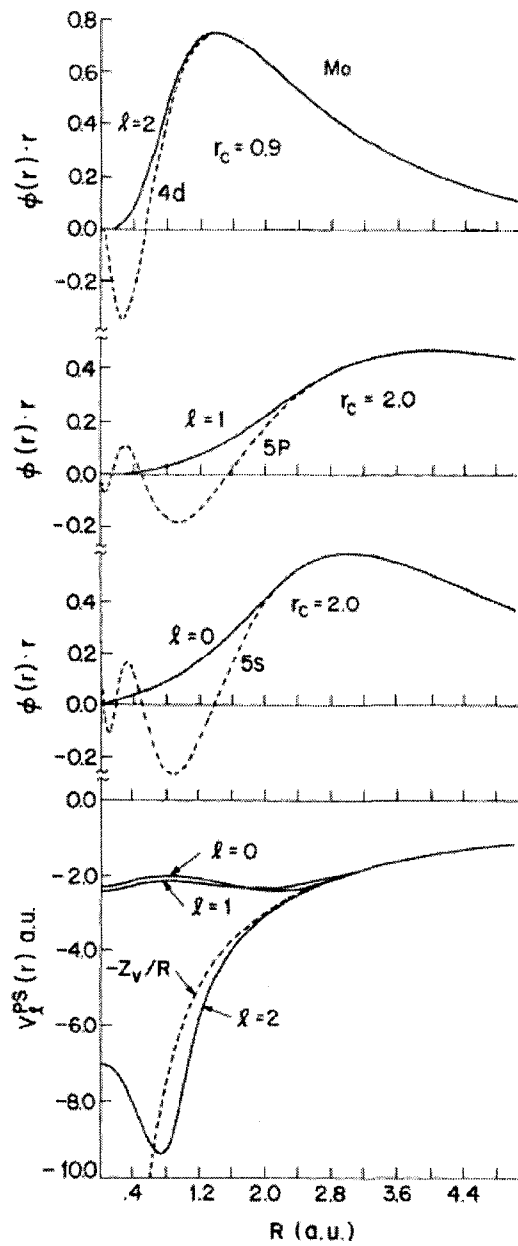


FIG. 3.2 Pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde générés pour un atome de molybdène [42]. Bas : Pseudopotentiels, pour les moments angulaires  $l = 0, 1$  et  $2$ , comparés au potentiel ionique en ligne pointillée. Haut : Pseudo-fonctions d'onde radiales comparées aux fonctions d'onde tous-électrons pour les états de valence.



La base peut aussi être constituée de fonctions localisées de type atomique. Ce type de fonctions de base représente bien les caractéristiques localisées de la structure électronique d'un système moléculaire. Il existe plusieurs familles de fonctions localisées de type atomique. Les fonctions les plus courantes sont les fonctions Gaussiennes, les fonctions de Slater et les fonctions atomiques numériques. Les calculs effectués avec ce type de fonctions de base sont généralement plus rapide que les calculs effectués avec une base d'ondes planes. Cependant, la construction de ces bases est plus complexe et dépend du système étudié. Les fonctions de la base sont centrées sur les atomes et sont obtenue par le produit d'harmomiques sphériques et de fonctions radiales. Le nombre de fonctions radiales utilisées pour un certain moment angulaire est décrit par la valeur du *zeta* de la base ( $\zeta$ -simple,  $\zeta$ -double ou  $\zeta$ -triple pour respectivement 1, 2 ou 3 fonctions radiales). De plus, il est aussi possible d'inclure des fonctions de polarisation pour tenir compte de l'environnement de symétrie non-sphérique d'un atome dans un système condensé.

### 3.4 Optimisation de géométrie

Les méthodes de résolution des problèmes à N-corps, telle que la DFT dans la formulation de Kohn-Sham, s'appliquent à des systèmes de N particules interagissant dans un certain potentiel externe fixe. Dans le cas des systèmes condensés ou moléculaires, le potentiel externe est créé par les noyaux des atomes dont les positions ne sont à priori pas connues de façon exacte. La géométrie des systèmes doit donc être optimisée avant que les propriétés électroniques puissent être calculées. Étant donné le grand nombre de degrés de liberté des systèmes condensés et moléculaires, la géométrie initiale doit être relativement similaire à la géométrie d'équilibre recherchée pour que cette géométrie soit atteinte. L'optimisation peut aussi être faite en appliquant différentes contraintes sur le volume des systèmes afin

d'étudier l'effet de la pression sur leur géométrie et subséquemment déterminer l'influence de la géométrie sur leurs propriétés électroniques.

La géométrie d'équilibre d'un système est obtenue en déterminant l'ensemble de coordonnées nucléaires minimisant son énergie. Dans un système comprenant  $M$  noyaux, il existe  $3M - 6$  coordonnées nucléaires indépendantes. L'énergie du système est donc une surface dans un espace de  $3M - 5$  dimensions. Chacun des points de cette surface correspond à un certain ensemble de  $3M - 6$  coordonnées nucléaires fixes. Il est alors nécessaire de résoudre un problème à N-corps interagissant dans un potentiel externe fixe causé par les  $M$  noyaux afin d'obtenir un seul point de la surface d'énergie. Dans le cas de calculs DFT, cela signifie qu'il est nécessaire d'appliquer la méthode de résolution illustrée à la figure 3.1, c'est-à-dire résoudre de façon auto-cohérente le système d'équations de Kohn-Sham, afin de calculer l'énergie du système en un point de la surface d'énergie. Il est donc impensable de calculer complètement de la surface d'énergie d'un système. Un algorithme mathématique permettant de trouver en relativement peu d'étapes le minimum locale de cette surface aux alentours de la géométrie initialement proposée est nécessaire afin de réduire l'ampleur de la tâche d'optimisation de la géométrie [44].

Tous les algorithmes efficaces de minimisation d'énergie nécessitent l'évaluation des premières dérivées partielles de la surface d'énergie. Tous les points de la surface pour lesquels le gradient est nul sont des points stationnaires. Les points stationnaires sont soit des minima, des maxima ou des points de selle. Afin que l'optimisation de la géométrie soit efficace, le calcul du gradient doit être fait de façon analytique. En effet, le calcul numérique du gradient d'un système à  $M$  noyaux nécessite de varier d'une petite quantité les  $3M - 6$  coordonnées une à la fois et d'effectuer la résolution du problème à N-corps à chacune de ces fois. Le calcul numérique du gradient est alors  $3M - 6$  fois plus long que son évaluation analytique.

Dans le cas de calculs DFT dans la formulation de Kohn-Sham, l'évaluation analytique du gradient de la surface d'énergie du système se fait par la dérivation analytique de l'énergie de Kohn-Sham du système (équation 3.11) par rapport aux coordonnées nucléaires. Une expression analytique générale du gradient de la surface d'énergie a été développée par Pople *et al.* [45]. Cette expression est relativement simple puisque les termes comprenant les dérivés des coefficients des orbitales<sup>1</sup> s'annulent les uns les autres [46].

Les algorithmes les plus efficaces utilisent aussi les dérivées secondes de la surface d'énergie. Ces dérivées forment une matrice carrée portant le nom de matrice Hessienne. Une des méthodes efficaces pour déterminer le minimum d'une fonction est la méthode de Newton. Dans cette méthode, les premières et secondes dérivées de la fonction sont utilisées pour approximer celle-ci par une série de Taylor tronquée suite aux termes quadratiques. Cependant, il n'existe aucune méthode analytique simple permettant le calcul de la matrice Hessienne et son évaluation par des méthodes numériques est très coûteuse en temps de calcul. C'est pourquoi des méthodes de type quasi-Newton sont généralement préférées à la méthode de Newton. Les méthodes quasi-Newtoniennes ne calculent pas directement la matrice Hessienne, mais l'estiment initialement et l'améliorent à chaque itération à l'aide du gradient de la fonction. Une estimation initiale de la matrice Hessienne est possible puisqu'il s'agit de la matrice des constantes des forces de tension, torsion et flexion des liaisons atomiques du système et que les valeurs de ces constantes sont similaires d'un système à un autre pour des liaisons de même longueur ou de même angle. Suite à l'estimation initiale de la matrice Hessienne, celle-ci doit être mise à jour à chaque itération. Cependant, puisqu'il existe plus d'éléments dans la matrice Hessienne que d'équations fournies par la méthode quasi-Newtonienne, il n'existe

---

<sup>1</sup>Coefficients  $c_{ji}$  dans l'équation notant les orbitales comme une série finie des fonctions  $\phi_j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) de la base :  $\psi_i = \sum_j c_{ji} \phi_j$

pas de méthode unique pour mettre à jour la matrice Hessienne. Une procédure efficace de mise à jour de la matrice Hessienne, telle que la procédure Broyden, Fletcher, Goldfarb, Shanno (BFGS), est donc importante. Il a été démontré à plusieurs reprises que la procédure BFGS permet une convergence plus rapide de l'optimisation par rapport à plusieurs autres procédures [47].

## CHAPITRE 4

### MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, il est d'abord question des différents logiciels de calculs numériques DFT utilisés pour effectuer l'étude théorique des polymères. Une description des logiciels ainsi que des principaux paramètres à définir pour effectuer les calculs sur les systèmes est faite.

#### 4.1 Logiciels de calculs DFT

Les systèmes de polythiophène et de rrP3HT sont étudiés à l'aide de calculs DFT afin d'obtenir des résultats précis. Ces deux systèmes doivent subir une optimisation de géométrie avant que leurs propriétés électroniques ne soient calculées. Pour réaliser ces calculs, les logiciels ABINIT<sup>1</sup> [48] et SIESTA<sup>2</sup> [49] sont utilisés et comparés.

Les logiciels ABINIT et SIESTA sont des codes de calculs DFT formulés selon l'approche Kohn-Sham. Ces deux logiciels peuvent utiliser soit l'approximation LDA ou l'approximation GGA pour évaluer le terme d'échange-corrélation. De plus, ces deux codes emploient des pseudopotentiels pour représenter les atomes et simplifier les calculs. Les fonctions d'ondes des systèmes sont représentées par une base d'onde planes dans le logiciel ABINIT alors qu'elles sont représentées par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques dans le logiciel SIESTA.

---

<sup>1</sup>Le code ABINIT est un projet commun de l'Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated, et de plusieurs autres contributeurs ([www.abinit.org](http://www.abinit.org))

<sup>2</sup>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms ([www.uam.es/siesta](http://www.uam.es/siesta))

La géométrie des systèmes peut être optimisée par différents algorithmes de recherche de minima utilisant les forces et les contraintes déterminées par calculs DFT. La nature polymérique des systèmes étudiés fait en sorte qu'il existe un grand nombre de configurations possibles, ce qui complexifie grandement la tâche d'optimisation de la géométrie.

## 4.2 Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels utilisés pour les calculs sont générés à l'aide du logiciel ATOM fourni avec le logiciel SIESTA. Ce logiciel permet d'évaluer la qualité d'un pseudopotentiel en comparant pour différentes configurations électroniques les pseudo-valeurs propres et les pseudo-fonctions d'onde aux valeurs propres et fonctions d'onde tout-électrons.

La nature des systèmes étudiés permet de sélectionner plusieurs des paramètres à définir pour générer des pseudopotentiels adaptés au problème. Premièrement, la nature covalente des liaisons dans le polythiophène et le rrP3HT fait en sorte que les densités électroniques de ces systèmes ne varient pas de façon abrupte. L'utilisation de l'approximation LDA pour évaluer l'énergie d'échange-corrélation est donc suffisante et adéquate. En effet, une approximation plus complète, telle que l'approximation GGA, ne mènerait pas à de meilleurs résultats. Il est important de mentionner que l'approximation LDA sous-estime fortement la largeur de la bande interdite. Cependant, puisque cette sous-estimation est systématique, l'approximation LDA permet l'étude de la variation de la structure électroniques d'un système soumis à différentes contraintes. Deuxièmement, les pseudopotentiels peuvent être générés sans corrections relativistes, car les atomes des systèmes étudiés ne sont pas des atomes « lourds ». Les pseudopotentiels sont donc construits selon la méthode de Troullier et Martins [43] en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation for-

mulée par Ceperley-Alder [37] dans l'approximation LDA.

Par la suite, le logiciel ATOM est utilisé pour optimiser la valeur de  $R_C$  pour chacune des orbitales de valence. Les plus grandes valeurs de  $R_C$  qui mènent à une différence d'énergie de l'ordre de 1 mRy entre les pseudo-valeurs propres et les valeurs propres tout-électrons pour différentes configurations électroniques sont sélectionnées. Ces valeurs de  $R_C$  produisent les pseudopotentiels simplifiant le plus les calculs pour une erreur considérée acceptable. Les pseudo-valeurs propres, les valeurs propres tout-électrons ainsi que les différences entre ces valeurs sont données pour plusieurs configurations électroniques de l'hydrogène, du carbone et du soufre dans les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3.

TAB. 4.1 Valeurs propres de l'hydrogène pour différentes configurations électroniques.

Hydrogène		Valeurs propres (Ry)		Différence (mRy)
Configuration	Niveaux	Tout-électrons	Pseudo	
1s <sup>1</sup>	1s	-0,46732449	-0,46732455	0,00006
2p <sup>1</sup>	1s	-0,79968449	-0,79937033	0,31416
	2p	-0,11344596	-0,11344346	0,00250

TAB. 4.2 Valeurs propres du carbone pour différentes configurations électroniques.

Carbone		Valeurs propres (Ry)		Différence (mRy)
Configuration	Niveaux	Tout-électrons	Pseudo	
2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2s	-1.00194943	-1.00194032	0.00911
	2p	-0.39859849	-0.39859102	0.00747
2s <sup>1</sup> 2p <sup>3</sup>	2s	-1.03415562	-1.03309993	1.05569
	2p	-0.42823706	-0.42854820	0.31114

Les pseudopotentiels ainsi que les pseudo-fonctions d'ondes obtenus avec les valeurs de  $R_C$  optimisées sont illustrés à la figure 4.1. Le haut de la figure 4.1 présente les orbitales tout-électrons et les pseudo-orbitales de moments angulaires  $l = 0$  et 1. Cette figure permet de remarquer que les prérequis sur les pseudo-fonctions d'onde sont respectés. En effet, les pseudo-fonctions d'onde ne possèdent aucun noeud et sont identiques aux fonctions d'onde tout-électrons au-delà d'un certain rayon. Le

TAB. 4.3 Valeurs propres du soufre pour différentes configurations électroniques.

Soufre		Valeurs propres (Ry)		Différence (mRy)
Configuration	Niveaux	Tout-électrons	Pseudo	
$3s^2 3p^4$	3s	-1.26190419	-1.26189293	0.01126
	3p	-0.52363472	-0.52363273	0.00199
$3s^2 3p^3 3d^1$	3s	-1.66394378	-1.66398444	0.04066
	3p	-0.89046452	-0.89037678	0.08774
	3d	-0.04554099	-0.04563243	0.09144
$3s^1 3p^5$	3s	-1.31051874	-1.31043804	0.08070
	3p	-0.56283800	-0.56270830	0.12970

bas de la figure 4.1 présente le potentiel ionique ainsi que les pseudopotentiels pour les moment angulaires  $l = 0$  et 1.

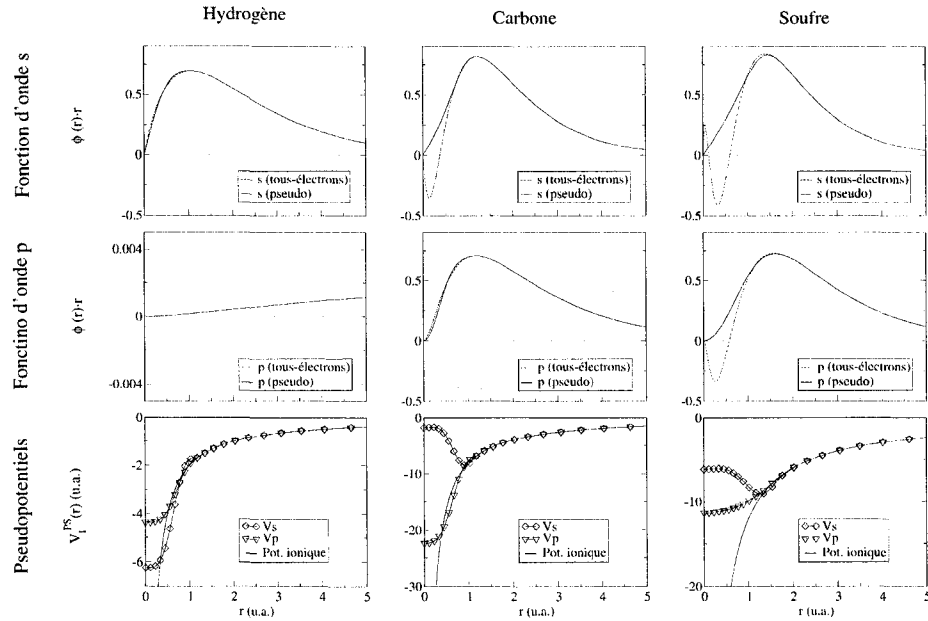


FIG. 4.1 Pseudopotentiels et pseudo-fonctions d'onde générés à l'aide du logiciel ATOM pour les atomes d'hydrogène, de carbone et de soufre. Les pseudo-fonctions d'onde sont comparées aux fonctions d'onde tout-électrons.



### 4.3 Bases

Les logiciels ABINIT et SIESTA utilisent deux bases de fonctions d'onde complètement différentes, soit respectivement une base d'ondes planes et une base de fonctions atomiques numériques.

La base d'ondes planes de ABINIT est définie par un seul paramètre (*ecut*) qui contrôle le nombre d'ondes planes dans la base. Pour une géométrie fixe, l'énergie totale d'un système diminue toujours avec une augmentation du nombre d'ondes planes puisque la représentation des véritables fonctions d'onde du système est améliorée par cette augmentation. En effet, la sélection d'une base est un problème variationnel, c'est-à-dire que l'amélioration de la description du problème entraîne toujours une diminution de l'énergie. Il est important de faire converger *ecut* pour les systèmes étudiés avant d'amorcer les véritables calculs. La figure 4.2 présente les graphiques de convergence du paramètre *ecut* pour le polytiophène et le rrP3HT. La valeur de *ecut* pour chaque système est choisie de façon à ce que l'erreur sur l'énergie totale du système soit inférieure à 0,02%.

Dans le cas du logiciel SIESTA, il existe plusieurs paramètres à choisir afin de définir les fonctions atomiques numériques composant la base. Cependant, le logiciel SIESTA offre la possibilité de définir les fonctions de la base à l'aide de seulement deux paramètres. Le premier paramètre définit la dimension de la base, c'est-à-dire la valeur du  $\zeta$  ainsi que la polarisation de la base. Une base  $\zeta$ -double polarisée, la base de plus grande dimension offerte par SIESTA, est utilisée pour les calculs. Le deuxième paramètre (*PAO.EnergyShift*), qui doit être optimisé, permet de définir l'étalement des fonctions de la base. Les bases utilisées dans SIESTA sont formées de pseudo-fonctions atomiques numériques consistantes avec les pseudopotentiels employés. De plus, un potentiel sphérique est utilisé pour confiner ces fonctions de façon à ce qu'elles soient strictement zéro à l'extérieur d'un certain rayon. Le

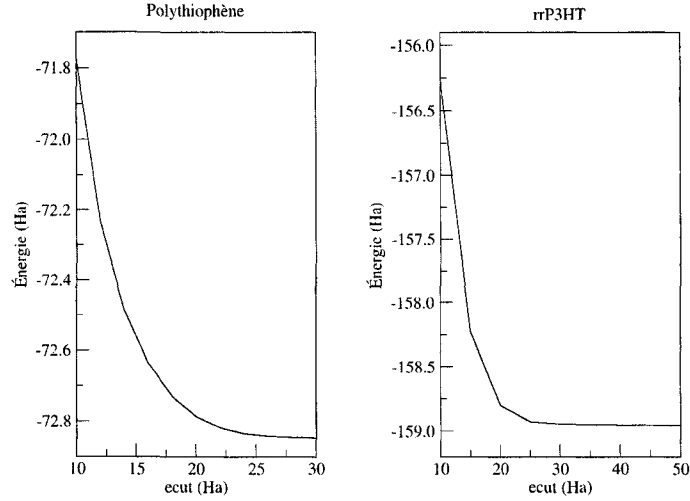


FIG. 4.2 Convergence du paramètre *ecut* définissant le nombre d'ondes planes dans la base pour le polythiophène et le rrP3HT.

confinement des fonctions de la base simplifie les calculs, car il mène à des matrices creuses lors des calculs. Le paramètre *PAO.EnergyShift* spécifie l'augmentation d'énergie subie par chacune des orbitales lors de leur confinement [50]. La figure 4.3 présente les graphiques de convergence de ce paramètre pour le polythiophène et le rrP3HT. Les valeurs de *PAO.EnergyShift* minimisant l'énergie sont par la suite utilisées dans les calculs.

#### 4.4 Optimisation de la géométrie

Les logiciels ABINIT et SIESTA possèdent l'option d'optimiser la géométrie par une méthode quasi-Newtonienne avec une mise à jour de la matrice Hessienne suivant la procédure BFGS. Un calcul d'optimisation de géométrie est effectué en conservant les dimensions de la cellule de base du système constantes et est arrêté lorsque la force maximale dans le système passe sous un certain seuil. Le seuil sélectionné,

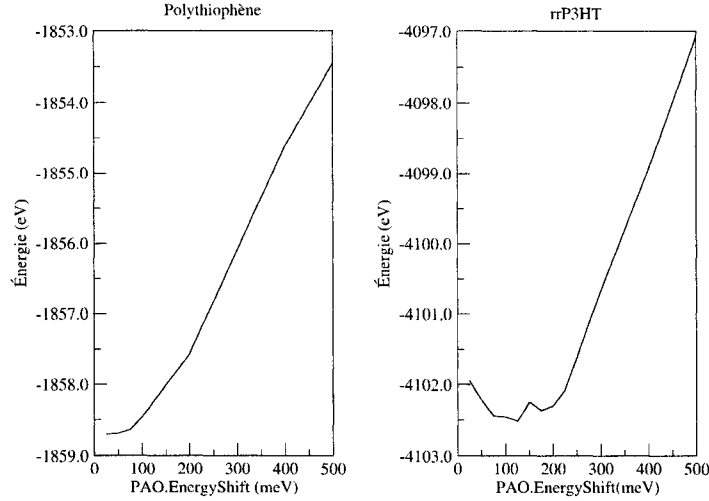


FIG. 4.3 Convergence du paramètre *PAO.EnergyShift* pour le polythiophène et le rrP3HT.

soit  $10^{-4}$  Ry/Bohr ou environ  $2,5 \times 10^{-3}$  eV/Å, mène à une optimisation presque complète de la géométrie. En plus de respecter le seuil de force maximale dans le système, il est aussi important de s'assurer que l'énergie totale de ce système soit convergée.

Le système constitué d'une chaîne isolée de polythiophène est étudié en optimisant la géométrie pour différentes dimensions de la cellule de base dans la direction de la chaîne. Il est ainsi possible de déterminer la dimension minimisant l'énergie du système, c'est-à-dire la dimension d'équilibre de la cellule de base. Les dimensions de la cellule de base dans les deux autres directions sont prises suffisamment grandes pour que la chaîne soit isolée.

Le système composé de rrP3HT est tout d'abord étudié comme une chaîne isolée de polymère. La dimension d'équilibre de la cellule dans la direction de la chaîne  $\pi$ -conjuguée est calculée en optimisant la géométrie pour différentes valeurs de

cette dimension. Par la suite, la cellule de base d'un cristal de rrP3HT est étudiée en considérant que la dimension de la cellule dans la direction de la chaîne  $\pi$ -conjuguée est identique à celle de la chaîne isolée à l'équilibre. La cellule de base est étudiée pour différentes configurations d'empilement des chaînes à l'intérieur de celle-ci afin de déterminer laquelle de ces configurations est la plus stable. Pour la configuration la plus stable, l'optimisation de la géométrie est effectuée pour de nombreuses dimensions de la cellule dans les directions des chaînes latérales d'alkyles et de l'empilement des orbitales  $\pi$ . Ces calculs permettent de déterminer les deux dernières dimensions d'équilibre de la cellule de base. De plus, ils permettent d'étudier l'influence de la dimension de la cellule dans ces deux directions sur le couplage interchaînes des orbitales du rrP3HT. Ces calculs permettent d'étudier l'effet d'une pression appliquée sur le cristal de rrP3HT.

#### 4.5 Échantillonnage des points $\mathbf{k}$

Les logiciels ABINIT et SIESTA nécessitent la définition et l'optimisation de l'échantillonnage des points  $\mathbf{k}$  dans la première zone de Brillouin. En effet, une propriété intrinsèque d'un système condensé, telle que son énergie totale, est définie comme la moyenne de cette propriété évaluée sur tous les états  $\mathbf{k}$ . Pour une certaine propriété évaluée avec la fonction  $f_i(\mathbf{k})$ , la propriété intrinsèque est évaluée à l'aide de l'équation 4.1. Dans cette équation,  $i$ ,  $N_k$  et  $V_{ZB}$  représentent respectivement la nature discrète des états, le nombre de points  $\mathbf{k}$  dans la sommation et le volume de la zone de Brillouin.

$$\bar{f}_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{V_{ZB}} \int_{ZB} d\mathbf{k} f_i(\mathbf{k}) \quad (4.1)$$

La fonction  $f_i(\mathbf{k})$  varie lentement et est périodique en  $\mathbf{k}$ , car elle est fonction des

valeurs propres  $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$  et des fonctions propres  $\psi_{i,\mathbf{k}}$ . Il est alors possible de choisir des points  $\mathbf{k}$  spéciaux permettant une évaluation efficace de l'intégrale d'une fonction possédant ces propriétés. La méthode de sélection de ces points spéciaux la plus utilisée est la méthode proposée par Monkhorst et Pack [51]. Cette méthode définit une grille uniforme de points dans l'espace réciproque généralement décalée de la valeur  $\mathbf{k} = 0$ .

Les logiciels ABINIT et SIESTA effectuent les échantillonnages des points  $\mathbf{k}$  à l'aide de grilles Monkhorst-Pack. La densité de la grille de points est choisie plus grande dans les directions pour lesquelles le recouvrement des orbitales entre les cellules de base est plus important afin de mieux représenter l'influence de la périodicité sur les propriétés du système. Les figures 4.4 et 4.5 présentent la convergence du nombre de points  $\mathbf{k}$  dans la grille pour le polythiophène et le rrP3HT effectuée respectivement avec ABINIT et SIESTA.

Ces figures illustrent bien que ces calculs ne sont pas de type variationnel car l'augmentation du nombre de points  $\mathbf{k}$  utilisés pour évaluer les intégrales, améliorant la précision des calculs, n'est pas nécessairement accompagnée d'une diminution de l'énergie. En effet, l'évaluation d'intégrales à l'aide d'un nombre fini de points peut soit sous-estimer ou surestimer ces intégrales.

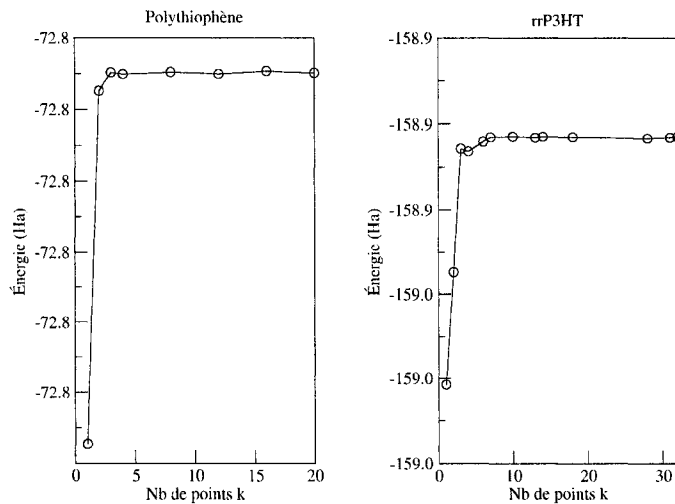


FIG. 4.4 Convergence du nombre de points  $k$  compris dans la grille de type Monkhorst-Pack calculée avec ABINIT pour le polythiophène et le rrP3HT.

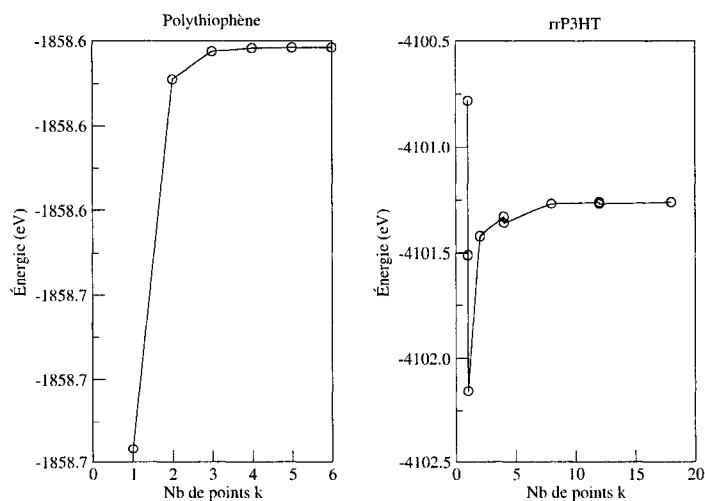


FIG. 4.5 Convergence du nombre de points  $k$  compris dans la grille de type Monkhorst-Pack calculée avec SIESTA pour le polythiophène et le rrP3HT.

## CHAPITRE 5

### RÉSULTATS ET DISCUSSION : POLYTHIOPHÈNE

Ce chapitre présente et commente les principaux résultats obtenus pour le système composé d'une chaîne isolée de polythiophène. Les résultats portant sur les propriétés géométriques du polythiophène sont d'abord abordés. Par la suite, les résultats portant sur les propriétés électroniques sont donnés.

#### 5.1 Propriétés géométriques

L'optimisation de la géométrie du système est effectuée selon l'approche décrite à la section 4.4. La figure 5.1 présente un fragment d'une chaîne de polythiophène dont la géométrie est optimisée à l'aide de SIESTA. L'optimisation de la géométrie effectuée à l'aide du logiciel ABINIT donne des résultats très similaires ceux illustrés à la figure 5.1.

Les différences entre ces deux calculs d'optimisation sont plus visibles dans les tableaux 5.1 et 5.2. Ces tableaux présentent respectivement les longueurs et les angles des liaisons du polythiophène dont la géométrie est optimisée avec SIESTA et avec ABINIT. Les plus grandes différences entre les deux géométries sont de 0,035 Å pour la longueur des liaisons et de 0,9° pour l'angle des liaisons. Ces deux valeurs correspondent à des variations de 2% pour la longueur de la liaison et de 1% pour l'angle de la liaison.

Les tableaux 5.1 et 5.2 comparent aussi les valeurs des longueurs et des angles des liaisons calculées avec celles de la littérature obtenues par une méthode semi-

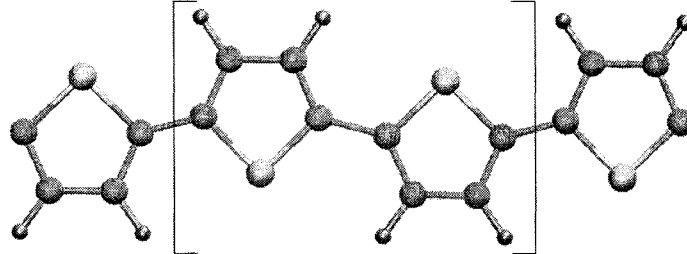


FIG. 5.1 Géométrie du polythiophène optimisée avec SIESTA.

empirique AM1 [24] et par DFT [25]. Les différences entre ces valeurs sont suffisamment petites pour conclure que les optimisations de géométrie effectuées à l'aide de SIESTA et de ABINIT sont efficaces et donnent de bons résultats.

TAB. 5.1 Longueurs des liaisons optimisées pour le polythiophène.

	Longueurs des liaisons (Å)							
	C <sup>1</sup> -S	C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> -H	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	C <sup>3</sup> -H	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>4</sup> -S	C <sup>4</sup> -C <sup>1'</sup>
SIESTA	1,758	1,397	1,111	1,411	1,111	1,397	1,758	1,434
ABINIT	1,723	1,385	1,092	1,399	1,092	1,385	1,723	1,424
Réf. [24]	1,682	1,391	1,093	1,420	1,093	1,391	1,682	1,424
Réf. [25]	1,729	1,377	–	1,407	–	1,377	1,729	1,448

En analysant de plus près les valeurs des tableaux 5.1 et 5.2, il est nécessaire d'accorder plus d'importance aux résultats se rapportant à la géométrie provenant de la référence [25]. En effet, cette géométrie est obtenue par calculs DFT, alors que la géométrie provenant de la référence [24] est obtenue par un calcul semi-empirique AM1 sur un oligothiophène.

Il est possible de remarquer que les différences maximales relatives entre la géométrie optimisée avec SIESTA et celle calculée par Asaduzzaman *et al.* [24] sont de



TAB. 5.2 Angles des liaisons optimisées pour le polythiophène.

	Angles des liaisons (degrés)					
	C <sup>1</sup> -S-C <sup>4</sup>	S-C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -S	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>1'</sup>
SIESTA	91,8	110,6	113,5	113,5	110,6	128,7
ABINIT	92,7	110,4	113,3	113,3	110,4	128,9
Réf. [24]	94,1	110,9	112,0	112,0	110,9	126,3
Réf. [25]	92,2	111,5	112,5	112,5	111,5	—

4,3% et de 2,4% pour respectivement les longueurs et les angles des liaisons. Pour le calcul ABINIT, ces valeurs sont respectivement 2,4% et 2,1%. Les différences maximales relatives entre la géométrie calculée par Brocks [25] et celle optimisée avec SIESTA sont de 1,6% et de 0,9% pour respectivement les longueurs et les angles des liaisons. Pour le calcul ABINIT, ces valeurs augmentent faiblement à respectivement 1,7% et 1,0%.

## 5.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du polythiophène sont calculées à partir de sa géométrie optimisée. La figure 5.2 illustre les structures de bandes calculées avec SIESTA et ABINIT. Ces structures de bandes sont très similaires à celles présentées à la figure 2.2.

Il est possible de « déplier » les bandes autour des dégénérescences au point Z, tel que mentionné à la section 2.1. Afin de réaliser cette opération, il est nécessaire de considérer la symétrie des fonctions d'onde par rapport à l'opération de symétrie  $2_1$  présent dans la cellule de base. Le figure 5.3 présente la structure de bande « repliée » du polythiophène obtenue avec SIESTA ainsi que le fonctions d'onde proche du niveau de Fermi. Les fonctions d'onde sont classées selon leur symétrie ou

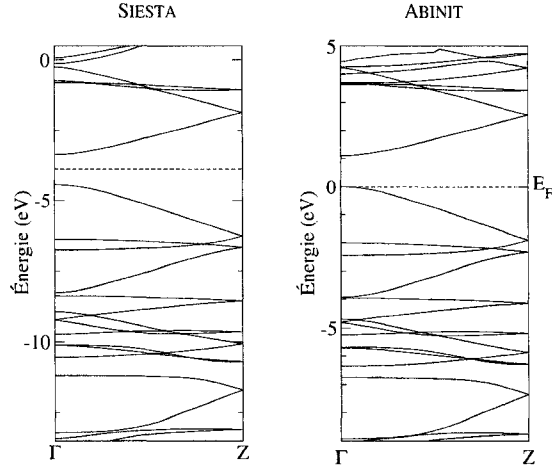


FIG. 5.2 Structure de bandes du polythiophène calculée avec SIESTA et ABINIT.

anti-symétrie par rapport à l'opération  $2_1$ . La figure 5.4 présente le « dépliage » de la structure de bande. Cette opération conserve les fonctions d'onde anti-symétriques à  $\Gamma$  et envoie les fonctions symétriques à  $Z'$ .

À l'aide de la structure de bande à droite de la figure 5.4, il est plus simple de relever les caractéristiques importantes de celle-ci. Le tableau 5.3 permet de comparer quelques unes de ces caractéristiques à celles provenant de la littérature. Les caractéristiques les plus importantes sont souvent associées aux orbitales frontières près de la bande interdite. En effet, les propriétés de ces orbitales, telle que la dispersion des bandes, caractérisent le transport des porteurs de charge dans le polymère. Une grande dispersion de l'état indique qu'il existe un couplage entre les orbitales atomiques qui mène à une délocalisation importante de l'orbitale moléculaire. De plus, la vitesse des porteurs de charge dans un état est proportionnelle à la pente de la dispersion de cet état évaluée à la valeur du vecteur d'onde des porteurs. La mobilité des porteurs de charge est donc meilleure dans une bande à grande dispersion que dans une bande à faible dispersion, puisque la pente d'une bande à grande dispersion est nécessairement plus importante que celle d'une bande à faible dispersion. Dans le contexte de l'approximation des liaisons fortes, il est possible de

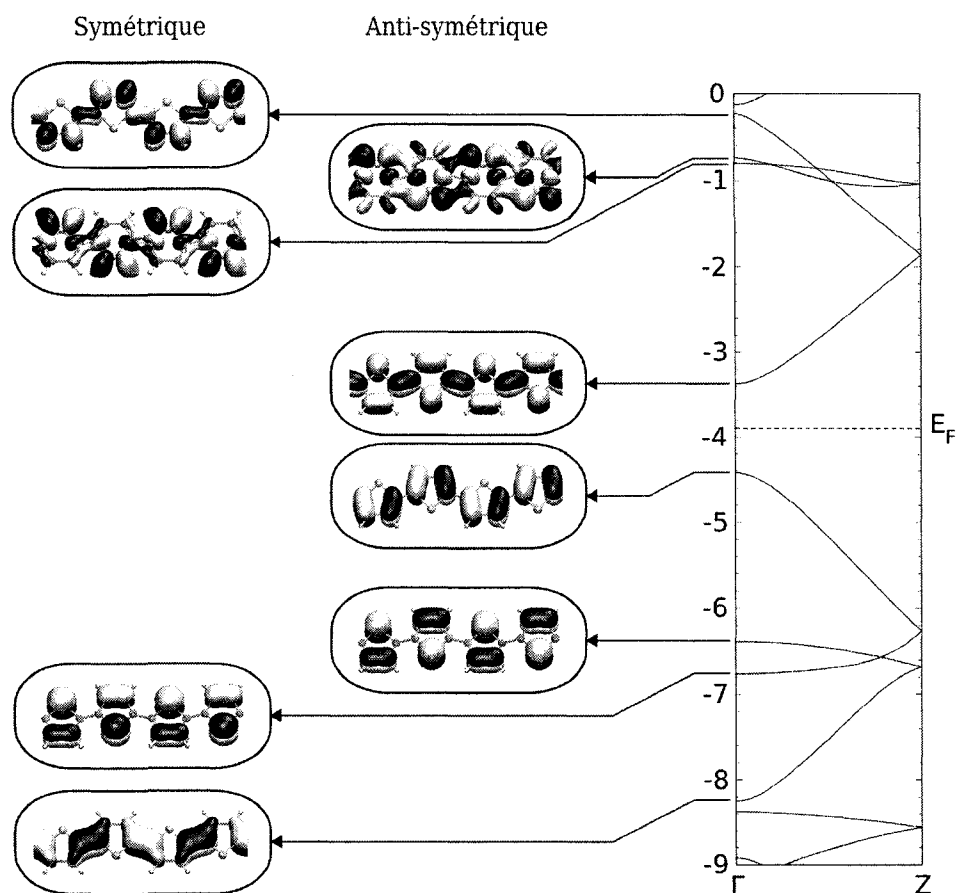


FIG. 5.3 Structure de bande « repliée » du polythiophène calculée avec SIESTA. Les fonctions d'onde symétriques sont à gauche alors que les fonctions d'onde anti-symétrique sont au centre. Les isosurfaces sont fixées à une valeur de  $0,075 \text{ \AA}^{-3/2}$ .

démontrer que la mobilité des porteurs de charge est directement proportionnelle à la dispersion de la bande [21].

Dans le cas du polythiophène, les caractéristiques de la bande HOMO sont plus importantes que celles de la bande LUMO, car ce polymère est un semiconducteur de type p. Le tableau 5.3 permet de remarquer que la dispersion de la bande HOMO calculée avec SIESTA est inférieure à celle calculée avec ABINIT de 0,1 eV. Les deux valeurs calculées sont comprises entre les valeurs données dans la littérature, cependant il est possible de dire que la bande HOMO du polythiophène est mieux

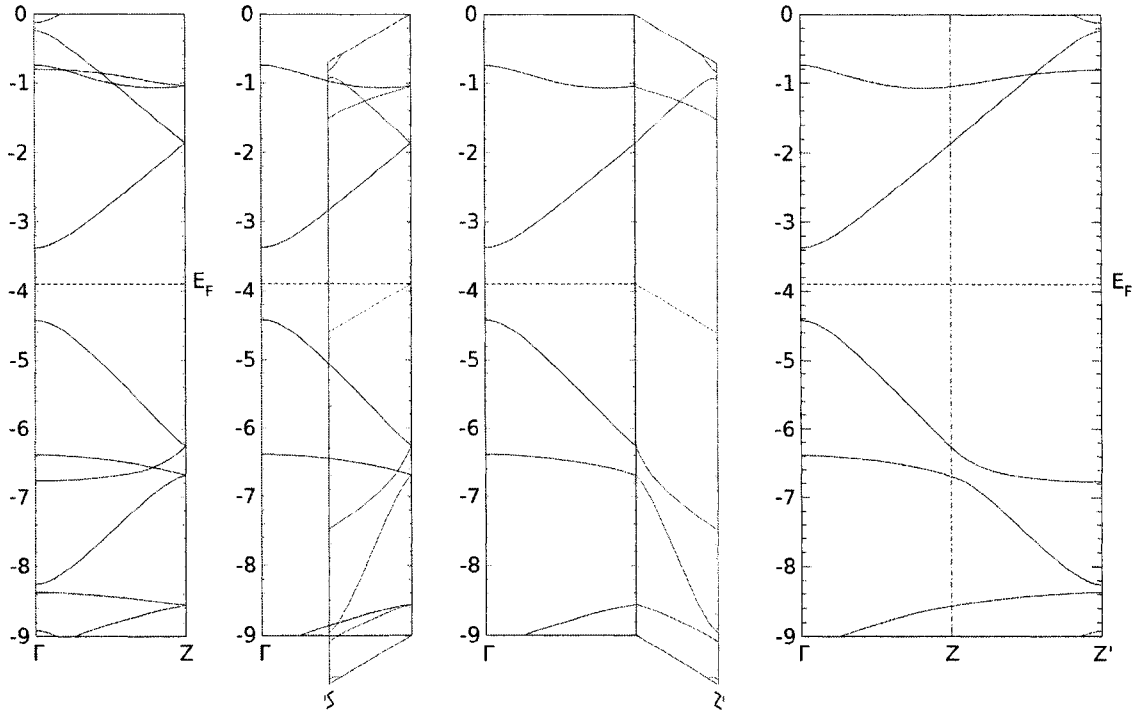


FIG. 5.4 Opération de « dépliage » de la structure de bande du polythiophène calculée avec SIESTA. Gauche : Structure de bande pliée. Centre : Étape intermédiaires. Droite : Structure de bande dépliée. Les fonctions d'onde anti-symétriques sont à  $\Gamma$  alors que les fonctions symétriques sont à  $Z'$ .

représentée par le calcul SIESTA. En effet, le calcul SIESTA donne une dispersion identique à celle obtenue par Brocks [25]. Tel que mentionné précédemment, ces calculs sont en principe plus précis que ceux de Asaduzzaman *et al.* [24]. Dans le cas de la bande LUMO, les deux logiciels donnent presque la même dispersion de bande et celle-ci est très proche de celle obtenue par Brocks [25].

Finalement, les deux logiciels sous-estiment la largeur de la bande interdite comme les calculs de Asaduzzaman *et al.* [24] et Brocks [25]. Cependant, puisque cette valeur est déterminée à partir de calculs DFT dans l'approximation LDA, il est prévisible que celle-ci soit inférieure de 40 à 50% à la véritable valeur [52]. En effet, la largeur expérimentale de la bande interdite du polythiophène est de 2,1 eV [53]. Les valeurs calculées par SIESTA et ABINIT ainsi que les valeurs calculées dans

la littérature sont donc toutes inférieures à la valeur expérimentale. Cependant, puisque cette erreur sur la taille de la bande interdite est systématique, les calculs DFT permettent toutefois de déterminer les variations de la largeur de la bande interdite en fonction des contraintes appliquées à un système.

TAB. 5.3 Dispersion des bandes HOMO et LUMO et taille de la bande interdite déterminées avec SIESTA et ABINIT. Les valeurs provenant de la littérature sont données pour fin de comparaison.

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Bande interdite (eV)
SIESTA	2,34	3,13	1,05
ABINIT	2,44	3,14	1,09
Réf. [24]	2,79	3,34	1,02
Réf. [25]	2,34	3,07	1,29

L'examen de la nature des fonctions d'onde permet d'approfondir l'analyse de la structure de bande « dépliée » du polythiophène. La figure 5.5 présente la structure de bande « dépliée » ainsi que les fonctions d'onde calculées avec SIESTA.

Premièrement, les bandes 1 et 2 de la figure 5.5 ont une dispersion différente de part et d'autre de Z. Cette situation est causée par le fait que ces deux bandes évitent de se croiser dû à leur symétrie. En effet, les bandes de même symétrie, qui se croiseraient si aucune interaction entre elles n'étaient permises, ne peuvent pas se croiser. Cependant, les fonctions d'onde associées aux bandes évitant de se croiser interchangent leur caractère comme si elles s'étaient croisées [54]. Dans le cas présent, les bandes 1 et 2 ont la même symétrie par rapport au plan de la chaîne du polymère. En considérant aucune interaction entre les bandes 1 et 2, celles-ci se croiseraient tel qu'illustré à la figure 5.5 à l'aide de lignes pointillés. De plus, la nature des fonctions d'onde à  $\Gamma$  et à  $Z'$  confirme que ces deux bandes ont évité de se croiser. En effet, la fonction d'onde de la bande 1(2) à  $Z'$  correspond à un déphasage complet entre deux monomères consécutifs de la fonction d'onde de la bande 2(1)

à  $\Gamma$ . Les deux bandes fictives se croisant, illustrées par des lignes pointillées, se stabilisent en énergie en allant de  $\Gamma$  à  $Z'$  puisque le déphasage des fonctions d'onde à  $Z'$  élimine les noeuds de celles-ci entre les monomères. Une analyse similaire des fonctions d'onde associées aux bandes 3 et 4 permet de constater que celles-ci ne possèdent pas la même symétrie, faisant en sorte que les bandes 3 et 4 se croisent.

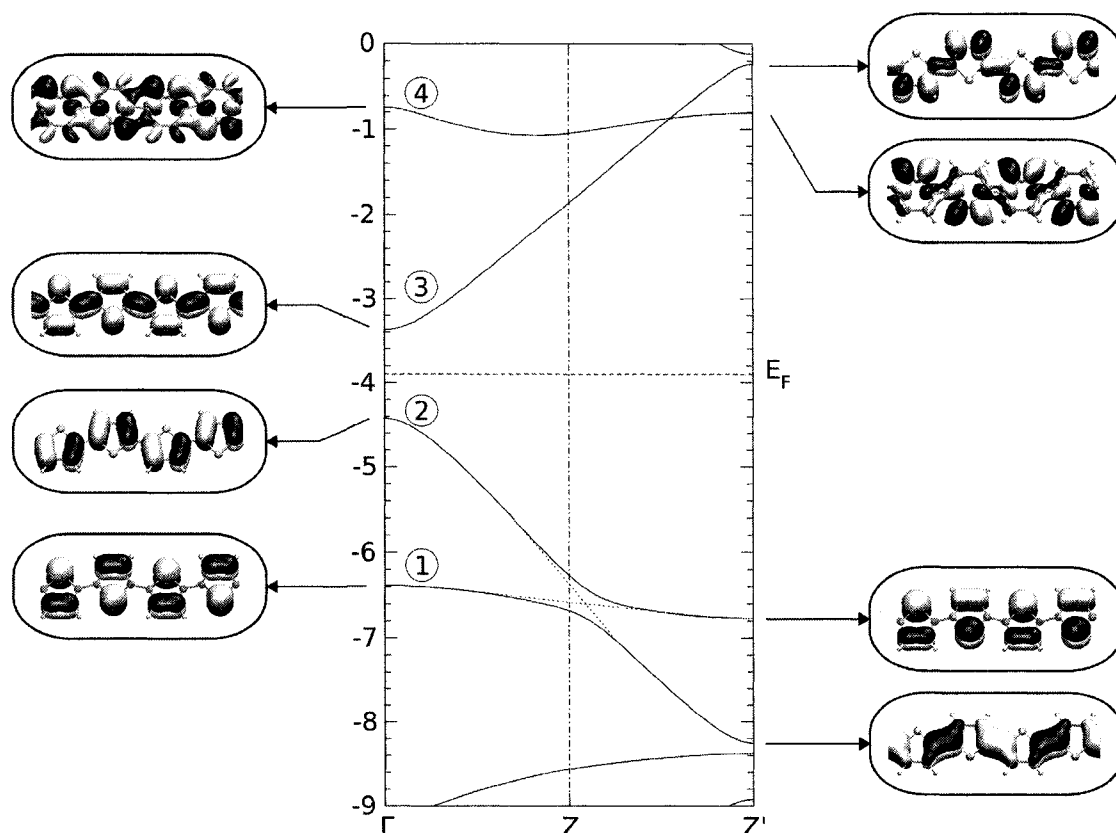


FIG. 5.5 Structure de bande « dépliée » et fonctions d'onde du polythiophène calculées avec SIESTA. Les isosurfaces sont fixées à une valeur de  $0,075 \text{ \AA}^{-3/2}$ .

Afin de s'assurer de la validité du « dépliage » de la structure de bande du polythiophène, la structure de bande d'une chaîne fictive de polythiophène ne contenant qu'un monomère dans la cellule de base est calculée et présentée à la figure 5.6. Puisque ce système fictif ne contient pas l'élément de symétrie  $2_1$ , la struc-

ture de bande n'est pas dégénérée à Z et elle correspond à la structure de bande « dépliée » du polythiophène réel. Malgré certaines différences entre le système réel et le système fictif de polythiophène, la figure 5.6 illustre clairement le croisement de bandes évité sous le niveau de Fermi ainsi que celui permis au-dessus du niveau Fermi. Cette figure permet aussi d'observer les grandes similarités entre les fonctions d'onde des deux systèmes de polythiophène.

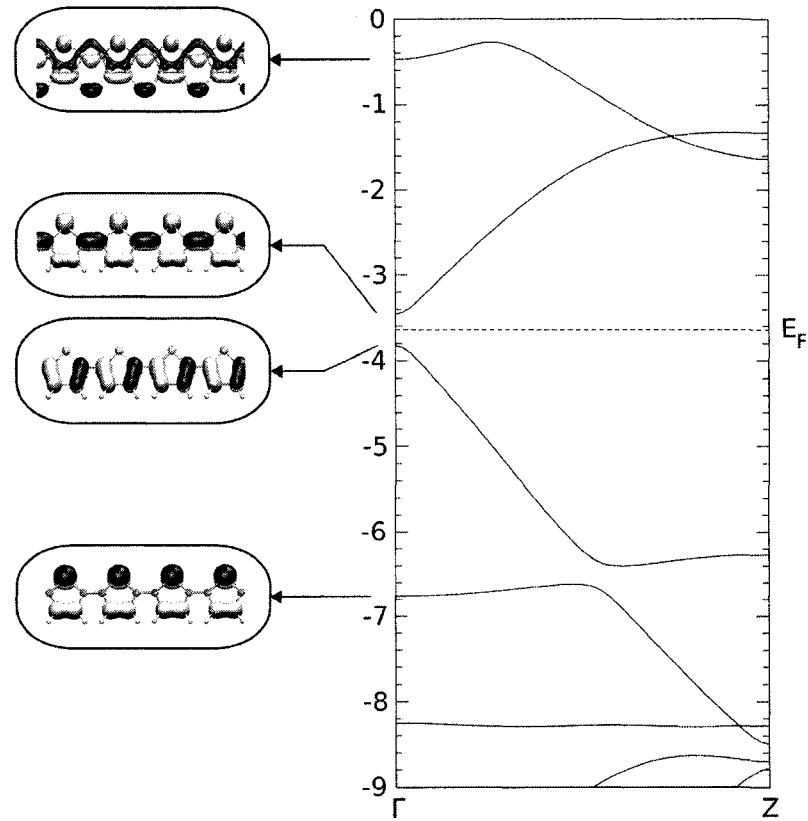


FIG. 5.6 Structure de bande et fonctions d'onde du polythiophène fictif calculées avec SIESTA. Les isosurfaces sont fixées à une valeur de  $0,075 \text{ \AA}^{-3/2}$ .

Les fonctions d'onde HOMO et LUMO au point  $\Gamma$  du polythiophène calculées avec SIESTA sont présentées respectivement aux figures 5.7 et 5.8. Le plan de la chaîne est un plan nodal des fonctions d'onde HOMO et LUMO, ce qui illustre la

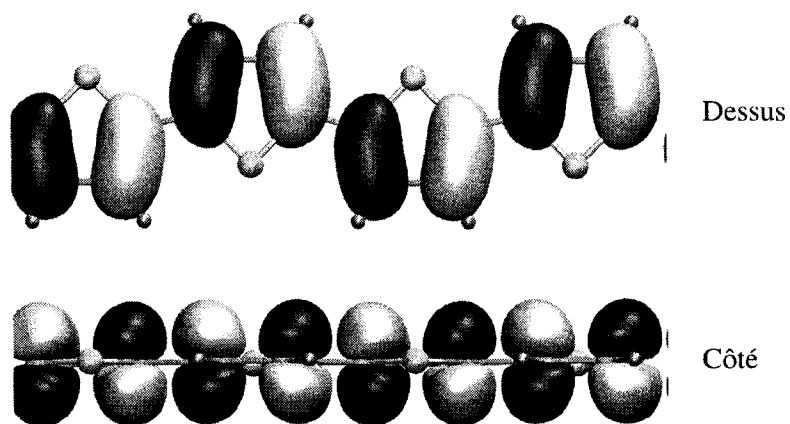


FIG. 5.7 HOMO du polythiophène tel que calculée avec SIESTA. L'isosurface est fixée à une valeur de  $0,075 \text{ \AA}^{-3/2}$

nature  $\pi$  de celles-ci. De plus, ces figures permettent de remarquer que les fonctions d'onde HOMO et LUMO sont situées sur deux régions différentes de la chaîne du polythiophène. En effet, la fonction d'onde HOMO est localisée sur les atomes de carbone alors que la fonction d'onde LUMO est aussi localisée sur les atomes de soufre.

Les deux logiciels de calculs utilisés donnent de bons résultats pour le polythiophène. En effet, les propriétés géométriques et électroniques sont comparables à celles de la littérature. Cependant, le logiciel SIESTA donne des résultats pour les propriétés électroniques légèrement plus précis que ABINIT. Cette différence entre les résultats est probablement causée par le type des fonctions de base utilisées pour les calculs DFT. En effet, la base LCAO utilisée avec SIESTA décrit mieux les fonctions d'onde du polythiophène que la base d'onde planes utilisée avec ABINIT car le polythiophène ressemble plus à un système moléculaire qu'à un système pour lequel le potentiel varie lentement.



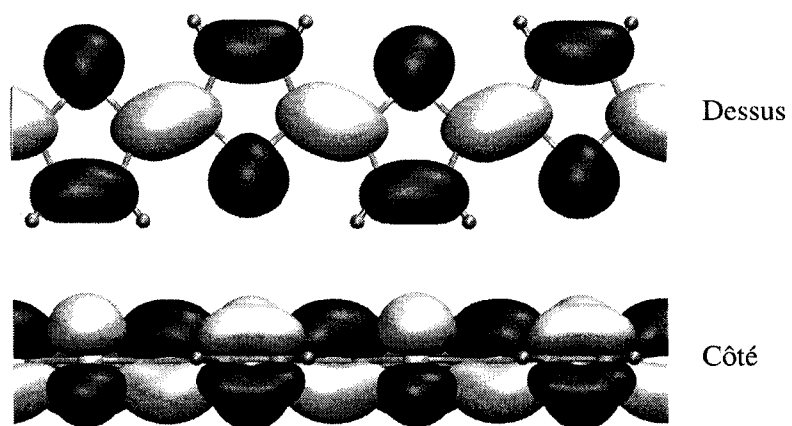


FIG. 5.8 LUMO du polythiophène tel que calculée avec SIESTA. L'isosurface est fixée à une valeur de  $0,075 \text{ \AA}^{-3/2}$ .

## CHAPITRE 6

### RÉSULTATS ET DISCUSSION : RRP3HT

Les résultats obtenus pour le système de rrP3HT présentés dans ce chapitre sont séparés en deux sections. La première section présente les propriétés géométriques du système alors que la seconde en décrit les propriétés électroniques. La grande taille du système rrP3HT fait en sorte que l'obtention de la structure électronique est très exigeante en temps de calcul et en ressources informatiques. En raison de ces contraintes, seul le logiciel SIESTA est utilisé pour étudier le système rrP3HT. De plus, en regard des résultats obtenus pour le polythiophène, SIESTA demeure le logiciel le mieux adapté aux systèmes étudiés.

#### 6.1 Propriétés géométriques

La structure du cristal de rrP3HT est optimisée en plusieurs étapes afin de réduire la taille du problème. Tout d'abord, la géométrie d'une chaîne isolée de rrP3HT,

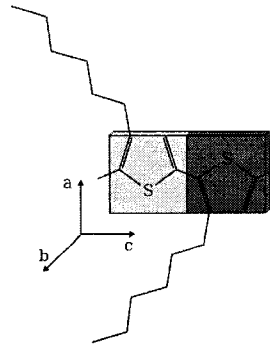


FIG. 6.1 Schéma d'une unité de base d'une chaîne de rrP3HT isolée. La cellule de base est définie par les dimensions des paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

schématisée à la figure 6.1, est optimisée. Cette étape permet d'obtenir la dimension d'équilibre de la cellule de base dans la direction de la chaîne de rrP3HT isolée. La figure 6.2 présente un graphique de l'énergie totale du système en fonction de la dimension  $c$  de la cellule, c'est-à-dire la dimension dans la direction de la chaîne principale  $\pi$ -conjuguée. Chacun des points sur ce graphique correspond à une optimisation complète de la géométrie de la chaîne jusqu'à ce que la force maximale à l'intérieur de la cellule de base aux dimensions fixes soit inférieure à  $10^{-4}$  Ry/Bohr . Près du minimum, l'énergie du système suit l'équation 6.1, ce qui donne une dimension de la cellule à l'équilibre égale à  $c_{eq} = c_{E_{min}} = 7,83$  Å.

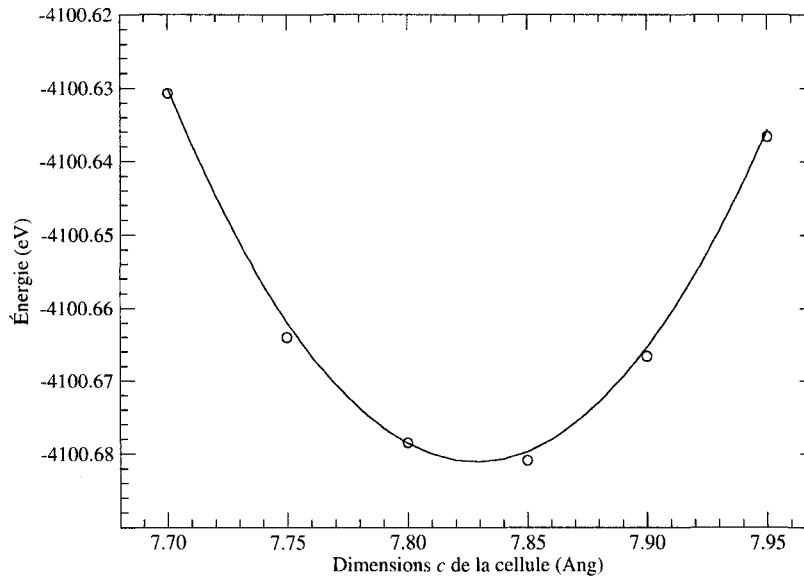


FIG. 6.2 Énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT en fonction de la dimension  $c$  de la cellule de base.

$$E = -3911,76 - 48,2637c + 3,0825c^2 \quad (6.1)$$

Cette dimension d'équilibre est par la suite utilisée pour construire la cellule de base du cristal de rrP3HT. Plusieurs configurations d'empilement des chaînes à l'intérieur de la cellule de base sont testées. La première configuration correspond à l'empilement simple des chaînes de rrP3HT illustrée à la figure 6.3 (a). L'énergie minimum de cette configuration, servant de référence pour les autres configurations, est obtenue lorsque les chaînes sont séparées de 5 Å dans la direction de l'empilement  $\pi$ , c'est-à-dire dans la direction de la dimension  $b$ . De plus, cette configuration stabilise le système de 17 meV/atome par rapport aux chaînes isolées.

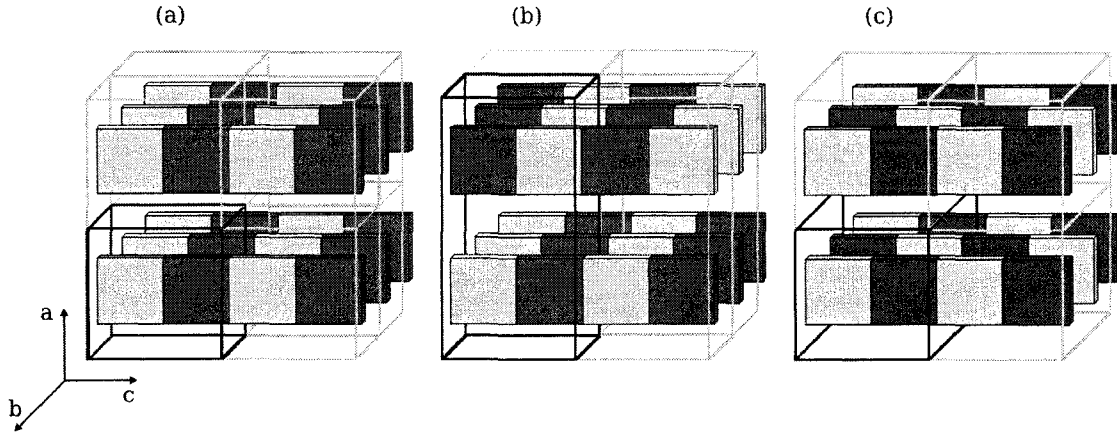


FIG. 6.3 Schémas des configurations d'empilement des chaînes de rrP3HT à l'intérieur de la cellule de base. Les encadrés représentent les cellules de base pour chaque configuration. (a) Configuration simple. (b) Configuration A. (c) Configuration B.

La seconde configuration testée, illustrée à la figure 6.3 (b), correspond à un empilement pour lequel deux chaînes consécutives dans la direction  $a$  du cristal sont décalées d'une demi cellule dans la direction  $c$  (configuration A). La cellule de base pour cette configuration contient donc deux fois plus d'atomes que celle de la configuration simple. L'énergie totale du système dans cette configuration est de 530 meV/atome supérieure à l'énergie du système dans la configuration simple. La configuration A du cristal est donc beaucoup moins favorable énergétiquement que la configuration simple.

La troisième configuration, illustrée à la figure 6.3 (c), correspond à un empilement pour lequel deux chaînes consécutives dans la direction  $b$  du cristal sont décalées d'une demi cellule dans la direction  $c$  (configuration B). La cellule de base de cette configuration possède aussi deux fois plus d'atomes que celle de la configuration simple. L'énergie totale de cette configuration est de 18 meV/atome inférieure à l'énergie de la configuration simple. Cette configuration, menant à une stabilisation de 35 meV/atome par rapport aux chaînes isolées de rrP3HT, est donc la configuration la plus stable. La figure 6.4 illustre la géométrie optimisée à l'intérieur de la cellule de base à l'équilibre.

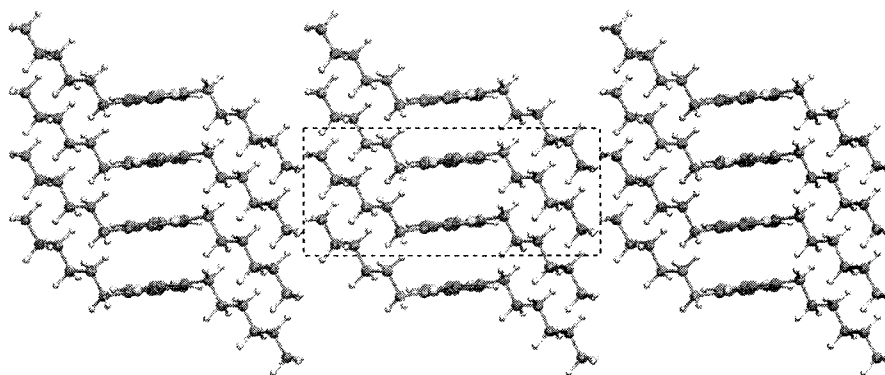


FIG. 6.4 Géométrie optimisée du cristal de rrP3HT. Les lignes pointillées délimitent une cellule de base.

À l'aide de la figure 6.5, il est possible de remarquer que, contrairement à la configuration simple, cette configuration permet la répartition uniforme des chaînes latérales d'alkyles dans l'espace. La stabilisation de la configuration B est donc en bonne partie attribuable à la minimisation de l'énergie d'interaction entre les chaînes latérales d'alkyles, telle que l'énergie associée à la répulsion stérique. La répulsion stérique entre les chaînes latérales d'alkyles peut être vue de la façon suivante. Lorsque deux chaînes latérales d'alkyles sont trop rapprochées, certaines orbitales C-H liantes remplies sont suffisamment proches pour interagir. Chacune

des paires d'orbitales forme alors un système anti-liant composé d'un état liant et d'un état anti-liant, tel qu'illustré à la figure 6.6 [54]. La formation de ce système est donc défavorable, faisant en sorte qu'il existe une répulsion entre les chaînes latérales d'alkyles.

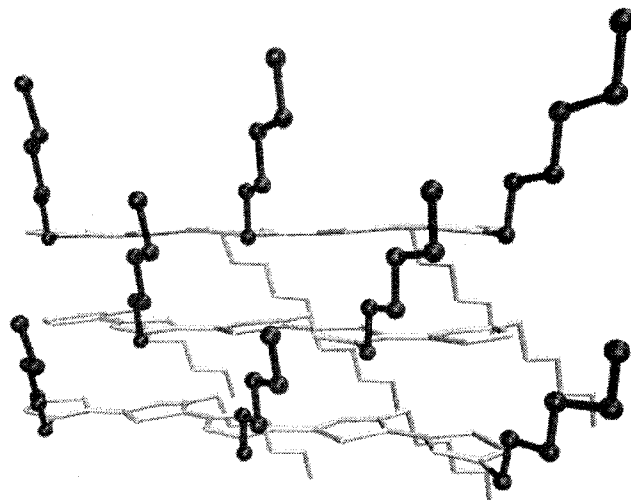


FIG. 6.5 Géométrie optimisée du cristal de rrP3HT illustrant la répartition uniforme des chaînes latérales d'alkyles. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés afin de faciliter la visualisation des chaînes latérales d'alkyles illustrées en noire.

Une optimisation poussée de la dimension  $a$  et  $b$  de la cellule de base de configuration B est effectuée en optimisant complètement la géométrie des chaînes pour chacune des dimensions de cellule testées. La figure 6.7 présente la surface d'énergie totale du système en fonction des dimensions  $a$  et  $b$  de la cellule. La position du minimum d'énergie, c'est-à-dire la dimension d'équilibre de la cellule, est identifiée par une croix sur cette figure. Le graphique de droite de la figure 6.7 possède des courbes de niveau légèrement différentes que celles illustrées sur le graphique de gauche, car l'interpolation cubique faite entre les différents points calculés ne tient pas compte de tous les mêmes points. Le graphique de droite représente mieux la région du minimum d'énergie que le graphique de gauche. En effet, seulement les

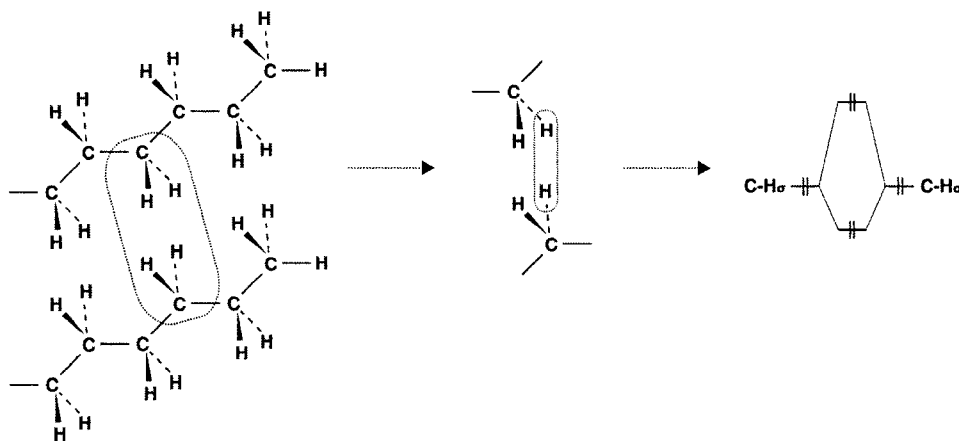


FIG. 6.6 Schéma de la répulsion stérique entre deux chaînes latérales d'alkyles causée par la formation d'un système anti-liant à deux niveaux.

points près du minimum sont utilisés dans l'interpolation, ce qui la rend plus locale. Il est aussi important de remarquer que la variation d'énergie à proximité du minimum est de très faible amplitude. En effet, la variation d'énergie entre les deux extrêmes des échelles de couleur est de 100 meV pour le graphique de gauche et de 10 meV pour le graphique de droite. La précision des valeurs apparaissant sur ces graphiques a été testée en optimisant la géométrie à partir de différentes géométries de départ. L'énergie totale du système optimisé à plusieurs reprises change d'une valeur de l'ordre de 1 meV.

Les dimensions obtenues pour la cellule de base orthorhombique à l'équilibre sont données et comparées aux valeurs expérimentales provenant de la littérature dans le tableau 6.1. La valeur obtenue pour  $a$  est légèrement inférieure aux valeurs expérimentales alors que la valeur obtenue pour  $c$  est légèrement supérieure aux valeurs trouvées dans la littérature. Cependant, les valeurs de  $a$  et  $c$  calculées sont comprises à l'intérieur de l'incertitude sur les valeurs expérimentales obtenues par l'étude la plus récente [29] à l'aide de clichés de diffraction SAED effectués sur des domaines monocristallins.

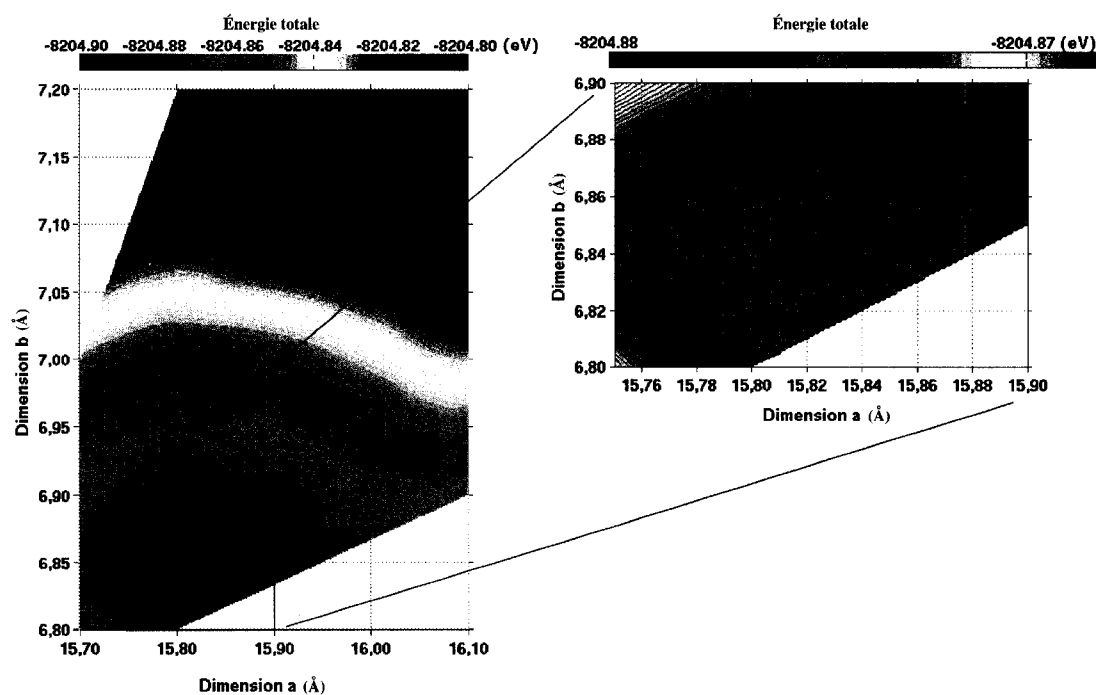


FIG. 6.7 Graphiques de la surface d'énergie totale du système en fonction des dimensions  $a$  et  $b$  de la cellule. Le graphique de droite présente un zoom de la région proche du minimum d'énergie.



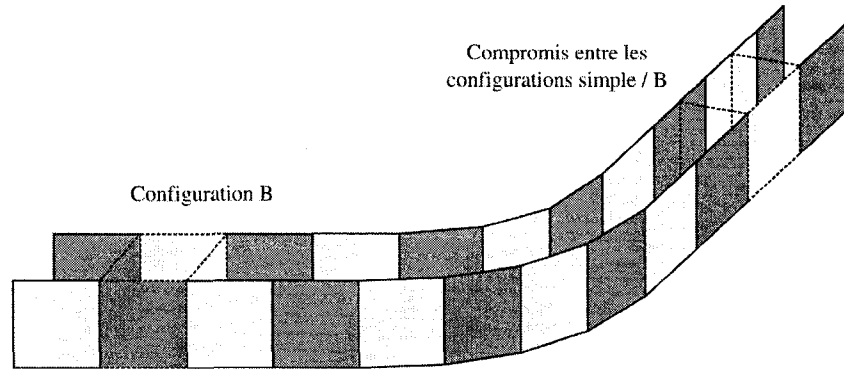


FIG. 6.8 Schéma du repliement des chaînes de rrP3HT forçant un compromis de configuration.

La valeur obtenue pour la dimension  $b$  dans la direction de l'empilement  $\pi$  est plus éloignée des valeurs expérimentales. En effet, la valeur calculée est 11 à 12 % inférieure aux valeurs expérimentales. Malgré la relativement faible variation de l'énergie autour de la dimension d'équilibre de la cellule, l'ajout de l'effet associé à l'énergie thermique ( $kT$ ) n'est pas suffisante pour combler cette différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale de  $b$ .

Il est donc nécessaire de considérer d'autres phénomènes pour expliquer la différence entre la valeur théorique estimée et les valeurs expérimentales. Premièrement, il est possible que l'influence des différents substrats utilisés lors des dépôts expérimentaux soit suffisamment grande pour que les cristaux de rrP3HT forment des structures commensurées au substrat lors de leur formation. Deuxièmement, il est possible que la configuration expérimentale du cristal ne soit pas exactement la même que la configuration théorique. Expérimentalement, les domaines monocristallins sont formés de chaînes se repliant sur elles-mêmes ainsi que de chaînes s'étalant sur plus d'un domaine cristallin. La configuration expérimentale peut donc se situer entre la configuration B et la configuration simple, comme le schématise la figure 6.8. Les distances expérimentales d'équilibre entre deux chaînes consécutives dans la direction de l'empilement  $\pi$  vont de 3,83 Å à 3,90 Å et se situent entre les valeurs

TAB. 6.1 Paramètres de la cellule de base du cristal de rrP3HT à l'équilibre.

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (deg.)	$\beta$ (deg.)	$\gamma$ (deg.)
Ce travail <sup>a</sup>	15,82	6,84	7,83	90,0	90,0	90,0
XRD <sup>b</sup>	16,80	7,66	7,70	90,0	90,0	90,0
XRD <sup>c</sup>	16,63	7,75	7,77	90,0	90,0	90,0
SAED <sup>d</sup>	16,0(0,3)	7,8(0,1)	7,8(0,1)	90,0	90,0	93,5(0,5)

<sup>a</sup> Calculs effectués dans ce travail à l'aide de SIESTA

<sup>b</sup> Étude expérimentale menée par Prosa *et al.* [27]

<sup>c</sup> Étude expérimentale menée par Tashiro *et al.* [28]

<sup>d</sup> Étude expérimentale menée par M.Brinkmann et P Rannou [29]

théoriques de 3,42 Å pour la configuration B et de 5 Å pour la configuration simple. En passant de la configuration simple à la configuration B, la distance entre deux chaînes consécutives dans la direction de l'empilement  $\pi$  et l'énergie totale du système diminuent. Le gain d'énergie associée à la courbure favorable des chaînes peut être suffisant pour forcer un compromis entre la configuration simple et la configuration B. Le gain d'énergie nécessaire au compromis de la configuration peut être relativement faible puisqu'il ne doit être qu'une fraction de la différence d'énergie entre la configuration simple et la configuration B.

D'autres paramètres liés à la géométrie du système sont comparés aux résultats provenant de la littérature. Les valeurs des angles  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$ , définis sur le schéma de la figure 6.9, sont déterminées à partir de la cellule de base à l'équilibre. Ces trois angles correspondent aux inclinaisons des chaînes latérales d'alkyles et des chaînes principales par rapport aux axes de la cellule. Les valeurs obtenues pour ces angles par l'optimisation DFT de la géométrie sont les suivantes :

$$\theta_1 = 34,1^\circ$$

$$\theta_2 = 39,2^\circ$$

$$\theta_3 = 6,9^\circ$$

Ces angles permettent de comparer la géométrie obtenue aux différents modèles proposés dans la littérature. La géométrie obtenue correspond bien au second modèle proposé par Prosa *et al.* [27] illustré à la figure 2.5. Ce modèle est en accord avec l'orientation des chaînes latérales d'alkyles et des chaînes principales illustrée à la figure 6.4. L'angle  $\theta_3$  obtenu par Prosa *et al.* [27] est de  $5^\circ$ , ce qui est relativement proche de la valeur théorique calculée ( $6,9^\circ$ ) dans ce travail.

Il est aussi possible de remarquer sur la figure 6.4 que les chaînes latérales d'alkyles ne sont pas interdigitées, ce qui invalide le modèle de Tashiro *et al.* [28]. Les chaînes latérales d'alkyles sont plutôt inclinées afin d'accomoder leur longueur à la taille de la cellule comme le propose Tashiro *et al.* [28] dans le modèle incliné. Ce modèle considère que les chaînes latérales demeurent dans le plan défini par les directions  $a$  et  $b$  et prévoit une inclinaison de  $50^\circ$  des chaînes par rapport à la direction  $a$ . Toutefois, la géométrie d'équilibre obtenue dans ce travail montre clairement que les chaînes latérales ne sont pas dans ce plan. Malgré cette différence, l'angle obtenu par trigonométrie sphérique à l'aide des angles  $\theta_1$  et  $\theta_2$  entre les chaînes latérales et la direction  $a$  est de  $\theta = 50,1^\circ$ . L'inclinaison obtenue pour les chaînes latérales d'alkyles est presque identique à celle prévue par le modèle incliné de Tashiro *et al.* [28].

## 6.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques du cristal de rrP3HT sont calculées à partir de la géométrie optimisée de la configuration la plus stable, c'est-à-dire la configuration B. La figure 6.10 illustre la structure de bande calculée à l'aide du logiciel SIESTA. Cette structure de bande possède de nombreuses dégénérescences aux points Y et Z. Ceci indique l'existence de deux éléments de symétrie dans la cellule de base repliant la structure de bande. En effet, la symétrie « screw axis »  $2_1$ , présente dans

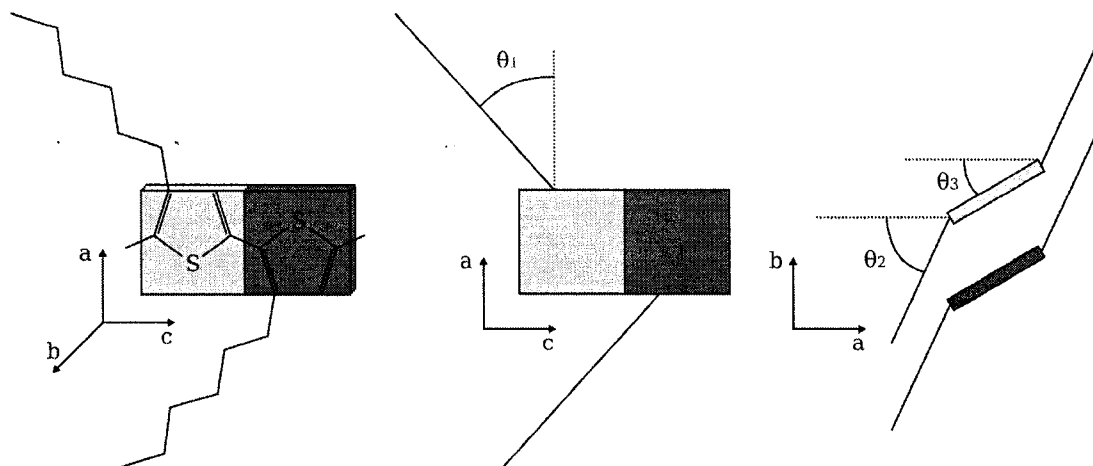


FIG. 6.9 Schéma du cristal de rrP3HT dans la configuration B et des angles  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  et  $\theta_3$ .

la cellule du polythiophène, est aussi présente dans la cellule de base du rrP3HT, ce qui se traduit par la dégénérescence des bandes au point Z. De plus, la cellule de base de la configuration B du cristal de rrP3HT possède aussi une symétrie  $C_2$  menant à la dégénérescence des bandes au point Y.

Afin de simplifier l'analyse de la structure de bande du cristal de rrP3HT illustrée à la figure 6.10, les structures de bande du polythiophène et du rrP3HT dans la configuration simple et dans la configuration B sont respectivement illustrées côte-à-côte à la figure 6.11. La structure de bande du rrP3HT dans la configuration simple à l'équilibre est obtenue en utilisant une super-cellule composée de deux cellules de base dans la direction  $b$ . Ceci permet d'inclure deux chaînes de polymère dans le calcul puisque la cellule de base de la configuration simple ne contient qu'une seule chaîne de polymère. L'utilisation de la super-cellule permet de replier les bandes au point Y et ainsi obtenir une structure de bande similaire à la fois à celle du polythiophène et à celle du rrP3HT dans la configuration B.

La figure 6.11 montre aussi trois groupes de lignes pointillées reliant ensemble les bandes correspondantes dans les trois systèmes présentés. Il est possible de

remarquer que chacune des bandes dans la structure de bande du polythiophène est associée à deux bandes dans les structures de bande du rrP3HT, car les cellules utilisées pour les calculs sur les systèmes de rrP3HT contiennent deux chaînes de polymère.

Tout d'abord, en considérant le dédoublement des bandes, la structure de bande du polythiophène est très semblable à la structure de bande du rrP3HT dans la configuration simple. En effet, la dispersion relative des bandes dans la direction  $\Gamma$ -Z ainsi que le comportement croissant ou décroissant en énergie des bandes correspondantes dans les deux systèmes sont similaires. La structure de bande du polythiophène ne présente pas la direction  $\Gamma$ -Y puisqu'il s'agit d'un système unidimensionnel et que les bandes dans cette direction seraient parfaitement plates. Le rapprochement des chaînes de rrP3HT dans la direction  $b$  jusqu'à une distance de 5 Å, formant le cristal de rrP3HT dans la configuration simple, provoque la légère dispersion des bandes dans la direction  $\Gamma$ -Y vue sur la structure de bande au centre de la figure 6.11.

Par la suite, dans les systèmes de rrP3HT, il est possible de remarquer que la dispersion des bandes dans la direction  $\Gamma$ -Y est beaucoup plus grande pour la configuration B que pour la configuration simple. La configuration B permet un plus grand rapprochement des chaînes dans la direction de l'empilement  $\pi$  que la configuration simple. Le recouvrement inter-chaînes des fonctions d'onde, et par conséquent la dispersion des bandes dans la direction  $\Gamma$ -Y, est donc plus grand pour la configuration B que pour la configuration simple.

La comparaison des structures de bande des deux systèmes de rrP3HT dans la direction  $\Gamma$ -Z, à l'aide de la figure 6.11, permet d'observer une variation importante sous le niveau de Fermi de la position en énergie des états dégénérés au point Z. Cet effet est causé par l'augmentation de la dispersion des bandes « plates » en

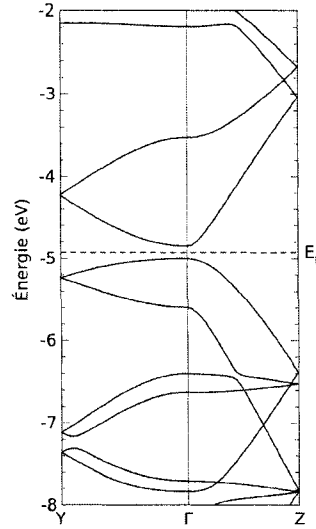


FIG. 6.10 Structure de bande du cristal de rrP3HT à l'équilibre.

passant de la configuration simple à la configuration B, ce qui pousse deux états dégénérés vers le haut et deux autres vers le bas.

En observant les structures de bande des deux systèmes de rrP3HT, il est simple d'associer sur les deux graphiques chacune des deux regions encadrées de plus haute énergie, car le comportement des bandes est similaire. Cependant, pour la région encadrée à plus basse énergie, le comportement des bandes dans les deux graphiques semble différent. Afin d'approfondir la compréhension de cette région de la structure de bande et, de façon plus générale, de la structure électronique du système cristallin de rrP3HT, il est nécessaire de considérer la nature des fonctions d'onde.

La figure 6.12 associe une fonction d'onde au point  $\Gamma$  à chacune des bandes de la structure de bande du cristal de rrP3HT. Il est possible de remarquer que les fonctions d'onde 3, 4, 6 et 8 à la figure 6.12 possèdent chacune un noeud entre les chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement  $\pi$  alors que les fonctions

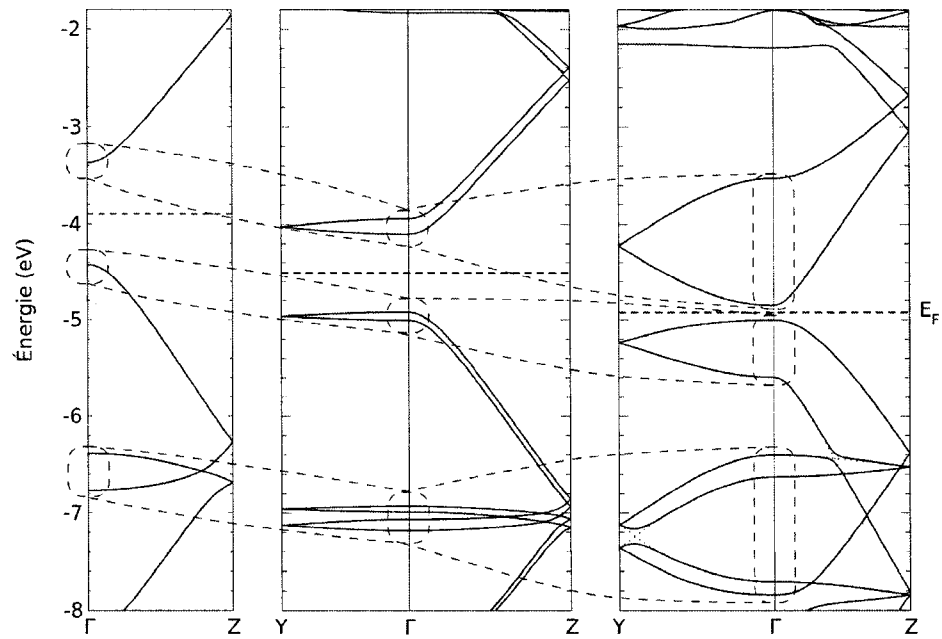


FIG. 6.11 Comparaison de la structure de bande du rrP3HT avec celle du polythiophène. Gauche : Structure de bande du polythiophène. Centre : Structure de bande d'une super-cellule de rrP3HT de configuration simple. Droite : Structure de bande du rrP3HT de configuration B

d'onde 1, 2, 5 et 7 n'en possèdent pas. Ceci confère un caractère anti-liant aux fonctions d'onde 3, 4, 6 et 8 et un caractère liant aux fonctions d'onde 1, 2, 5 et 7 dans la direction de l'empilement  $\pi$ . Un rapprochement des chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement  $\pi$  entraîne une déstabilisation en énergie au point  $\Gamma$  des bandes à caractère anti-liant et une stabilisation des bandes à caractère liant.

Dans les deux régions de plus haute énergie, le passage de la configuration simple à la configuration B engendre donc une « ouverture » des paires de bandes dégénérées au point Y. La région à plus basse énergie présente aussi le même comportement en considérant le croisement des bandes représenté par les lignes pointillées à la figure 6.12. Cependant, la symétrie de ces bandes fait en sorte que celles-ci ne peuvent se croiser, car les interactions entre ces états sont possibles. Il est aussi possible de remarquer sur la structure de bande dans la direction  $\Gamma$ -Z un second croisement de bandes empêché dû à la symétrie identique des fonctions d'onde par rapport au plan des chaînes de rrP3HT. Plusieurs autres bandes se croisent malgré que la symétrie des fonctions d'onde associées à celles-ci ne devrait pas le permettre. Cependant, les éléments de symétrie présent dans la cellule de base du cristal de rrP3HT provoquent le repliement de la structure de bande et permettent d'éliminer les croisements de bandes lors du « dépliage ». À la figure 6.12, les fonctions d'onde du cristal de rrP3HT sont classées sous deux colonnes selon leur symétrie par rapport à l'élément de symétrie « screw axis »  $2_1$  afin de simplifier le « dépliage » de la structure de bande autour du point Z. L'opération de dépliage de la structure de bande est illustrée à la figure 6.13. Le dernier croisement de bande présent dans la structure de bande à droite de la figure 6.13 est éliminé en « dépliant » les bandes autour de Y.

Les caractéristiques importantes de la structure de bande du cristal de rrP3HT sont aussi étudiées en fonction des dimensions de la cellule de base. Les structures de bande « dépliées » permettent d'identifier plus facilement la dispersion totale des



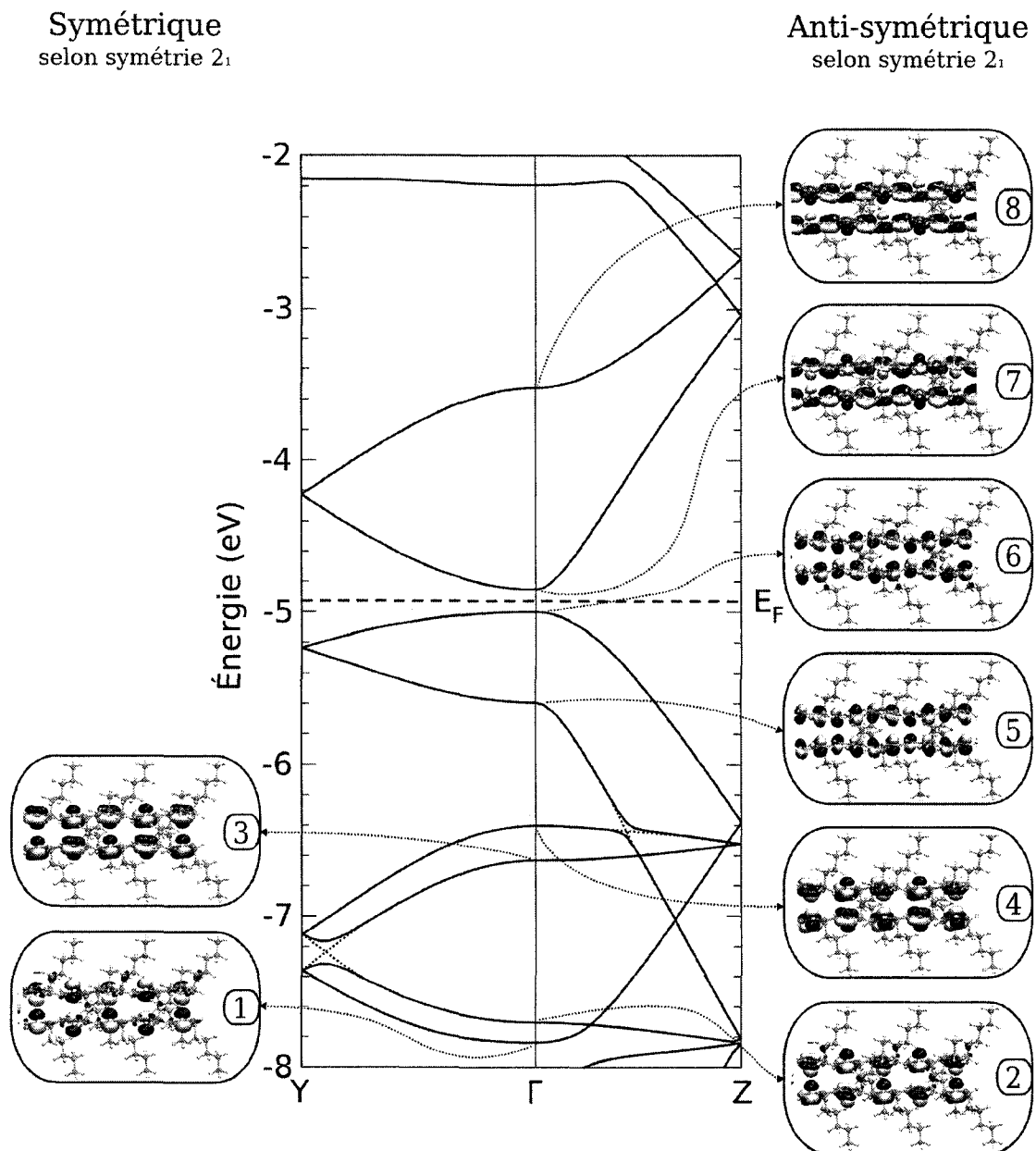


FIG. 6.12 Structure de bande du cristal de rrP3HT à l'équilibre. Les fonctions d'onde associées aux bandes à  $\Gamma$  sont classées selon leur symétrie. Les isosurfaces sont fixées à une valeur de  $0,1 \text{ \AA}^{-3/2}$ .

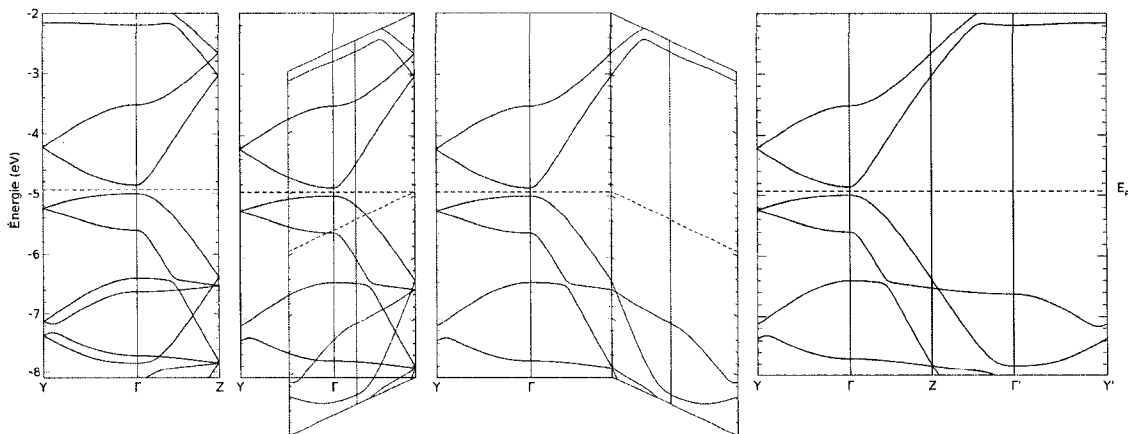


FIG. 6.13 Opération de dépliage de la structure de bande du cristal de rrP3HT à l'équilibre.

bandes, c'est-à-dire la dispersion dans les directions  $\Gamma$ -Y- $\Gamma'$  ou  $\Gamma$ -Z- $\Gamma'$ . La variation de la largeur de la bande interdite ainsi que les variations de la dispersion des orbitales HOMO et LUMO en fonction de la dimension  $b$  de la cellule de base sont illustrées sur les graphiques des figures 6.14, 6.15 et 6.16. Les variations de ces propriétés en fonction de la dimension  $a$  de la cellule de base ne sont pas présentées puisqu'elles sont de très faibles amplitudes par rapport aux variations induites par un changement de la dimension  $b$ .

Le graphique de la figure 6.14 présente une largeur de la bande interdite de 0,145 eV au point  $\Gamma$  pour la dimension d'équilibre de la cellule. De plus, ce graphique illustre la dépendance linéaire de la largeur de la bande interdite avec la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$ . En effet, à proximité de la géométrie d'équilibre, une diminution de 1 Å de la dimension  $b$  entraîne une fermeture de la bande interdite de 0,49 eV. Un effet similaire est observé expérimentalement dans des films photoconducteurs formés de cristaux liquides organiques ordonnés. Lors de l'application d'une pression sur le système, la variation de la résistivité mesurée par l'entremise du photocourant permet d'observer la transition du système d'isolant à semiconducteur [55].

Par ailleurs, les graphiques des figures 6.15 et 6.16 illustrent que la dispersion des bandes HOMO et LUMO est plus grande dans la direction  $\Gamma$ -Z que dans la direction  $\Gamma$ -Y. La dispersion intra-chaîne est donc plus grande que la dispersion inter-chaîne qui est tout de même appréciable. De plus, ces deux graphiques illustrent aussi l'augmentation linéaire de la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans les directions  $\Gamma$ -Y et  $\Gamma$ -Z avec la diminution de la dimension  $b$  de la cellule. Selon le graphique de la figure 6.15, la dispersion de la bande HOMO possède un taux de variation de 0,485 eV/Å dans la direction  $\Gamma$ -Y alors que le taux de variation dans la direction  $\Gamma$ -Z est de 0,362 eV/Å. À l'équilibre, la dispersion de la bande HOMO est de 0,596 eV dans la direction  $\Gamma$ -Y et de 2,843 eV dans la direction  $\Gamma$ -Z. Selon le graphique de la figure 6.16, la dispersion de la bande LUMO possède un taux de variation de 0,671 eV/Å dans la direction  $\Gamma$ -Y alors que le taux de variation dans la direction  $\Gamma$ -Z est de 0,420 eV/Å. À l'équilibre, la dispersion de la bande LUMO est de 1,332 eV dans la direction  $\Gamma$ -Y et de 2,665 eV dans la direction  $\Gamma$ -Z. Il est intéressant de remarquer que la variation de la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$  n'influence pas seulement la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans cette direction, mais également de manière modérée la dispersion de ces bandes dans la direction intra-chaîne.

La nature des fonctions d'onde HOMO et LUMO du cristal de rrP3HT, illustrées de façon plus claire aux figures 6.17 et 6.18, permet d'expliquer les variations observées aux figures 6.14, 6.15 et 6.16. La fonction d'onde HOMO possède un caractère anti-liant alors que la LUMO à un caractère liant dans la direction de l'empilement  $\pi$ . La diminution de la dimension  $b$  rapproche les chaînes de rrP3HT et accentue le caractère liant ou anti-liant des fonctions d'onde. Les bandes HOMO et LUMO sont alors respectivement déstabilisée et stabilisée en énergie au point  $\Gamma$ , ce qui augmente leur dispersion et diminue la largeur de la bande interdite.

L'étude de la structure électronique du cristal de rrP3HT permet de tirer plusieurs

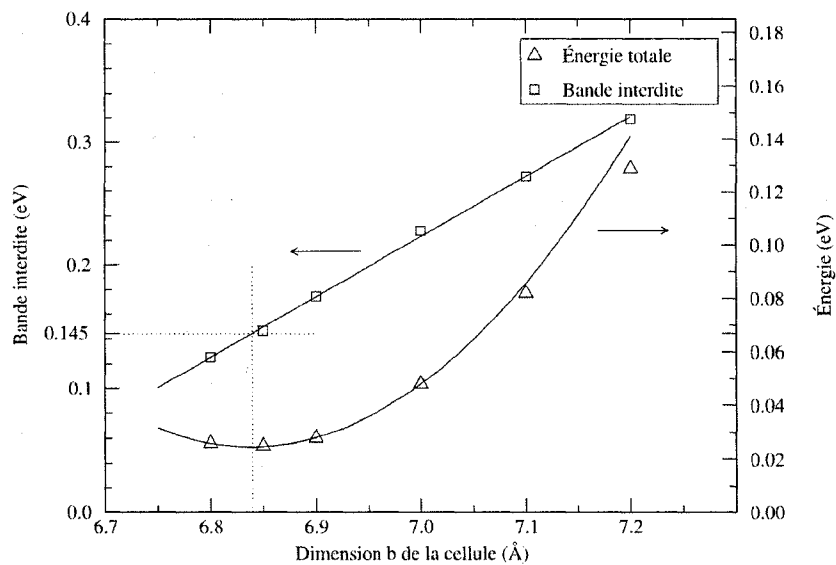


FIG. 6.14 Largeur de la bande interdite au point  $\Gamma$  en fonction de la dimension  $b$  dans la direction de l'empilement  $\pi$ .

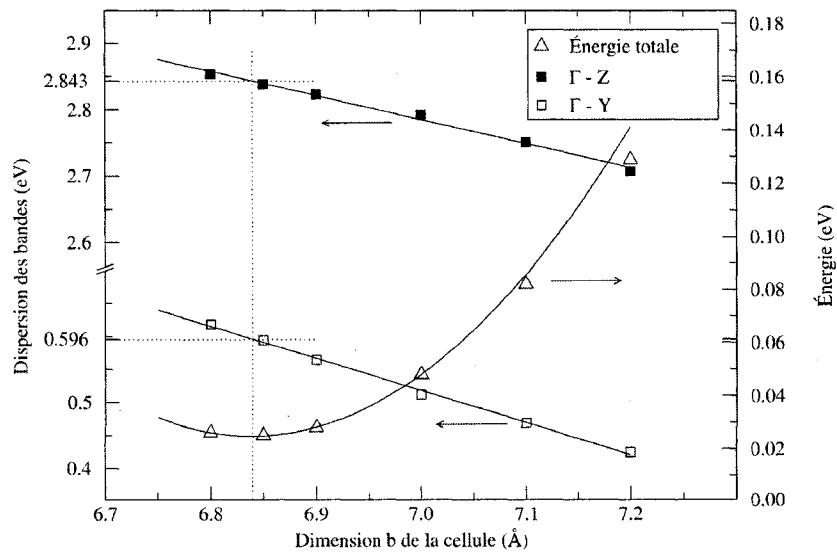


FIG. 6.15 Dispersion de la bande HOMO en fonction de la dimension  $b$  dans la direction de l'empilement  $\pi$ .

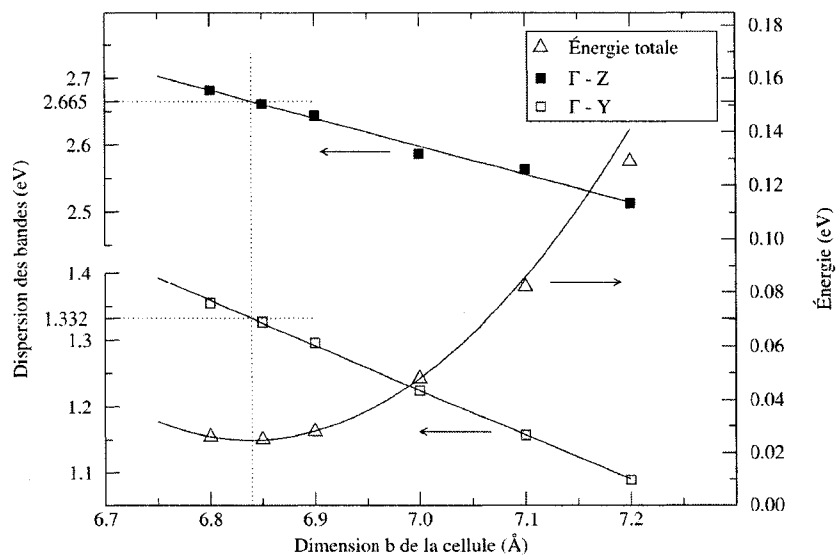


FIG. 6.16 Dispersion de la bande LUMO en fonction de la dimension  $b$  dans la direction de l'empilement  $\pi$ .

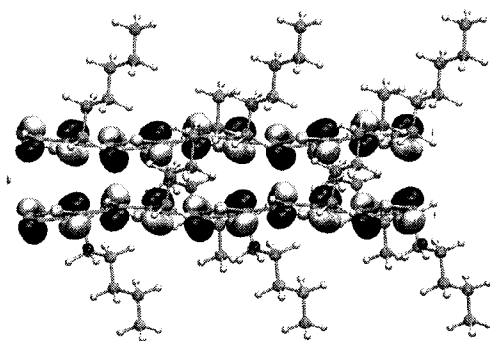


FIG. 6.17 Fonction d'onde HOMO du cristal de rrP3HT à l'équilibre. L'isosurface est fixée à une valeur de  $0,1 \text{ Å}^{-3/2}$ .

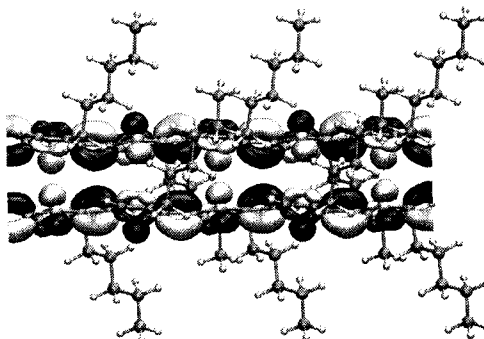


FIG. 6.18 Fonction d'onde LUMO du cristal de rrP3HT à l'équilibre. L'isosurface est fixée à une valeur de  $0,1 \text{ \AA}^{-3/2}$ .

conclusions. Premièrement, la variation de la dimension de la cellule de base dans la direction des chaînes latérales d'alkyles affecte très peu les propriétés électroniques du cristal. L'ingénierie de la dimension de la cellule dans cette direction ne peut donc pas être utilisée pour designer les propriétés électroniques du cristal. Cependant, cette particularité pourrait permettre au cristal de rrP3HT d'être commensuré au substrat lors d'un dépôt sans que sa structure électronique ne soit affectée.

Deuxièmement, la variation de la dimension de la cellule de base dans la direction de l'empilement  $\pi$  affecte de façon importante les propriétés électroniques du système. En effet, une variation de la dimension  $b$  de la cellule causée par une pression de 210 MPa cause une variation de la largeur de la bande interdite pouvant atteindre 53% de la valeur d'équilibre. Lorsque soumise à la même déformation de la cellule de base, la dispersion des bandes HOMO et LUMO varie de 8 à 13% dans la direction  $\Gamma$ -Y et de 2 à 3% dans la direction  $\Gamma$ -Z.

Ces variations des propriétés électroniques du cristal de rrP3HT associées à des variations de relativement faibles amplitudes des propriétés structurales du système sont d'une grande importance. En effet, la conception des cellules photovoltaïques

organiques à haute efficacité nécessite une optimisation des propriétés électroniques des matériaux utilisés. En ce qui concerne le rrP3HT, il est nécessaire d'améliorer son efficacité de transport des porteurs de charge positifs. De plus, il est aussi important dans le système organique mixte de préserver l'alignement optimal des bandes du rrP3HT avec celles de l'accepteur d'électrons afin d'assurer la dissociation des excitons, tout en conservant la plus grande différence de potentiel possible entre les porteurs de charge. La résolution de ce problème complexe d'ingénierie des propriétés électroniques des matériaux n'est possible que s'il existe un moyen de moduler celles-ci. Les résultats présentés dans ce mémoire sont importants, puisqu'ils impliquent que le design des propriétés électroniques d'un matériaux type utilisé dans les cellules photovoltaïques organiques est techniquement réalisable.

## CONCLUSION

Le projet de recherche effectué a permis l'avancement des connaissances théoriques sur les deux matériaux étudiés, soient le polythiophène et le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier cristallin. Cette étude est la première étape à franchir afin de comprendre la structure électronique des systèmes organiques mixtes utilisés dans les cellules solaires organiques.

Premièrement, les résultats obtenus pour le polythiophène permettent de clarifier certaines valeurs présentes dans la littérature, malgré que ce système était initialement utilisé comme référence. La comparaison de la géométrie ainsi que des propriétés électroniques des fonctions d'onde frontières obtenues pour le polythiophène avec la littérature a permis de s'assurer de la qualité des calculs effectués à l'aide des logiciels SIESTA et ABINIT ainsi que de justifier l'utilisation des différents paramètres de calcul DFT. Les différences de géométrie observées entre les résultats de calculs DFT de la littérature et les calculs effectués dans le cadre de ce projet sont inférieures à 1,7%. La dispersion des bandes HOMO et LUMO calculée à l'aide des deux logiciels sont aussi très proche de celle de la littérature. De plus, les largeurs de bandes interdites de 1,05 eV et 1,09 eV, calculées respectivement avec SIESTA et ABINIT, sont consistantes avec la sous-estimation de 40 à 50% de la valeur expérimentale commise par des calculs DFT dans l'approximation LDA. Par la suite, l'explication détaillée des particularités de la structure de bande du polythiophène reliées aux symétries présentes dans la cellule de base permet de clarifier certains résultats de la littérature. En effet, l'explication des repliements et des croisements de bandes nécessite l'étude des fonctions d'onde et n'est généralement pas abordée dans la littérature.

Deuxièmement, l'étude du cristal de rrP3HT a permis de confirmer et de com-



menter plusieurs résultats expérimentaux provenant de la littérature et portant sur la géométrie du système. Afin de déterminer la configuration d'équilibre, uniquement les configurations les plus probables parmi le grand nombre de configurations possibles pour ce système de nature polymérique sont testées. Cette optimisation théorique de la configuration et de la géométrie du cristal de rrP3HT permet de corroborer certains modèles de structure proposés dans la littérature à partir de résultats expérimentaux provenant de différentes méthodes de diffraction. En effet, les chaînes latérales d'alkyles sont inclinées de  $50,1^\circ$  pour s'accomoder de la dimension de la cellule base sans s'interdigiter.

Il a été nécessaire de tirer des conclusions à partir de calculs effectués sur des systèmes parfaits, car le traitement par calculs DFT de systèmes de grandes tailles incluant des défauts est trop exigeant en temps de calcul. En effet, les défauts, qui sont par définition non-périodiques, doivent être suffisamment espacés afin qu'ils n'interagissent pas ensemble, ce qui mène à des systèmes de trop grandes tailles pour être étudiés à l'heure actuelle. Les résultats obtenus pour les cristaux parfaits de rrP3HT ont permis de déduire que les configurations expérimentales sont proches de la configuration calculée qui minimise l'énergie, mais qu'elles sont suffisamment sensibles aux conditions expérimentales pour se concilier avec une autre configuration proche en énergie. En effet, les distances expérimentales entre deux chaînes consécutives dans la direction de l'empilement  $\pi$  vont de 3,83 Å à 3,90 Å et se situent entre les valeurs théoriques de 3,42 Å pour la configuration d'équilibre et de 5 Å pour la seconde configuration calculée proche en énergie.

Par la suite, l'étude de la structure électronique du cristal de rrP3HT a été faite pour des systèmes soumis à différentes contraintes afin d'établir les caractéristiques du rrP3HT pour une large gamme de conditions et ainsi ouvrir la voie au design et à l'ingénierie des propriétés des systèmes contenant du rrP3HT. Cette étude a permis de déterminer que la variation de la largeur de la bande interdite ainsi que les

variations de la dispersion des bandes HOMO et LUMO en fonction de la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$  sont linéaire à proximité de la géométrie d'équilibre. La largeur d'équilibre de la bande interdite est de 0,145 eV et la diminution de 1 Å de la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$  entraîne une fermeture de la bande interdite de 0,49 eV due à l'augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO. La dispersion de la bande HOMO possède des taux de variation de 0,485 eV/Å et de 0,362 eV/Å respectivement dans les directions  $\Gamma$ -Y et  $\Gamma$ -Z alors que ces taux de variation de la dispersion sont de 0,671 eV/Å et de 0,420 eV/Å pour la bande LUMO. Il est important de souligner que la dispersion de ces bandes dans la direction inter-chaîne est appréciable et que la variation de la dimension de la cellule dans la direction de l'empilement  $\pi$  n'influence pas seulement cette dispersion, mais influence aussi la dispersion dans la direction intra-chaîne. L'influence de la dimension de la cellule dans la direction des chaînes latérales d'alkyles est très faible en comparaison de l'influence de la dimension dans la direction de l'empilement  $\pi$ . Les calculs théoriques ont donc eu comme avantage de permettre l'étude d'un système sous contraintes sans que des méthodes expérimentales, telles que des méthodes de dépôts ou de traitements de surface, n'aient à être développées.

Les résultats obtenus lors de ce projet de recherche serviront de point de référence à l'étude de systèmes organiques mixtes typiquement utilisés dans les cellules solaires organiques. L'étude théorique des systèmes organiques mixtes est nécessaire, car la compréhension des phénomènes physiques derrière l'influence de l'ordre, de l'orientation cristalline ainsi que de la morphologie de ces systèmes sur leurs propriétés électroniques n'est pas encore établie. De plus, les calculs devront tenir compte des effets causés par un champ électrique créé par des électrodes afin d'obtenir des résultats se rapprochant le plus possible de la situation réelle d'une cellule photovoltaïque.

Par la suite, il est aussi nécessaire d'étudier les propriétés optiques de ces systèmes organiques mixtes utilisés dans les cellules solaires. L'évaluation des spectres optiques pour différentes configurations de mélanges de polymères pourra être faite à l'aide de la théorie des perturbations à plusieurs corps dans une formulation basée sur les fonctions de Green [56] en résolvant l'équation à deux corps de Bethe-Salpeter [57] qui décrit les excitations électroniques neutres générées par l'absorption optique. Cette étude sera complexe, car il est important de traiter rigoureusement les effets causés par la redistribution de la géométrie du système suite à une excitation. De plus, cette étude des spectres optiques permettra de tirer des conclusions sur le transfert de charges survenant aux interfaces donneur-accepteur dans les systèmes mixtes [58].

Ce projet de recherche ainsi que sa continuité ont comme objectif premier d'accroître les connaissances sur les propriétés électroniques et optiques des systèmes organiques mixtes. La compréhension des phénomènes physiques prenant place dans ces matériaux, telle que l'importance de l'ordre sur le transport de charge dans le mélange donneur-accepteur, est nécessaire à l'ingénierie de leurs propriétés. L'ingénierie des systèmes de semiconducteurs organiques permettra d'obtenir des matériaux ayant les propriétés recherchées, telle qu'une mobilité améliorée, afin que leur utilisation dans les cellules photovoltaïques organiques mène à une efficacité de conversion d'énergie technologiquement viable.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Arnulf JÄGER-WALDAU, “Photovoltaics and renewable energies in europe”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 1414–1437, 2007.
- [2] Tom MARKVART, Luis CASTANER, Peter AHM, and Frederik KREBS, “Renewable energy for power and transport”, *Riso energy report 5*, pp. 37–40, 2006.
- [3] Martin A. GREEN, Keith EMERY, David L. KING, Yoshihiro HISHIKAWA, and Wilhelm WARTA, “Short communication solar cell efficiency tables (version 29)”, *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, vol. 15, no. 1, pp. 35–40, 2007.
- [4] Alex C. MAYER, Shawn R. SCULLY, Brian E. HARDIN, Michael W. ROWELL, and Michael D. MCGEHEE, “Polymer-based solar cells”, *Materials Today*, vol. 10, pp. 28–33, 2007.
- [5] Christoph J. BRABEC, N. Serdar SARICIFTCI, and Jan C. HUMMELEN, “Plastic solar cells”, *Advanced Functional Materials*, vol. 11, pp. 15–26, 2001.
- [6] Eva BUNDGAARD and Frederik C. KREBS, “Low band gap polymers for organic photovoltaics”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 954–985, 2007.
- [7] Emmanuel KYMAKIS and Gehan A.J. AMARATUNGA, “Carbon nanotubes as electron acceptors in polymeric photovoltaics”, *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 10, pp. 300–305, 2005.
- [8] Antonio FACCHETTI, “Semiconductors for organic transistors”, *Materials Today*, vol. 10, pp. 28–37, 2007.
- [9] R. Joseph KLINE, Michael D. MCGEHEE, and Michael F. TONEY, “Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors”, *Nature Materials*, vol. 5, pp. 222–228, 2006.

- [10] H. SIRRINGHAUS, P. J. BROWN, R. H. FRIEND, M. M. NIELSEN, K. BECHGAARD, B. M. W. LANGEVELD-VOSS, A. J. H. SPIERING, R. A. J. JANSSEN, E. W. MEIJER, P. HERWIG, and D. M. DE LEEUW, “Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers”, *Nature*, vol. 401, pp. 685–688, 1999.
- [11] Alberto SALLEO, “Charge transport in polymeric transistors”, *Materials Today*, vol. 10, pp. 38–45, 2007.
- [12] Alberto SALLEO, T. W. CHEN, A. R. VÖLKEL, Y. WU, P. LIU, B. S. ONG, and R. A. STREET, “Intrinsic hole mobility and trapping in a regioregular poly(thiophene)”, *Physical Review B*, vol. 70, pp. 115311, 2004.
- [13] N. Serdar SARICIFTCI, “Plastic photovoltaic devices”, *Materials Today*, vol. 7, pp. 36–40, 2004.
- [14] Hui JIN, Yanbing HOU, Xianguo MENG, Yan LI, Quanmin SHI, and Feng TENG, “Enhanced photovoltaic properties of polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells by thermal annealing”, *Solid State Communications*, vol. 142, pp. 181–184, 2007.
- [15] N. S. SARICIFTCI, L. SMILOWITZ, A. J. HEEGER, and F. WUDL, “Photoinduced electron transfert from a conducting polymer to buckminsterfullerene”, *Science*, vol. 258, pp. 1474–1476, 1992.
- [16] G. YU, J. GAO, J. C. HUMMELEN, F. WUDL, and A. J. HEEGER, “Polymer photovoltaic cells : Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions”, *Science*, vol. 270, pp. 1789–1791, 1995.
- [17] Sean E. SHAHEEN, Christoph J. BRABEC, N. Serdar SARICIFTCI, Franz PADINGER, Thomas FROMHERZ, and Jan C. HUMMELEN, “2.5% efficient organic plastic solar cells”, *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 841–843, 2001.
- [18] Valentin D. MIHAILETCHI, Hangxing XIE, Bert De BOER, Lacramioara M. POPESCU, Jan C. HUMMELEN, Paul W. M. BLOM, and L. Jan

- ANTON KOSTER, “Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl  $c_{61}$ -butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer”, *Applied Physics Letters*, vol. 89, no. 1, pp. 012107, 2006.
- [19] K. NORRMAN, N.B. LARSEN, and F.C. KREBS, “Lifetimes of organic photovoltaics : Combining chemical and physical characterisation techniques to study degradation mechanisms”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 2793–2814, 2006.
- [20] C. J. BRABEC, S. E. SHAHEEN, T. FROMHERZ, F. PADINGER, J. C. HUMMELEN, A. DHANABALAN, R. A. J. JANSSEN, and N. S. SARICIFTCI, “Organic photovoltaic devices produced from conjugated polymer / methanofullerene bulk heterojunctions”, *Synthetic Metals*, vol. 121, pp. 1517–1520, 2001.
- [21] A. MOLITON, *Optoelectronics of molecules and polymers*, Springer, New York US, 2006.
- [22] W. MA, C. YANG, X. GONG, K. LEE, and A. J. HEEGER, “Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology”, *Advanced Functional Materials*, vol. 15, pp. 1617–1622, 2005.
- [23] F. PADINGER, R. S. RITTBERGER, and N. S. SARICIFTCI, “Effects of postproduction treatment on plastic solar cells”, *Advanced Functional Materials*, vol. 13, pp. 85–88, 2003.
- [24] Abu Md. ASADUZZAMAN, Karla SCHMIDT-D’ALOISIO, Yi DONG, and Michael SPRINGBORG, “Properties of polythiophene and related conjugated polymers : a density-functional study”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, no. 14, pp. 2714–2722, 2005.

- [25] G. BROCKS, “Density functional study of polythiophene derivatives”, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 43, pp. 17327–17333, 1996.
- [26] T. J. PROSA, M. J. WINOKUR, Jeff MOULTON, Paul SMITH, and A. J. HEEGER, “X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes) : an example of an inverse comb”, *Macromolecules*, vol. 25, no. 17, pp. 4364–4372, 1992.
- [27] T.J. PROSA, M.J. WINOKUR, and R.D. McCULLOUGH, “Evidence of a novel side chain structure in regioregular poly(3-alkylthiophenes)”, *Macromolecules*, vol. 29, no. 10, pp. 3654–3656, 1996.
- [28] K. TASHIRO, M. KOBAYASHI, T. KAWAI, and K. YOSHINO, “Crystal structural change in poly(3-alkyl thiophene)s induced by iodine doping as studied by an organized combination of x-ray diffraction, infrared/raman spectroscopy and computer simulation techniques”, *Polymer*, vol. 38, no. 12, pp. 2867–2879, 1997.
- [29] M. BRINKMANN and P. RANNOU, “Effect of molecular weight on the structure and morphology of oriented thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) grown by directional epitaxial solidification”, *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 1, pp. 101–108, 2007.
- [30] Dwight S. SEFEROS, Scott A. TRAMMELL, Guillermo C. BAZAN, and James G. KUSHMERICK, “Probing pi-coupling in molecular junctions”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 102, pp. 8821–8825, 2005.
- [31] Alain ROCHEFORT, Richard MARTEL, and Phaeton AVOURIS, “Electrical switching in pi-resonant 1d intermolecular channels”, *Nano Letters*, vol. 2, pp. 877–880, 2002.
- [32] P. HOHENBERG and W. KOHN, “Inhomogeneous electron gas”, *Physical Review*, vol. 136, no. 3B, pp. 864–871, 1964.
- [33] Mel LEVY, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-

- representability problem”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, pp. 6062–6065, 1979.
- [34] Elliott H. LIEB, “Density functionals for coulomb systems”, *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 24, no. 3, pp. 243–277, 1983.
  - [35] W. KOHN and L. J. SHAM, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”, *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, pp. 1133–1138, 1965.
  - [36] Richard M. MARTIN, *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 1st ed. edition, 2004.
  - [37] D. M. CEPERLEY and B. J. ALDER, “Ground state of the electron gas by a stochastic method”, *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980.
  - [38] J. P. PERDEW and Alex ZUNGER, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”, *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981.
  - [39] A. D. BECKE, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior”, *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep 1988.
  - [40] John P. PERDEW and Yue WANG, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”, *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13244–13249, Jun 1992.
  - [41] John P. PERDEW, Kieron BURKE, and Matthias ERNZERHOF, “Generalized gradient approximation made simple”, *Physical Review Letters*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct 1996.
  - [42] D. R. HAMMAN, M. SCHLÜTER, and C. CHIANG, “Norm-conserving pseudopotentials”, *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, 1979.



- [43] N. TROULLIER and José Luís MARTINS, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations”, *Physical Review B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2006, 1991.
- [44] Ira N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 5th ed. edition, 2000.
- [45] John A. POPLE, Peter M. W. GILL, and Benny G. JOHNSON, “Kohn-sham density-functional theory within a finite basis set”, *Chemical Physics Letters*, vol. 199, no. 6, pp. 557–560, 1992.
- [46] R. FOURNIER, J. ANDZELM, and D. R. SALAHUB, “Analytical gradient of the linear combination of gaussian-type orbitals - local spin density energy”, *The Journal of chemical physics*, vol. 90, no. 11, pp. 6371–6377, 1989.
- [47] Mokhtar S. BAZARAA, Hanif D. SHERALI, and C. M. SHETTY, *Nonlinear Programming : Theory and Algorithms*, Wiley, Hoboken, NJ, 3th ed. edition, 2006.
- [48] X. GONZE, J. M. BEUKEN, R. CARACAS, F. DETRAUX, M. FUCHS, G.-M. RIGNANESE, L. SINDIC, M. VERSTRAETE, G. ZERAH, F. JOLLET, M. TORRENT, A. ROY, M. MIKAMI, Ph. GHOSEZ, J.-Y. RATY, and D.C. ALLAN, “First-principles computation of material properties : the abinit software project”, *Computational Materials Science*, vol. 25, no. 3, pp. 478–492, 2002.
- [49] Jose M. SOLER, Emilio ARTACHO, Julian D. GALE, Alberto GARCIA, Javier JUNQUERA, Pablo ORDEJON, and Daniel SANCHEZ-PORTAL, “The siesta method for *ab initio* order-n materials simulation”, *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2745, 2002.
- [50] E. ARTACHO, D. SANCHEZ-PORTAL, P. ORDEJON, A. GARCIA, and J. M. SOLER, “Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems”, *Physica Status Solidi (b)*, vol. 215, no. 1, pp. 809–817, 1999.

- [51] Hendrik J. MONKHORST and James D. PACK, “Special points for brillouin-zone integrations”, *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, 1976.
- [52] U. SALZNER, P. PICKUP, R. POIRIER, and J. LAGOWSKI, “Accurate method for obtaining band gaps in conducting polymers using a dft/hybrid approach”, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 15, pp. 2572–2578, 1998.
- [53] T.-C. CHUNG, J. H. KAUFMAN, A. J. HEEGER, and F. WUDL, “Charge storage in doped poly(thiophene) : Optical and electrochemical studies”, *Physical Review B*, vol. 30, no. 2, pp. 702–710, 1984.
- [54] Roald HOFFMANN, Christoph JANIÁK, and Christian KOLLMAR, “A chemical approach to the orbitals of organic polymers”, *Macromolecules*, vol. 24, no. 13, pp. 3725–3746, 1991.
- [55] Chong-yang LIU and Allen J. BARD, “Pressure-induced insulator-conductor transition in a photoconducting organic liquid-crystal film”, *Nature*, vol. 418, pp. 162–164, 2002.
- [56] J.W. VAN DER HORST, P. A. BOBBERT, P. H. L. DE JONG, M. A. J. MICHELS, G. BROCKS, and P. J. KELLY, “Ab initio prediction of the electronic and optical excitations in polythiophene : Isolated chains versus bulk polymer”, *Physical Review B*, vol. 61, pp. 1581715826, 2000.
- [57] K. HUMMER, P. PUSCHNIG, and C. AMBROSCH-DRAXL, “Lowest optical excitations in molecular crystals : Bound excitons versus free electronhole pairs in anthracene”, *Physical Review Letter*, vol. 92, pp. 147402, 2004.
- [58] Y. KANAI and J. C. GROSSMAN, “Insights on interfacial charge transfer across p3ht/fullerene photovoltaic heterojunction from ab initio calculations”, *Nano Letters*, vol. 7, pp. 19671972, 2007.